

Moderní plazmo-chemické postupy pro konzervování-restaurování předmětů kulturního dědictví

Miloš Klíma, Eva Kedroňová, Tomáš Svoboda

Tento specifický oddíl praktických cvičení pro studenty oboru Chemie konzervování-restaurování obsahuje dvě úlohy:

- 1. Studium vlivu fyzikálně-chemických účinků plazmochemické modifikace povrchu materiálů před finálními povrchovými úpravami.**
- 2. Studium fyzikálně-chemických a užitných vlastností ultrahydrofobních povrchových úprav vytvářených plazmovými tryskami.**

Cílem obou úloh je seznámit studenta s problematikou plazmo-chemické modifikace povrchu různých materiálů pomocí ručního plazmového zdroje - tzv. plazmové tužky a multitrysky - vedoucí ke změně povrchové energie materiálu předmětu.

V případě úlohy č. 1 je studováno zvýšení povrchové energie materiálu (zvýšení smáčivosti povrchu) za současného vytvoření vyšší koncentrace volných vazeb na povrchu tohoto materiálu dle požadavku na následnou optimální finální úpravu předmětu jak z hlediska adheze, tak i dalších požadavků na lakování nebo lepení organických i anorganických materiálů, s kterými se student setkává v muzeích nebo i v běžné každodenní praxi.

V případě úlohy č. 2 je plazmo-chemická modifikace povrchu předmětů naopak vedena ke snížení povrchové energie materiálu (zvýšení hydrofobicity povrchu) nanesením tenké povrch modifikující vrstvy, která může výraznou měrou zlepšit ochranné konzervační účinky běžných metod používaných v muzeích.

Student při řešení obou úloh se současně naučí, kromě práce s plazmovým zdrojem, používat novou diagnostickou metodu měření povrchové energie na zařízení tzv. SeeSystem (obraz kapky, změření kontaktního úhlu, výpočet povrchové energie).

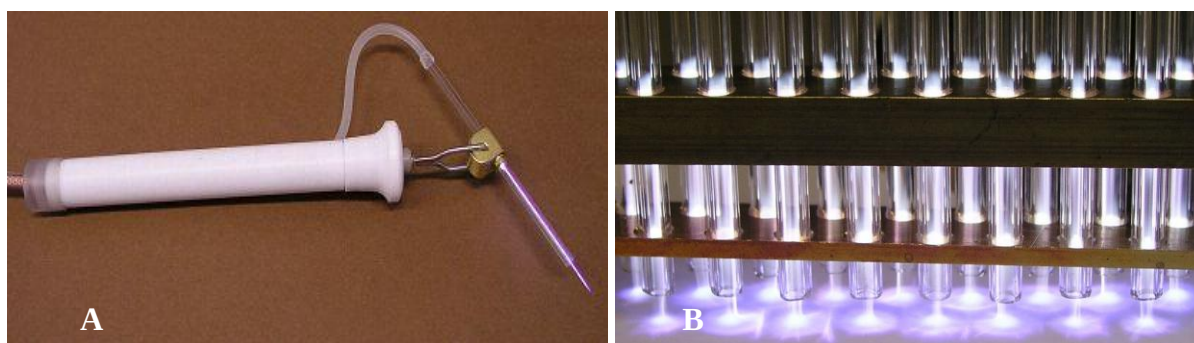
Teoretická část:

1. Úvod do problematiky plazmo-chemické modifikace povrchu materiálů:

Použití plazmových technologií v průmyslu k povrchovým úpravám je známo již po mnoho desítek let – např. mikroelektronika (nízkotlaké plazma), strojírenství (svařování obloukem, plazmové žárové nástřiky apod.) aj. Taktéž v oblasti konzervování-restaurování předmětů kulturního dědictví je plazma aplikováno již několik desítek let – jedná se převážně o použití nízkotlakého plazmatu (např. redukce korozních sloučenin u kovových artefaktů v nízkotlakém vodíkovém plazmatu, čištění organických materiálů, dezinfekce plísní aj.). V současnosti se však do průmyslu začínají rozšiřovat zcela nové plazmové technologie a postupy, které využívají převážně různých typů plazmových zdrojů za atmosférického tlaku, které jsou mnohem operativnější i lacinější, než nízkotlaké technologie. Tyto nové plazmové technologie se obvykle používají pro modifikace povrchů v řádu nano- rozměrů, které poté významnou měrou mění vlastnosti a kvalitu následných standardních technologií povrchových úprav nebo vytváří různé nové užitné vlastnosti povrchu. V průmyslu se zatím nejvíce rozšířily technologie zaměřené na zvýšení smáčivosti povrchu materiálů před různými dalšími technologickými kroky jako např. povlakování, potiskování, barvení aj. Tyto nové

technologie mají využití např. v obalovém průmyslu (potisk folií), textilním a automobilovém průmyslu apod. Pro použití v oblasti konzervování-restaurování se tyto technologie začaly zkoumat v rámci výzkumu a výuky na Masarykově univerzitě a to za využití lokálního ručního plazmového zdroje – tzv. plazmové tužky (dle patentů US 6,525,481, resp. EP 1077021 [1] a EP 07466017 [2])

Plazmová tužka využívá nového způsobu generace vysokotlakého elektrického vysokofrekvenčního výboje uvnitř dutiny elektrody - tzv. vysokotlaké duté katody v proudícím režimu. Ve zjednodušení lze hovořit o vybuzení elektrického výboje uvnitř dutiny elektrody a na jejím ústí, kterou protéká pracovní médium, jež se v tomto výboji aktivuje. Vzniklé plazma tryská z dutiny a z ústí plazmové trysky do vnějšího prostředí, kde si zachovává výrazně neizotermický charakter ($T_n \approx 350-1600$ K, $T_e \approx 5000-8000$ K). Proudící plazma vytváří ve vnějším prostředí směrovatelný reakční kanál, v kterém se dále aktivují různé chemické látky a současně jím dochází k úpravě objektů ve vnějším prostředí. Pracovním médiem protékaným plazmovou tryskou je argon, popř. argon ve směsi s jinými sloučeninami. Vnější pracovním prostředím může být plyn nebo kapalina. Vhodná konstrukce plazmové trysky do tvaru a velikosti tužky umožňuje snadnou a jemnou manipulaci zařízením v rukou a tím přesně nasměrovat působení proudícího plazmatu. Různé konstrukce duté elektrody umožňují specializované aplikace podle charakteru upravovaných materiálů. Seskupením jednotlivých plazmových trysek do řady, víceřadých nebo maticových systémů vzniká multitryskový plazmový systém vhodný pro plošné úpravy.



Obr. 1 Plazmové trysky poskytující nízkoteplotní neizotermický výboj za atmosférického tlaku.: A) plazmová tužka, B) multitryskový dvouřadý systém.

Plazmový multitryskový systém (např. o šířce cca 10 cm s dvaceti tryskami dle obr.1A) využívá ke generování plazmatu stejný princip jako plazmová tužka. Jako základ trysek se používají dielektrické kapiláry z křemenného skla, kterými protéká argon včetně případných příměsí (např. O_2 , N_2 , H_2O apod. nebo prekurzory jako např. siloxany, silazany aj. sloučeniny). Dielektrické kapiláry obemkává multi-elektrodivý systém, který je připojen přes impedanční přizpůsobovací člen k vysokofrekvenčnímu generátoru (13,56 MHz, 0-1000W). Výboj je iniciován předionizací prostředí v dielektrických kapilárách trysek pomocí vysokonapětového Teslova transformátoru ve tvaru pistole. Vzniklé plazma tryská z dutin a z ústí jednotlivých plazmových trysek do vnějšího prostředí, kde působí na opracovávané předměty. Výboje z jednotlivých plazmových trysek jsou po celou délku svých plazmových kanálů aktivně generovány, což je dáno vysokofrekvenčním charakterem výboje a geometrií elektrod.

Absorbovaný výkon v plazmovém kanálu se může pohybovat u jednotryskového systému v rozmezí 10^2 - 10^5 W/cm³, u multitryskového systému řádově v rozmezí 10^2 - 10^3 W/cm³ dle zvolených pracovních podmínek. Koncentrace volných elektronů v plazmovém kanálu ve vnějším prostředí (tj. té části plazmatu, která působí na předměty) dosahuje hodnot 10^{14} - 10^{15} částic/cm³. Tepelné účinky na povrch materiálů se mohou pohybovat v rozmezí cca 30-1600 °C při zachování výrazně neizotermického charakteru výboje (energetické částice o teplotě až 5-8 tis. K). Díky těmto vlastnostem může jak plazmová tužka, tak i plazmový multitryskový systém poskytovat vysoce reakční směs s vysokou účinností pro chemickou i fyzikální modifikaci povrchu materiálů.

Na povrchu opracovávaných materiálů dochází k plazmo-chemickým reakcím (přenos energie srážkovými procesy z plazmatu na povrch materiálu - iontový bombard, rekombinace elektronů a iontů aj., chemické reakce za vytváření volných radikálů na povrchu materiálu apod.). Vzhledem k tomu, že plazmové trysky používají jako základní pracovní plyn inertní argon, lze relativně snadno zabránit přístupu vzduchu k povrchu materiálu, a vytvořit tak řízeným způsobem vhodnou reakční atmosféru v těsné blízkosti opracovávaného povrchu.

Popis plazmo-chemické aparatury:

Zařízení pro plazmo-chemickou modifikaci povrchů se skládá z několika celků (obr. 2):

- plazmového zdroje (vysokofrekvenční generátor, LC přizpůsobovací člen, plazmové trysky, vysokonapěťový Teslův transformátor ve tvaru pistole)
- rozvodu argonu a příměsí/prekurzorů (tlakové plyny, průtokoměry, hadičky, nádoby s prekurzory)
- dopravníku pro definovaný posuv vzorů.



Obr. 2 Foto plazmo-chemického zařízení s dopravníkem.

Úvod do problematiky měření povrchové energie:

Nastavením podmínek pro opracování předmětu plazmatem je možné buď zvýšit, anebo snížit smáčivost daného povrchu materiálu. Pochopení změn vytvořených na povrchu během opracování plazmatem vyžaduje použití analytických technik, které výstižně charakterizují vlastnosti povrchu před a po úpravě. Nejvýznamnějším charakteristickým faktorem, ovlivňujícím mezifázové interakce jako je adsorpce, smáčení a adheze, je volná povrchová energie.

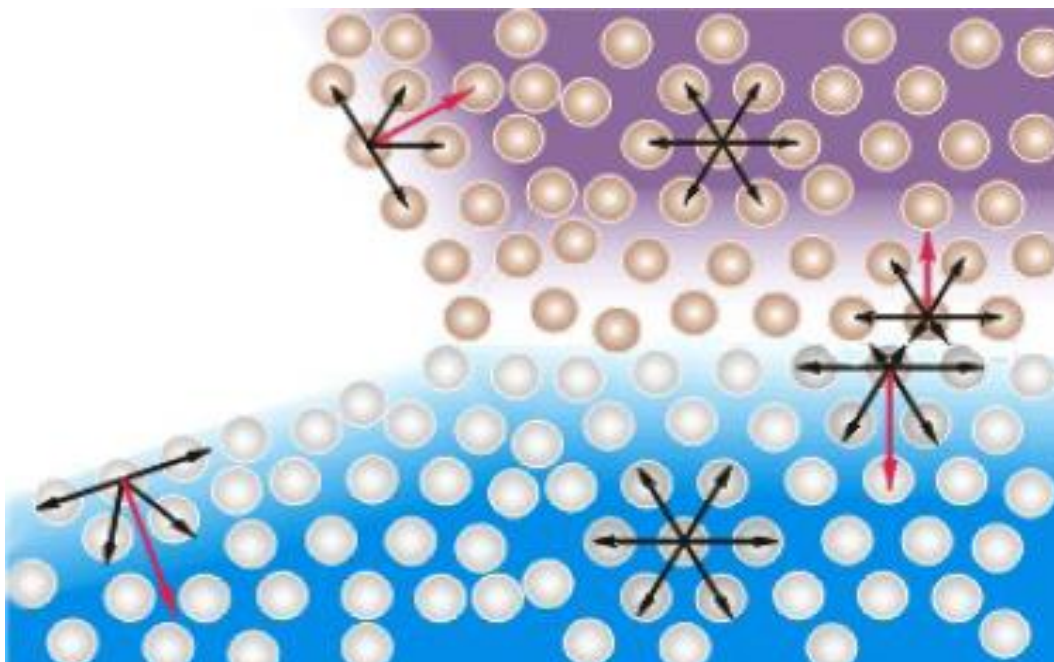
2.1. Povrchová energie a povrchové napětí

2.1.1. Stručný úvod do teorie smáčení [3-6]

Povrchové napětí je významnou vlastností všech kapalin, která bezprostředně souvisí s přitažlivými silami. Vzájemné silové působení v objemu kapaliny je kompenzováno pomocí okolních částic. Na povrchu kapaliny jsou však částice přitahovány jen z vnitřní strany kapaliny. Běžně může být pozorováno, že se kapalina chová, jakoby její povrch tvořila tenká pružná blána. Tato skutečnost může být vysvětlena právě na základě přitažlivých sil. Molekuly v kapalině na sebe vzájemně působí jen na vzdálenost řádově 10^{-9}m , čemuž odpovídá poloměr sféry molekulového působení. Koule tohoto poloměru zahrnuje všechny částice, na které ještě působí molekula, z jejíhož středu je koule opsaná a vliv na částice vně je zcela zanedbatelný. Molekuly, jejichž vzdálenost od povrchu kapaliny je menší, než je poloměr sféry molekulového působení, pak označujeme za povrchovou vrstvu dané kapaliny. Povrch kapaliny tvoří fázové rozhraní mezi kapalinou a plynem, kapalinou a pevnou látkou, nebo dvěma nemísitelnými kapalinami. Důsledkem přítomnosti povrchové vrstvy kapalin je jejich snaha zaujmout při daném objemu co nejmenší povrch, tedy kulovitý tvar.

S povrchovým napětím úzce souvisí termín povrchová energie. Jedná se o důsledek chybějících přitažlivých sil u povrchových molekul a tím zvýšení energie soustavy. V případě povrchů kapalin jsou tyto termíny často zaměňovány. Termín povrchové napětí vznikl z historické představy, že kapaliny mají na povrchu kůži, která může vyvinout sílu na jednotku plochy. Rozdíl ve vyjádření těchto veličin je v jednotkách. Jednotka Jm^{-2} je používána u povrchové energie a jednotka Nm^{-1} je používána u povrchového napětí. Tyto jednotky jsou však rozměrově ekvivalentní.

Jak již bylo řečeno výše, na každou molekulu uvnitř kapaliny působí okolní molekuly přitažlivými silami krátkého dosahu, jejichž výslednice je pro každou molekulu totožná, tedy nulová (obr. 3).



Obr. 3 Síly působící na jednotlivé molekuly v třífázovém rozhraní.

Jestliže ale máme molekulu kapaliny přímo ve vrchní vrstvě hladiny, výslednice sil působících na molekulu je nenulová a působí kolmo na hladinu směrem dovnitř kapaliny. Dojde tedy k vytvoření povrchového napětí - γ , které vzniká jako důsledek působení výslednic sil, snažících se o zmenšení velikosti povrchu kapaliny a tedy i o minimalizaci jeho energie. Obecně bychom mohli říct, že je to reverzibilní práce vykonaná při vytvoření nové jednotky plochy povrchu.

$$W = \gamma \Delta A$$

Zde je ΔA nově vzniklá jednotka plochy a γ můžeme považovat buď za jednotku Jm^{-2} (povrchová volná energie), nebo Nm^{-1} (povrchové napětí). Jak již bylo řečeno, obě jednotky jsou rozměrově rovnocenné.

Helmholtzovu volnou energii určujeme ze vztahu:

$$F = U - TS$$

U - vnitřní energie

T - termodynamická teplota

S - entropie

Její diferenciální tvar má podobu:

$$dF = -SdT - pdV$$

Celková Helmholtzova volná energie F_{tot} systému:

$$F_{\text{tot}} = NF_{\text{a}} + AF_{\text{surf}}.$$

F_a - Helmholtzova volná energie vztažená na jeden atom

N - počet atomů v objemu materiálu

F_{surf} - Helmholtzova volná energie na jednotku plochy povrchu

$$dF_{\text{tot}} = -SdT - PdV + \mu dN + F_{\text{surf}}dA \rightarrow$$

$$\rightarrow dF_{\text{tot}} (\text{konstantní } T, V \text{ a } N) = F_{\text{surf}}dA$$

S - entropie

P - tlak

μ - chemický potenciál

Odkud dostáváme:

$$\gamma = \left(\frac{\partial F_{\text{tot}}}{\partial A} \right)_{T, V, N}$$

Z toho vyplývá, že:

$$\gamma = F_{\text{surf}}$$

Povrchové napětí se rovná Helmholtzově volné energii pro povrch, což je souhrnně nazýváno volnou povrchovou energií.

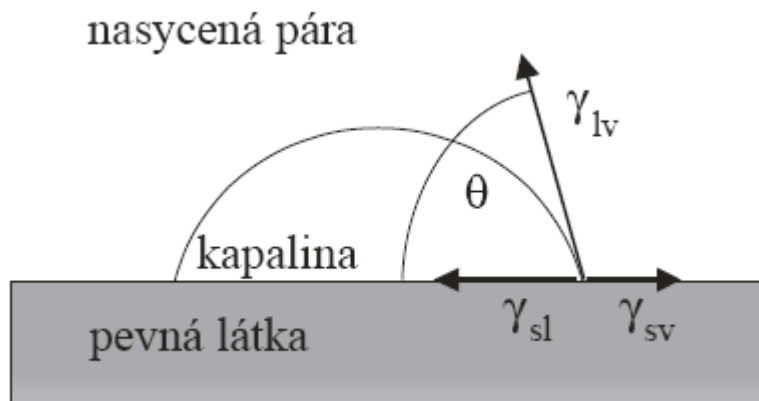
Většina kapalin ve velmi malých objemech, zaujímá na povrchu různých materiálů sférický tvar. Tvar sedící kapky. Jestliže se na sedící kapku podíváme přesně z jejího profilu, či v myšleném průřezu v jejím vrcholu, uvidíme, že lze docela dobře změřit oba úhly, jež svírá rovina povrchu, na němž kapka spočívá, s tečnou na profilu (průřezu) sféroidu v místě protínajícím tuto plochu, tj. v místě styku tří fází – fáze pevné (povrch), kapalné (kapka) a plynné (okolní atmosféra) – viz obr. 4. Tohoto významného faktu si již v roce 1805 všiml Young a odvodil z něj první vztah pro výpočet povrchové energie:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta$$

γ_{sv} - volná mezifázová energie pevná látka-pára

γ_{sl} - volná mezifázová energie pevná látka-kapalina

γ_{lv} - mezifázové napětí kapalina-pára.



Obr. 4 Rozložení mezifázových energií v místě styku tří fází.

Pokud je kontaktní úhel roven 0° , kapalina se zcela rozprostírá po povrchu pevného materiálu. Jestliže je kontaktní úhel roven 180° , povrch je zcela nesmáčivý. Smáčivostí můžeme charakterizovat vlastnost povrchu, na kterém zaujímá sedící kapka úhel menší, než 90° . Pokud tekutinou je voda hovoříme o hydrofilitě. Nesmáčivost vzniká, když je kontaktní úhel vyšší než 90° . Pokud tekutinou je voda hovoříme v tomto případě o hydrofobicitě. Pokud kontaktní úhel je v případě vody v rozmezí 120° - 150° , hovoříme o povrchu superhydrofobním a pokud je kontaktní úhel v rozmezí 150° - 180° , hovoříme o povrchu ultrahydrofobním.

Hydrofilní povrchy jsou povrchy s vysokou povrchovou energií, hydrofobní povrchy mají nízkou povrchovou energii. Povrchy mající vysokou energii jsou zejména kovy, jejich oxidy, nebo keramické povrchy, které jsou kapalinami výrazně smáčitelné. Úplnou smáčivost ($\theta = 0^\circ$) získáme jen v případě zcela čistých, vysoce hladkých, neboli plochých povrchů v kontaktu s čistými kapalinami v inertní atmosféře bez jakékoliv kontaminace. I krátký kontakt s atmosférou o relativní vlhkosti vyšší třeba jen o 1%, podstatně mění vlastnosti povrchů materiálů s vysokou povrchovou energií.

Youngův model však počítá jen s dokonale hladkým, rovným, homogenním povrchem za absence jakýchkoliv reakcí pevné látky a kapaliny a bez přítomnosti adsorbovaných plynů. Všechny tyto jevy se ale obvykle projevují na reálném povrchu předmětů jako hystereze kontaktního úhlu kapky, jež závisí na všech předchozích vstupních stavech a podmínkách na povrchu. Kontaktní úhel se rozděluje na postupující a ustupující a je dán druhy mezimolekulárních, van der Waalsovských sil:

- náhodné dipól-dipólové interakce (Keesomovy)
- náhodné dipól-indukovaný dipól interakce (Debyeovy).
- nestabilní dipól-indukovaný dipól interakce (Londonovy)

Podle Keesoma se dvě molekuly s permanentními dipóly přitahují, protože se chtějí dostat do energeticky nejvýhodnějšího stavu.

$$V_{ij}^{\text{Keesom}} = -\frac{2\mu_i^2\mu_j^2}{3\pi\epsilon_0^2kTr^6} = -\frac{C_{ij}^p}{r^6},$$

V - potenciální energie

μ_i, μ_j - dipólové momenty

ϵ_0 - dielektrická permitivita

k - Boltzmanova konstanta

T - absolutní teplota

r - vzdálenost mezi dvěma interagujícími molekulami.

Dle Debye indukuje molekula s permanentním dipólem další dipól v blízké neutrální molekule.

$$V_{ii}^{\text{Debye}} = \frac{\alpha_i \mu_i^2}{4\pi\epsilon_0 r^6} = -\frac{C_i^I}{r^6}$$

$$V_{ij}^{\text{Debye}} = -\frac{\alpha_i \mu_j^2 + \alpha_j \mu_i^2}{4\pi\epsilon_0 r^6} = -\frac{C_{ij}^I}{r^6}$$

α - polarizovatelnost

V_{ii} - vzorec pro působení mezi molekulami stejných typů

V_{ij} - vzorec pro interakci mezi rozdílnými molekulami

Londonem popsané náhodné fluktuace jsou disperzní interakcí polarizovatelné molekuly, jež dosáhne stavu dočasného dipólu a indukuje dipól v další blízké molekule.

Tato interakce hraje ze všech tří zmíněných sil nejvýznamnější roli v procesech adheze a fyzikální adsorpce v makroskopických systémech.

$$V_{ij}^{\text{London}} = -\frac{3\alpha_i \alpha_j}{2} \frac{I_i I_j}{4\pi\epsilon_0 r^6 (I_i + I_j)} = -\frac{C_{ij}^L}{r^6},$$

$$V_{ii}^{\text{London}} = -\frac{3\alpha^2 h \nu}{4\pi\epsilon_0 r^6} = -\frac{C_i^L}{r^6}$$

V_{ii} - vzorec pro působení mezi molekulami stejných typů

V_{ij} - vzorec pro interakci mezi rozdílnými molekulami

h - Planckova konstanta

ν - frekvence kolísání

C - Londonova konstanta

I - ionizační energie = $h\nu$

Celkovou van der Waalovu energii tak tvoří součet těchto tří energií.

$$V^{\text{vdW}} = -\frac{C^{\text{vdW}}}{r^6} = -\left(\frac{C^P + C^I + C^L}{r^6}\right)$$

2.1.2 Použité postupy a modely [3,5,6]

Zismanova teorie kritického úhlu

Zisman si všiml, že závislost $\cos \theta$ úhlu sedící kapky na povrchové energii γ kapalin je lineární a tudíž nám určuje konečné napětí kapaliny pro jednu konkrétní pevnou látku. Jestliže nám tedy na Zismanově grafu jedna z kapalin výrazně vybočuje z extrapolované křivky, kde $\cos \theta \rightarrow 0$, můžeme z toho tedy usoudit, že je nevhodná pro další měření tohoto materiálu. Kapalina může například chemicky reagovat s povrchem, a proto ji vyřadíme z dat potřebných k výpočtu povrchové energie.

OWRK teorie

Owens a Wendt navrhli rozdělení povrchové energie do dvou složek. Na disperzní silovou složku γ^d a složku vodíkové vazby γ^p . OWRK výpočet je další z aproximativních metod založených na měření kontaktního úhlu. Kontaktní úhel se měří se dvěma kapalinami, z nichž jedna musí být nepolární. Tato metoda je citlivá na výběr testovacích kapalin. Nepolární kapalina musí mít vyšší povrchové napětí, než testovaný materiál.

$$\cos \theta_i = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_i^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_i^p} \right)$$

Acidobazická teorie

Acidobazické interakce se vyskytují, když jsou zásada (elektron - donor nebo proton akceptor) a kyselina (elektron akceptor nebo proton donor) použity společně.

Je to metoda umožňující stanovení elektron-akceptorové a elektron-donorové složky volné povrchové energie. Celkovou volnou povrchovou energii poté tvoří součet disperzní (LW) a acidobazické (AB) složky.

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$$

LW - celková disperzní Lifshitz-Van der Wallsova interakce

AB - acidobazická neboli elektron-akceptor / elektron-donorová interakce

Potom dle Young-Duprého rovnice:

$$\cos \theta_i = 2 \left(\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+} \right)$$

i - kapalný materiál

j - pevný materiál

Polární složka má podobu:

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-}$$

Pro tuto metodu je třeba použít tří rozdílných kapalin, z nichž dvě musí být polární.

Wenzelova a Cassieho hypotéza

Dalším důležitým faktorem, který ovlivňuje velikost kontaktního úhlu je nerovnost povrchu. Základní studie o vlivu drsnosti reálného povrchu na kontaktní úhly pochází od Wenzela a Cassieho. Teoretické přístupy těchto autorů poskytují rozdílné vztahy pro zdánlivé kontaktní úhly, založené na rozdílných charakteristikách povrchové drsnosti. Od výše zmíněných autorů pochází dvě základní hypotézy pro popsání efektu nerovností na smáčení povrchu.

Wenzelova teorie

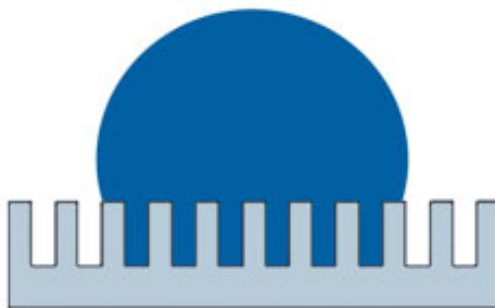
Základem Wenzelovy teorie je předpoklad, že testovací kapalina na daném povrchu zcela zaplňuje všechny prohlubně a povrchové nerovnosti, neboli drsnost podkladu zvětšuje plochu dané pevné látky. Zdánlivý kontaktní úhel θ^* je vyjádřen podle rovnice:

$$\cos \theta^* = \rho \cos \theta$$

kde ρ je parametr nerovnosti povrchu, který udává poměr mezi ideální povrchovou oblastí a zvětšenou povrchovou oblastí vzhledem k nerovnostem. Parametr nerovnosti povrchu je vyjádřen jako:

$$\rho = \left(\frac{L}{l} \right)^{D-2}$$

kde D je fraktální rozměr povrchu mezi horními L a spodními l hranicemi rozsahu. Z výše uvedeného vztahu vyplývá, že nerovnost povrchu zesiluje jak jeho hydrofobní tak i hydrofilní vlastnosti.



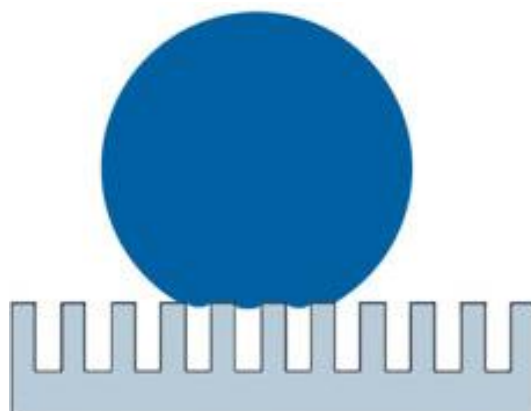
Obr. 5 Wenzelova teorie.

Cassieho teorie

Základem Cassieho teorie je předpoklad, že pod testovací kapalinou jsou v prohlubních uvězněny vzduchové kapsy a tím vzniká kompozitní povrch. Povrch pod kapkou kapaliny je tvořen částečně vzduchem a částečně pevným materiálem. Tento model umožňuje zohlednění chemické heterogenity povrchu. Zdánlivý kontaktní úhel je pak vyjádřen podle rovnice:

$$\cos \theta^* = -1 + \Phi_s (\cos \theta + 1)$$

kde Φ_s je pevný zlomek povrchu. Z výše uvedeného vyplývá, že v případě, kdy je kontaktní úhel na hladkém povrchu nižší než 90° , i v případě kdy je vyšší než 90° vždy vzroste. Cassieho teorii lze aplikovat jen na hydrofobní materiály.



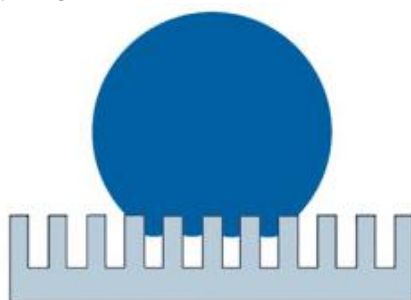
Obr. 6 Cassieho teorie.

Přechod mezi Cassieho a Wenzelovým stavem

V případě, že pro povrch o stejné hrubosti je využit výpočet kontaktního úhlu na základě jak Wenzelovy, tak Cassieho teorie, mohou být získány dvě různé vypočtené hodnoty. Na základě pokusů bylo dokázáno, že pokud je na kapku testovací kapaliny vyvinut tlak, je možný přechod z jednoho modelu do druhého. Kromě dvou základních stavů tedy existuje i stav přechodový. V něm kapalina postupně zaplňuje nerovnosti povrchu a to vede ke snižování kontaktního úhlu. Pro přechodový stav mezi Cassieho a Wenzelovým modelem platí rovnice:

$$\cos\theta_{T1} = (f_s - 1)(r - f_s)$$

kde θ_{T1} nabývá hodnot mezi θ_w a θ_C .



Obr. 7 Přechod z Cassieho modelu na Wenzelův

2.2. Ultrahydrofobicita [6-9]

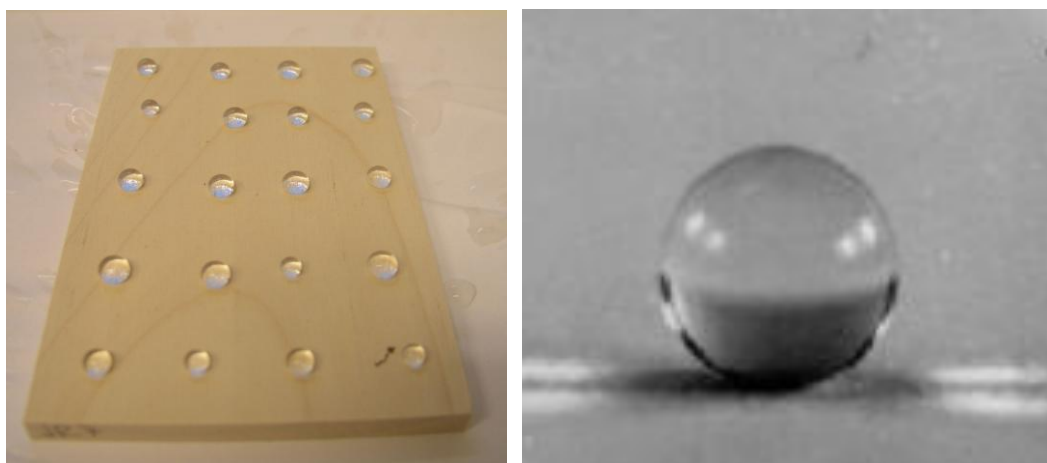
Za ultrahydrofobní lze označit všechny povrchy s hodnotou kontaktního úhlu větší, než 150° . Při této hodnotě kontaktního úhlu se na hladkém rovném povrchu přestává zachytávat kapka vody. Jakákoliv částice má po dopadu na ultrahydrofobní povrch jen malou kontaktní plochu a v důsledku toho malou soudržnost s povrchem. Díky velkému povrchovému napětí se kapky vody snaží dosáhnout minimálního povrchu a zaujmout kulovitý tvar. Pokud kapka tekoucí po ultrahydrofobním povrchu přijde do kontaktu s nečistotou, unáší ji pryč, protože soudržnost mezi kapkou a nečistotou je větší, než mezi nečistotou a povrchem. Když teče voda po povrchu bez této vlastnosti, špína zůstává na povrchu. Tomuto efektu se říká samočisticí efekt a je založen především na vysokém povrchovém napětí vody a neplatí tedy například pro organická rozpouštědla.

Ultrahydrofobicita je speciální efekt na rozhraní tří fází a je znám také jako efekt lotosového listu. Lotos je znám jako symbol čistoty a to díky speciální struktuře na povrchu listů. Jedná se o nejznámější ultrahydrofobní povrch na světě a dosahuje kontaktního úhlu 160° .

Na základě mikrostruktury a nanostruktury vykazuje superhydrofobní a ultrahydrofobní vlastnosti povrchu více než 200 druhů hmyzu a rostlin, jako například již zmíněný lotos. Samočisticí efekt v přírodě byl poprvé popsán již před více než dvěma tisíci lety, avšak podstatu jeho mechanismu objevil až díky elektronovému mikroskopu v sedmdesátých letech německý botanik Wilhelm Barthlott, který díky tomu získal řadu ocenění a od té doby se výzkum této oblasti dynamicky vyvíjel.

V devadesátých letech se objevila snaha vytvářet umělé ultrahydrofobní povrchy především pomocí mechanického zdrsňování hydrofobních povrchů obráběním a leptáním. V dnešní době jsou ultrahydrofobní vrstvy připravovány především depozicí sloučenin na bázi fluoru, křemíku nebo oxidu titaničitého, případně i polypropylenu. Jedná se především o fluorované sloučeniny a různé siloxany s alkylovými řetězci. Pro depozici sloučenin na povrch je s výhodami využíváno plazmatu.

Ultrahydrofobního chování se docíluje především speciální strukturou povrchu sloučenin, změnou povrchové energie, zvýšením hrubosti povrchu, polarizací vazeb na povrchu, nebo přímo změnou těchto vazeb. První výrobek na trhu s hydrofobními vlastnostmi byl fasádní nátěr Lotusan[®], se kterým je v současné době ošetřeno více než milion budov na světě. Dále jsou vyvíjeny různé textilie s hydrofobními vlastnostmi, ochranné, antikorozní a samočisticí povlaky a nátěry.



Obr. 8 Ultrahydrofobní povrch dřeva (modifikace plazmovou tryskou) a detail kapky získaný na přístroji pro vyhodnocení povrchové energie SeeSystem.

2.3. SeeSystem [3,5,6]

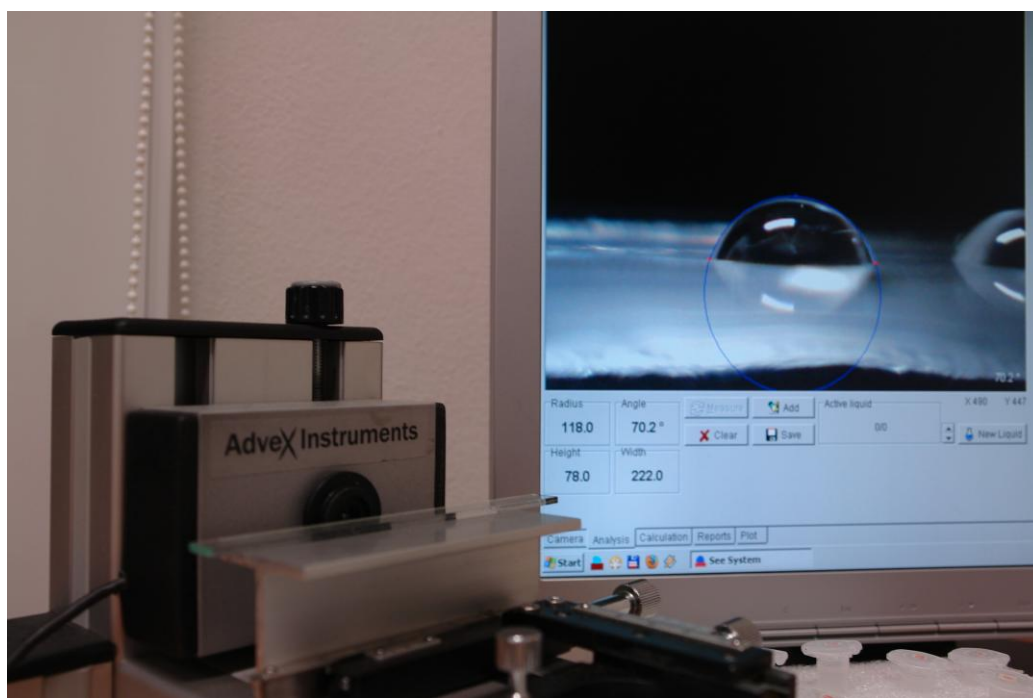
2.3.1. Popis zařízení

SeeSystem je označení pro přístroj a software, který byl vyvinut na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity. Jeho název je složený ze zkratky pro anglický výraz *Surface Energy Evaluation System*, tedy *Systém vyhodnocení povrchové energie*.

Jedná se o sofistikované zařízení, pomocí kterého je možné rychle a jednoduše měřit hodnoty kontaktních úhlů pro různé povrchy i pro různé testovací kapaliny a vypočítat hodnoty povrchové energie. Zároveň eliminuje ruční způsob měření a tím i subjektivní experimentální chybu.

SeeSystem se skládá ze dvou součástí – z nastavitelného podstavce s posuvným stolcem pro souřadnicový X Y pohyb a ze CCD kamery s rozlišením 1.3MPix snímající profil stolku i s umístěnými vzorky a kapkami. Kameru je také možné posouvat výškově vzhledem ke stolku. Kamera je USB portem připojena k počítači, na kterém je nainstalován software k vyhodnocení dat z nasnímaných a uložených digitálních snímků kapek (obr. 9).

SeeSystem umožňuje okamžité slícování profilu kapky kapaliny na vzorku a výpočet kontaktního úhlu na základě jednoduché interpolace výšky a šířky oblouku opisujícího tvar dané kapky. Je zjišťován úhel svíraný mezi podkladem kapky a tangentou oblouku v místě, kde se s tímto podkladem protíná.



Obr. 9 Měřicí stolek s CCD kamerou a softwarem SEE 6.0.

Dále je k měření povrchové energie zapotřebí mikropipeta s malým objemovým rozsahem – min. 1.0 μl a sada měřících kapalin s definovanými vlastnostmi. Rozhodující kritéria pro výběr kapalin jsou tato:

1. Kapaliny musí být chemicky stabilní a nesmí nijak reagovat s měřeným povrchem.
2. Měli by mít vysokou čistotu, tudíž nesmí obsahovat žádné jiné nechtěné příměsi, látky a nečistoty.
3. Je zapotřebí kombinovat kapaliny jak polární, tak i nepolární, neboť obě vlastnosti jsou nutné k naměření všech komponent volné povrchové energie.
4. Kapaliny musí mít přesně definovanou povrchovou energii.
5. Povrchová energie kapalin musí být vyšší, než energie testovaného materiálu.
6. Nesmějí být těkavé – nesmí se vypařovat příliš rychle a měnit tak výrazně svůj objem v čase.
7. Netoxické – nesmí nijak závažně ohrožovat zdraví operátora.

Tab. 1 Srovnání hodnot povrchových napětí různých kapalin.

TESTOVACÍ KAPALINA	γ^{TOT} [mJm ⁻²]	γ^{LW} [mJ/m ²]	γ^{AB} [mJ/m ²]	γ^+ [mJ/m ²]	γ^- [mJ/m ²]
Voda	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5
Glycerol	64.0	34.0	30.0	3.92	57.4
Formamid	58.0	39.0	19.0	2.28	39.6
Etylenglykol	48.0	29.0	19.0	1.92	47.0
Metylenjodid	50.8	50.8	0	0	0
α -Bromnaftalen	44.4	43.4	≈ 0	0	0
Chloroform	27.15	27.15	0	3.8	0
Etanol	22.4	18.8	≈ 2.6	≈ 0.019	≈ 68
Metanol	22.5	18.2	4.3	≈ 0.06	≈ 77
Toluen	28.5	28.5	0	0	2.3
Benzen	28.9	27.1	≈ 0	0	2.8
Tetrachlormetan	27.0	27.0	0	0	0
Cyclohexan	25.5	25.5	0	0	0
Tetradekan	26.6	26.6	0	0	0
Dodekan	25.35	25.35	0	0	0
Dekan	23.8	23.8	0	0	0
Oktan	21.6	21.6	0	0	0
Heptan	20.3	20.3	0	0	0
Hexan	18.4	18.4	0	0	0

2.3.2. Problematika měření

Proces samotného měření je snadnou záležitostí, avšak pro pozdější pochopení navržené metodiky experimentů a postupu měření vzorků, je nutné se tímto tématem zabývat hlouběji. Celý postup sběru dat začíná již přípravou vzorků.

Pokud chceme měřit povrchovou energii nějakého materiálu, tak i tento samotný materiál musí splňovat určitá kritéria. Měl by být homogenní, hladký a rovný zároveň. Měl by být čistý, to znamená zbavený mastnoty, prachu a nečistot.

Velikost vzorků je neméně důležitá. Vzhledem k malé maximální možné vzdálenosti kapek od čočky kamery a vzdálenosti posuvného stolku je třeba z důvodu dobrého zaostření, umisťovat malé kapky na vzorek v malé vzdálenosti od okraje vzorku.

Pokud chceme mít spolehlivá data, musíme na vzorek umístit alespoň 5-10 kapek od každé kapaliny použité na měření. Kapky musí mít stejný objem a co nejdokonalejší sférický tvar. Na měřený povrch musíme kapku umístit správně tak, aby neodkápala z velké výšky, nesmí se umístit příliš blízko okraji vzorku, a musí mít co nejmenší objem kvůli eliminaci deformace gravitační silou. Kapka testovací kapaliny se v momentě kontaktu s pevným podkladem začíná formovat do finálního tvaru. Rovnováha je ustálena asi po třech sekundách po kápnutí na povrch a to je nejvhodnější doba pro měření kontaktního úhlu. Pokud je tato doba překročena, může dojít ke zkreslení výsledku z důvodu relaxace kapky v čase, kdy se kontaktní úhel snižuje.

Měření mohou ovlivnit další proměnlivé podmínky: teplota, hustota kapaliny, kvalita a předúprava povrchu, rychlost ustanovení rovnováhy kontaktního úhlu kapky, nehomogenita povrchu, rychlost vypařování kapaliny.

Abychom dostali reprodukovatelné kontaktní úhly, je důležité definovat a dodržovat standardní podmínky po dobu celého měření.

Praktická část 1:

Úloha č. 1: Studium vlivu fyzikálně-chemických účinků plazmochemické modifikace povrchu materiálů před finálními povrchovými úpravami.

Úkoly:

- A) Proved'te plazmo-chemickou modifikaci povrchu předmětů ze skla, kovu a plastu plazmovou tužkou (lokální úprava):
 - a) v argonovém výboji
 - b) v argonovém výboji s příměsí kyslíku
 - c) v argonovém výboji s příměsí dusíku
- B) Proved'te plazmo-chemickou modifikaci povrchu předmětů ze skla, kovu a plastu plazmovou multitryskou v argonovém výboji (plošná úprava).
- C) Vyhodnoťte změny kontaktního úhlu a volné povrchové energie u modifikovaných povrchů vzorků a porovnejte je s referenčními vzorky od každého z materiálů.

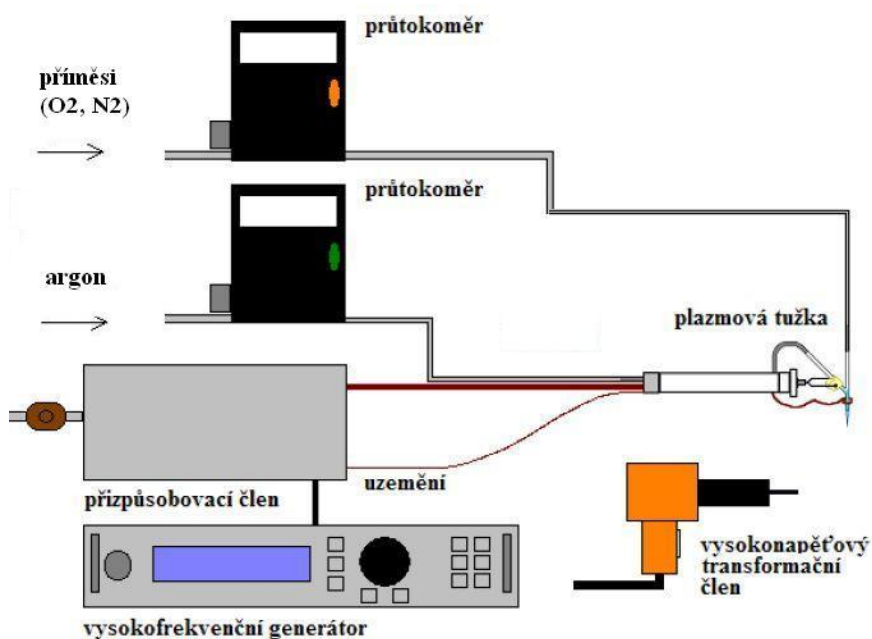
1.1. Příprava experimentu:

Vzorky:

Připravíme si tři druhy vzorků – sklo (podložní mikroskopové sklíčko), kov (tenký hliníkový plíšek o rozměru cca 1x5 cm) a plast (tenká deska polykarbonátu o rozměru cca 1x5 cm) - vždy po 5 ks, z nichž vybereme po jednom referenčním vzorku.

Plazmo-chemické zařízení:

Sestavíme plazmo-chemické zařízení dle schématu na obr. 10 nejprve pro plazmovou tužku a následně pro multitryskový systém (obdobně).



Obr. 10 Schéma uspořádání jednotlivých prvků aparatury (plazmová tužka, obdobně multitrysky).

1.2. Experiment:

Na podložku ze slídového kompozitu (tepelná a chemická odolnost), která bude vložena na pás dopravníku, seskládáme pro každý experiment do řady za sebou vždy po jednom od každého druhu vzorků (lehčí vzorky připevníme k podložce po krajích lepicí páskou), tj. 3 vzorky za sebou.

Nastavíme výšku cca 5 mm ústí plazmové trysky nad podložkou slídového kompozitu se vzorky vloženým na dopravníku. Následně nastavíme rychlost pohybu dopravníku na 1m/min, výkon generátoru na 150 W, průtok argonu na 5 l/min. Vysokonapětovým Teslovým transformátorem předionizujeme prostředí na ústí plazmové trysky a tím zapálíme výboj. Vzorky ošetříme plazmatem dvěma přejezdy pod plazmovou tryskou (tam a zpět).

Vyměníme trojici vzorků a nastavíme průtok příměsi O_2 na 0,1 l/min a opět ošetříme vzorky plazmatem dvěma přejezdy pod plazmovou tryskou. Obdobně postupujeme i pro příměs N_2 .

Následně vyměníme plazmovou tužku za multitrysku o šířce 10 cm (20 kapilár ve dvou řadách za sebou po 10 kapilárách). Nastavíme výšku cca 5 mm ústí multitrysky nad podložkou slídového kompozitu se vzorky vloženým na dopravníku. Následně nastavíme rychlost pohybu dopravníku opět na 1m/min, výkon generátoru na 350 W, průtok argonu na 50 l/min. Vysokonapětovým Teslovým transformátorem předionizujeme prostředí na ústí každé kapiláry a tím zapálíme výboj po celé délce multitrysky. Vzorky ošetříme plazmatem dvěma přejezdy pod plazmovou tryskou.

1.3. Vyhodnocení kontaktních úhlů a volné povrchové energie

Vzorky ze všech experimentů a referenční vzorky vyhodnotíme z hlediska velikosti kontaktního úhlu pro 2-3 testovací kapaliny na zařízení SeeSystem vždy pro 3-5 kapek od každé testovací kapaliny na každém vzorku a provedeme průměrování velikosti kontaktního úhlu pro vzorky. Ze získaných dat software následně spočítá volnou povrchovou energii povrchu vzorků.

Praktická část 2:

Úloha č. 2: Studium fyzikálně-chemických a užitných vlastností ultrahydrofobních povrchových úprav vytvářených plazmovými tryskami.

Úkoly:

- A) Proved'te plazmo-chemické nanesení tenké nanostrukturní vrstvy s ultrahydrofobními vlastnostmi na povrchy předmětů ze skla a papíru/textilu v argonovém výboji s příměsí hexamethyldisiloxanu (HMDSO):
 - a) plazmovou tužkou (lokální úprava)
 - b) plazmovou multitryskou (plošná úprava)
- B) Vyhodnoťte změny kontaktního úhlu u modifikovaných povrchů vzorků.
- C) Na vybraných ultrahydrofobních vzorcích otestujte chování obecně se vyskytujících tekutin (např. v domácnosti).

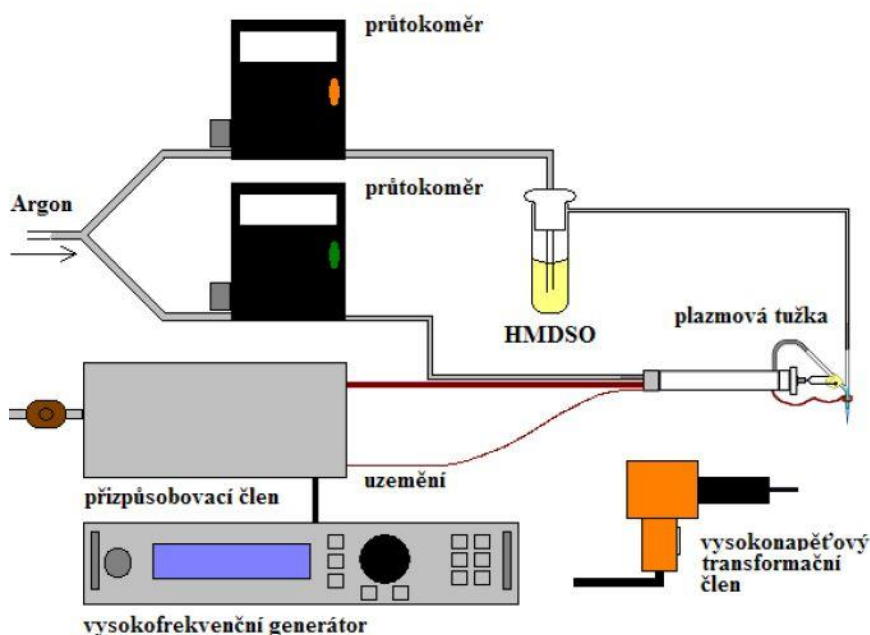
2.1. Příprava experimentu:

Vzorky:

Připravíme si dva druhy vzorků – sklo (podložní mikroskopové sklíčko) a papír nebo textil (pásky o rozměru cca 2x5 cm) - vždy po 5 ks, z nichž vybereme po jednom referenčním vzorku.

Plazmo-chemické zařízení:

Sestavíme plazmo-chemické zařízení dle schématu na obr. 11 nejprve pro plazmovou tužku a následně pro multitryskový systém (obdobně).



Obr. 11 Schéma uspořádání jednotlivých prvků aparatury (plazmová tužka, obdobně multitrysky).

2.2. Experiment:

Add. Úkol A) a):

Na podložku ze slídového kompozitu (tepelná a chemická odolnost), která bude vložena na pás dopravníku, seskládáme jeden vzorek sklíčka a jeden vzorek papíru, popř. textilu (lehčí vzorky připevníme k podložce po krajích lepicí páskou).

Nastavíme výšku cca 5-7 mm ústí plazmové trysky nad podložkou slídového kompozitu se vzorky vloženým na dopravníku. Následně nastavíme rychlost pohybu dopravníku na cca 0,5 m/min, výkon generátoru na 150 W, průtok argonu na cca 4 l/min a průtok argonu probublávaného skrze HMDSO na cca 0,3 l/min. Vysokonapětovým Teslovým transformátorem předionizujeme prostředí na ústí plazmové trysky a tím zapálíme výboj. Vzorky ošetříme plazmatem dvěma přejezdy pod plazmovou tryskou.

Add. Úkol A) b):

Na podložku ze slídového kompozitu, která bude vložena na pás dopravníku, seskládáme zbývající tři vzorky sklíček a tři vzorky papíru, popř. textilu (lehčí vzorky připevníme k podložce po krajích lepicí páskou).

Následně vyměníme plazmovou tužku za multitrysku o šířce 10 cm (20 kapilár ve dvou řadách za sebou po 10 kapilárách). Nastavíme výšku cca 5-7 mm ústí multitrysky nad podložkou slídového kompozitu se vzorky vloženým na dopravníku. Následně nastavíme rychlost pohybu dopravníku opět na 0,5 m/min, výkon generátoru na cca 350-400 W, průtok argonu na 50 l/min a průtok argonu probublávaného skrze HMDSO na cca 0,5 l/min. Vysokonapětovým Teslovým transformátorem předionizujeme prostředí na ústí každé kapiláry a tím zapálíme výboj po celé délce multitrysky. Vzorky ošetříme plazmatem dvěma přejezdy pod plazmovou tryskou.

2.3. Vyhodnocení kontaktních úhlů

Vzorky z experimentu A) a) (tj. 1 ks sklíčka a 1 ks papíru/textilu s ultrahydrofobní vrstvou) a referenční vzorky vyhodnotíme z hlediska velikosti kontaktního úhlu pro vodu na zařízení SeeSystem vždy pro 3 kapky na každém vzorku a provedeme průměrování velikosti kontaktního úhlu pro vzorky.

2.4. Testování obecně se vyskytujících tekutin (z domácnosti) na ultrahydrofobních vzorcích

Připravíme si několik vybraných tekutin vyskytujících se v domácnosti jako např. nápoje (mléko, čaj, káva, pivo, víno, nápoj s vysokým obsahem alkoholu), dochucovadla (kečup, nebo hořčice, ocet), olej, saponáty (např. jar apod.) aj.

Vybrané tekutiny postupně naléváme na ultrahydrofobní povrch zbylých vzorků (3 ks od každého materiálu) a vyhodnocujeme jejich chování ohledně smáčivosti/nasákavosti nebo nesmáčivosti povrchu s ohledem na možné využití ultrahydrofobních vrstev u užitných předmětů.

Literatura:

- [1] Miloš Klíma, Jan Janča, Vratislav Kapička, Pavel Slaviček a Petr Saul: *The Method of Making a Physically and Chemically Active Enviroment by Means of a Plasma jet and the Related Plasma Jet*, US 6,525,481 (2003), EP 1077021 (2005), prior. 12.5.1998.
- [2] Miloš Klíma, Milan Alberti, Tomáš Svoboda, Vilma Buršíková, Pavel Slaviček, Daniel Franta, Michal Mazík a Pavel Hán: *Method of realisation of polyreactions, plasma-chemical polyreactions, their modification and modification of macromolecular substances by the plasma jet with a dielectric capillary enlaced by a hollow cathode*, Patentová přihláška EP 07466017 (prior. 28.6. 2007).
- [3] BURŠÍKOVÁ, V.- ŠTAHEL, P. – NAVRÁTIL, Z.- BURŠÍK, J.- JANČA, J.: *Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle Measurement*. 1st. Masaryk University Brno, 2004. 70 s.
- [4] R.J. Good, M.K. Chaudhury and C.J. van Oss In: L.H. Lee, Editor, *Fundamentals of Adhesion*, Plenum Press, New York (1991).
- [5] Svoboda T.: *Modifikace povrchů plazmovými tryskami*, Diplomová práce, Masarykova univerzita, Brno, 2010. 89s.
- [6] Kedroňová E.: *Vytváření nanostrukturních ultrahydrofobních vrstev pomocí plazmových trysek*, Diplomová práce, Masarykova univerzita, Brno, 2010. 102s.
- [7] BHUSHAN, B.- JUNG, Y.: *Wetting study od patterned surfaces for superhydrophobicity*. Ultramicroscopy, Elsevier, 2007. 9s.
- [8] GUO, Z.- LIU, W.: *Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature*. Plant science, Elsevier, 2007. 10s.
- [9] LEE, S.-M.- KWON, T.-H.: *Effects of intrinsic hydrophobicity on wettability of polymer replocas of a superhydrophobic lotus leaf*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 17, UK, 2007. S.687-692.