



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

POVRCHOVÉ ÚPRAVY BIOKOMPATIBILNÍCH MATERIÁLŮ

SURFACE TREATMENT OF BIOCOMPATIBLE MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ján Kováč

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK0983/2015
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Ján Kováč**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název bakalářské práce:

Povrchové úpravy biokompatibilních materiálů

Zadání bakalářské práce:

Cílem práce je studium povrchových úprav biokompatibilních materiálů s cílem dosažení hydrofobního povrchu s potenciálními baktericidními účinky.

1. Prostudujte vlastnosti soudobých biokompatibilních materiálů
2. Vyhledejte procesy vhodné ke změně povrchových vlastností materiálů
3. Charakterizujte povrchové vlastnosti upravených biomateriálů

Termín odevzdání bakalářské práce: 27.5.2018

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Ján Kováč
student(ka)

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Táto bakalárska práca sa zaoberá štúdiom vplyvu plazmového výboja na zmeny povrchových vlastností biomateriálu. Povrchové úpravy boli prevedené pomocou troch typov plazmového výboja: kĺzavý oblúkový výboj (GA z angl. gliding arc), dielektrický barierový výboj (DBD) a mikrovlnný výboj s povrchovou vlnou. Skúmané boli rôzne plynné zmesi v plazmových výbojoch a ich účinok na povrchovú úpravu biomateriálu. Vybraným biomateriálom bol alifatický biopolymér polykaprolaktón (PCL). Je vhodným materiálom na povrchovú úpravu, vďaka biodegradabilite a ľahkej spracovateľnosti. PCL dodaný firmou Sigma-Aldrich bol v podobe peletiek, ktoré boli konvertované na fólie. Vzorky fólii boli následne vystavené účinkom plazmových výbojov. K charakterizácii povrchových vlastností polyméru bolo použité meranie povrchovej energie pomocou metódy sediacej kvapky (sessile drop), k meraniu sa použilo zariadenie See System od firmy Advex Instrumnets. Na základe experimentálnych výsledkov môžeme potvrdiť, že došlo k modifikácii povrchu. Modifikácie plazmovým výbojom však viedli k hydrofilným a nie hydrofóbnym vlastnostiam biomateriálu, pričom najlepších výsledkov v zmysle hydrofility sa dosiahlo pomocou mikrovlnného výboja s povrchovou vlnou. V dôsledku negatívnych výsledkov experimentu, sa nepokračovalo s analýzou baktericídnych účinkov.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Barierový výboj, kĺzavý oblúkový elektrický výboj, mikrovlnný výboj s povrchovou vlnou, polykaprolaktón, hydrofobicita, povrchová energia

ABSTRAKT

This bachelor thesis deals with the study of the influence of plasma discharge on changes in the surface properties of the biomaterial. Surface treatments were performed using three types of plasma discharge: gliding arc, dielectric barrier discharge (DBD) and microwave surface wave discharge. Various gaseous mixtures in plasma discharges and their effect on the surface treatment of the biomaterial were investigated. The selected biomaterial was aliphatic biopolymer polycaprolactone (PCL). It is a suitable surface treatment material, thanks to its biodegradability and easy processability. The PCL supplied by Sigma-Aldrich was in the form of pellets, which had been converted to foil. The film samples were subsequently exposed to plasma discharges. To characterize the surface properties of the polymer, surface energy was measured using a sessile drop method, a See System from Advex Instruments was used to measure. Based on experimental results, we can confirm that the surface has been modified. However, the plasma discharge modifications have led to hydrophilic and not hydrophobic properties of the biomaterial, with the best results in terms of hydrophilicity being achieved by microwave discharge with surface wave. Due to the negative results of the experiment, bactericidal effects were not investigated.

KEY WORDS

Barrier discharge, gliding arc discharge, microwave discharge with surface wave, polycaprolactone, hydrophobicity, surface energy

KOVÁČ, J. *Povrchové úpravy biokompatibilních materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 42 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D..

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracoval samostatne, a že všetky použité literárne zdroje sú riadne uvedené v zozname použitých zdrojov a správne odcitované. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť použitá na komerčné účely len s povolením vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
Podpis študenta

POĎAKOVANIE

Najväčšie poďakovanie patrí predovšetkým vedúcemu mojej bakalárskej práce, doc. RNDr. Františkovi Krčmovi, Ph.D., za ochotu, prístup a poskytnutie rád na vypracovanie práce. Ďalej ďakujem doc. Mgr. Lenke Zajíčkovej, Ph.D., že časť práce mohla byť prevedená za podpory výskumnej infraštruktúry CEITEC Nano (IDL2015041, MŠMT, 2016–2019), CEITEC Vysoké učení technické v Brně. Ďakujem Mgr. Kateřine Poláškovéj za pomoc a ústretovosť pri vypracovaní práce. Ďakujem Ivanovi Tsonev za pomoc s riešením časti práce zaoberajúcej sa mikrovlnnou plazmou. Nakoniec by som rád poďakoval svojej rodine a priateľom, ktorí prejavili veľkú podporu počas celej doby môjho štúdia.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČASŤ	9
2.1	Biokompatibilita a biomateriály.....	9
2.1.1	Biomateriál.....	9
2.1.2	Biokompatibilita.....	9
2.2	Rozdelenie biopolymérov.....	10
2.2.1	Polymérne biomateriály.....	10
2.2.2	Kovové biomateriály.....	10
2.2.3	Keramické biomateriály.....	10
2.2.4	Kompozitné biomateriály.....	11
2.3	Charakteristika biomateriálov.....	11
2.3.1	Testovanie biokompatibility materiálov.....	11
2.3.2	Vlastnosti ovplyvňujúce biokompatibilitu materiálu.....	12
2.3.3	Tkanivové reakcie.....	13
2.4	Polykaprolaktón.....	13
2.4.1	Syntéza polykaprolaktónu.....	14
2.4.2	Použitie polykaprolaktónu.....	15
2.5	Plazma.....	15
2.5.1	Definícia a charakter plazmy.....	16
2.5.2	Generovanie plazmy.....	17
2.5.3	Barierový výboj.....	17
2.5.4	Kĺzavý oblúkový výboj, Gliding Arc.....	18
2.5.5	Plazma s mikrovlnným zdrojom.....	19
2.6	Aplikácie plazmy.....	20
2.7	Diagnostika vlastností povrchu.....	21
2.7.1	Kontaktný uhol.....	21
2.7.2	Voľná povrchová energia.....	22
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	24
3.1	Vybraný materiál.....	24
3.2	Aparatúra použitá k povrchovej modifikácii.....	24
3.2.1	DBD.....	25
3.2.2	Gliding Arc.....	26

3.2.3	Mikrovltný výboj s povrchovou vlnou, Surfatron.....	27
3.3	Aparatúra použitá k analýze výsledkov povrchovej modifikácie	27
3.3.1	Kvapaliny použité k modifikácii a analýze	28
3.4	Postup práce	28
3.4.1	Príprava vzoriek pre povrchovú modifikáciu.....	28
3.4.2	Povrchová modifikácia.....	29
3.4.3	Vyhodnotenie modifikovaných vzoriek	30
4	VÝSLEDKY A DISKUSIA	31
4.1	Modifikácia pomocou mikrovltného výboja s povrchovou	31
4.2	Modifikácia pomocou DBD	33
4.3	Modifikácia pomocou Gliding Arc	36
5	ZÁVER	38
6	ZOZNAM POUŽÍTEJ LITERATÚRY	40
7	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK	42

1 ÚVOD

S vývojom ľudstva sa vyvíjali aj biomateriály. Prvé dôkazy o ich použití pochádzajú už zo začiatkov civilizácie, kedy sa používali rôzne formy striebra, ako antimikrobiálna prevencia infekcie. V roku 1886 doktor Carl Hansmann, ako prvý chirurg použil kovové pláty k fixácii zlomenín [1]. Najväčší pokrok vo vývoji začal počas druhej svetovej vojny. Novo vyvinuté materiály rýchlo vstúpili do medicínskych aplikácií. Príkladom je použitie polyestery a polyamidu pri zošívaní tržných rán.

Požívané sú rôzne typy biokompatibilných materiálov, kovové, keramické, polymérne a kompozitné. V poslednej dekáde zažívajú rozmach najmä polymérne biomateriály vďaka tomu, že štruktúra polymérov je založená na báze uhlíka, preto sa štruktúrne viac podobajú biologickému tkanivu, ako anorganické materiály. Táto skutočnosť sa využíva, pre ciele interakciu materiálu s telom.

S narastajúcimi možnosťami aplikácie polymérnych materiálov sa stávajú vlastnosti povrchovej vrstvy, ako je jej štruktúra, zmáčavosť, povrchová energia a chemické zloženie stále dôležitejšími. Na zlepšenie povrchových vlastností polymérnych materiálov sa používajú rôzne modifikácie, ktoré sú založené na tvorbe polárnych funkčných skupín a zmien štruktúry povrchu modifikovaného materiálu.

V tejto práci sme sa venovali povrchovej modifikácii alifatického biopolyméru polykaprolaktónu (PCL). Ten je vďaka svojim vlastnostiam, ako ľahká spracovateľnosť a dobrá biokompatibilita vhodným, pre použitie v medicínskych aplikáciách, napríklad ako nosič liečiv, alebo materiál využiteľný v tkanivovom inžinierstve. Medzi jeho najväčšie nevýhody patrí nízka povrchová energia.

Jednou z ciest, ako prekonať tieto nevýhody je modifikácia povrchu plazmou. Tento prístup k modifikácii povrchov sa osvedčil už aj v iných odvetviach, kedy veľkými výhodami použitia plazmovej úpravy v medicíne sú rýchlosť, čistota a efektivita. Plazma je podľa definície kvazineutrálny inoizovaný plyn, pozostávajúci z elektrónov, pozitívne a negatívne nabitých iónov, radikálov, atómov a molekúl. Pretože plazma sa za normálnych podmienok v použiteľnom stave nevyskytuje (vyskytuje sa napríklad v bleskoch), pre laboratórne použitie ju potrebujeme budiť použitím vonkajšieho energetického zdroja.

V tejto práci bolo cieľom vybrať vhodný spôsob zmeny povrchových vlastností biomateriálu (PCL), kedy k modifikácii boli použité tri typy plazmového výboja: kĺzavý oblúkový výboj (GA z angl. gliding arc), dielektrický barierový výboj (DBD) a mikrovlnný výboj s povrchovou vlnou, surfatron.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Biokompatibilita a biomateriály

S postupom času a rozvojom medicíny sa rapídne rozvíja aj záujem o materiály použiteľné v medicíne a ich aplikácie. Svoje uplatnenie si tieto materiály nachádzajú v oblastiach ortopedickej chirurgie, oftalmológie, kardiológie, ale aj v iných oblastiach medicíny, ako aj stomatológie. Niektoré materiály slúžia, ako kostné náhrady, z iných sú pripravované nanočastice schopné cielej aplikácie liečiva, z ďalších sa pripravujú povrchové vrstvy na implantáty, sú teda designované individuálne na potrebu aplikácie v ktorej majú byť použité[2].

2.1.1 Biomateriál

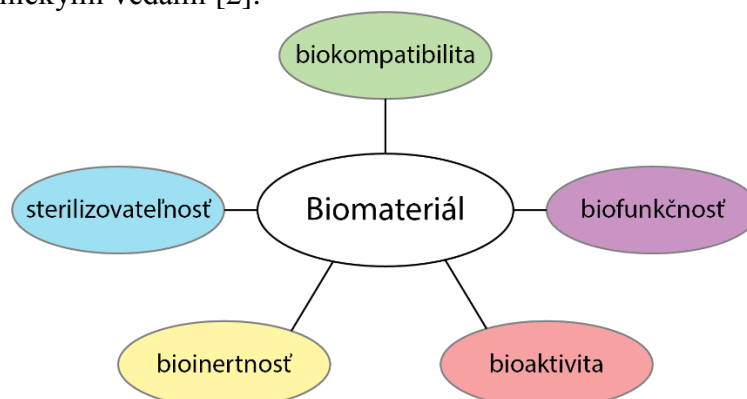
Syntetický materiál, ktorý interaguje s biologickým systémom sa nazýva biomateriál. Slovník tento materiál definuje:

(1) Ako akýkoľvek syntetický materiál, alebo zariadenie, napríklad implantát, alebo protézu, navrhnuté na liečenie, posilnenie, alebo nahradenie za starnúci, nefunkčný, kozmeticky neakceptovateľný orgán, tkanivo, alebo funkciu v tele.

(2) Ako prirodzený materiál používaný kvôli svojim štruktúrnym, nie biologickým, vlastnostiam, napríklad kolagén v kozmetike, uhľohydráty modifikované pre biomedicínske aplikácie, alebo ako objemové činidlá pri výrobe potravín.

Musí spĺňať viacero kritérií (viď Obrázok 1), okrem iného musí byť biokompatibilný a bioadaptabilný, teda správa sa prijateľne na všetkých úrovniach, tak ako na bunkovej úrovni, tak aj na úrovni systému. Vyvoláva zodpovedajúcu reakciu u hostiteľa. Je schopný vykonávať zmysľanú funkciu, špecifickú aplikáciu bez prítomnosti nežiadúcich reakcií.

K porozumeniu vedie jedinečné multidisciplinárne riešenie na hranici medzi chémiou, biochémiou, biológiou, medicínou, fyzikou, materiálovými vedami, mechanickými vedami, ale aj elektrotechnickými vedami [2].



Obrázok 1: Vlastnosti biomateriálu

2.1.2 Biokompatibilita

Je schopnosť biomateriálu neuvolňovať žiadne toxické chemikálie, alebo fragmenty častíc do tela, neindukuje nadmernú imunitnú zápalovú, trombogénnu alebo fibrogénnu odpoveď, nenarúša alebo nepokúša susediacu anatomickú štruktúru.[3]

Z definície podľa slovníku: Relatívna schopnosť neorganického materiálu interagovať priaznivo s biologickým systémom. Stupeň biokompatibility závisí od chemickej stability materiálu v čase, tendencie spôsobovať zápal, podnecovať chorobu, alebo stať sa karcinogénnym.

Biokompatibilita má rôzne úrovne, záleží od uhlu pohľadu, riešenie je však komplexné. Materiály môžeme rozdeľovať podľa vplyvu na bunky s ktorými je v kontakte, podľa doby kontaktu s tkanivom, podľa typu aplikácie.

Biokompatibilita podmieňuje biofunkčnosť, čo je vlastne schopnosť implantátu vykonávať okamžite a dobre konkrétnu funkciu v nahradenej časti tela [3].

Čo sa týka biologickej kompatibility medicínskych pomôcok, je treba mať na pamäti základné mediátory klinického výkonu. Sú to tieto tri v nasledovnom poradí.

- Kvalita prevedenia operačného zákroku.
- Charakteristiky samotného pacienta.
- Inherentná biokompatibilita samotného materiálu

2.2 Rozdelenie biopolymérov

Biomateriály možno v jednoduchosti rozdeliť do štyroch základných skupín, ktoré samostatne, alebo svojím prekrytím, popisujú všetky známe biomateriály.

2.2.1 Polymérne biomateriály

Polyméry sú súčasťou biokompatibilných materiálov, často využívaných k príprave implantátov. Môžu byť použité, ako v aplikáciách pre mäkké tkanivá, tak aj pre aplikácie v tvrdých tkanivách. Polyméry sa tiež veľmi široko používajú v aplikáciách, kde tvoria systémy na doručenie a aplikáciu liekov. V niektorých prípadoch sú schopné biointegrácie, teda k previazaniu prírodného a umelého tkaniva.

Polyméry môžu byť prírodné, ako napríklad kolagén, celulóza, tak umelé ako silikónová guma, PVC a iné.

V tejto práci budem venovať svoju pozornosť hlavne biokompatibilným materiálom na polymérnej báze

2.2.2 Kovové biomateriály

Kovy sa najčastejšie používajú na ortopedické a dentálne aplikácie. Hlavnou prednosťou kovových materiálov, je ich vysoká odolnosť voči mechanickému opotrebeniu, nárazom, veľká pevnosť, húževnatosť a stálosť. Na druhej strane majú aj značné nedostatky, ako je malá odolnosť voči korózii, pri kontakte s fyziologickým prostredím, ďalej vysoká hodnota Youngovho modulu pružnosti voči ľudskej kosti. Najčastejšie používané kovy sú titán a jeho zliatiny, nehrdzavejúce ocele, zliatiny Co-Cr.

2.2.3 Keramické biomateriály

Keramické materiály sa hojne využívajú najmä v tvrdých tkanivách k opravám, regenerácii a rozširovaní tkaniva. Keramika nenašla v medicíne uplatnenie len ako biokompatibilný

materiál, ale aj ako materiál z ktorého sa vyrábajú niektoré medicínske nástroje a zariadenia. Ich výhodou je vysoká biokompatibilita a stálosť, nevýhodou na druhej strane je vysoká krehkosť pomerne nízka pevnosť a pružnosť, veľmi nízka elasticita. Najpoužívanjšie keramické biomateriály sú fosforečnany vápenaté (CaP), alumina (Al_2O_3), alebo oxid zirkoničitý (ZrO_2).

2.2.4 Kompozitné biomateriály

Kompozity sú moderné materiály, ktoré v sebe kombinujú najvhodnejšie vlastnosti kovových, keramických, polymérnych a iných materiálov. Charakteristickou vlastnosťou kompozitu je synergizmus, teda súčin a nie len súčet vlastností materiálov obsiahnutých v kompozite. Nie sú univerzálne, sú vždy navrhnuté len na konkrétnu aplikáciu. Kompozit sa získava kombináciou minimálne dvoch zložiek. V dnešnej dobe existuje celé spektrum kompozitných materiálov, odlišujú sa charakterom matrice, ale aj typom výstuže. Ich výhodou je kombinácia vlastností, vysoká biokompatibilita, pevnosť, veľká odolnosť voči korózii v kontakte s fyziologickým prostredím. Svoje uplatnenie si našli v kardiológii, stomatológii, ortopédii, ale aj v iných odvetviach medicíny

2.3 Charakteristika biomateriálov

Popri všetkých rôznych vlastnostiach materiálov, sú pre biomateriály najdôležitejšie chemické, fyzikálne, mechanické a biologické vo vzťahu k ich povrchovej ale aj k vnútornej štruktúre.

Chemické vlastnosti sa zaoberajú zložením väzieb, atómovou štruktúrou. Fyzikálne vlastnosti sa zaoberajú mikroštruktúrou, fázami, hustotou a rôznymi typmi pórovitosti.

Mechanické sa zaoberajú silou a húževnatosťou materiálov spolu s ich tvrdosťou, riešia rôzne mechanizmy poškodenia a opotrebenia materiálu.

Biologické vlastnosti sa zase zaoberajú tým, ako sa materiály správajú v biologickom prostredí, ak je biologické prostredie vytvorené na Petriho miske, tak hovoríme o *in vitro* vlastnostiach, ak biologické vlastnosti sledujeme priamo v živom organizme, v tele živočícha, alebo človeka, hovoríme o *in vivo* biologických vlastnostiach.

2.3.1 Testovanie biokompatibility materiálov

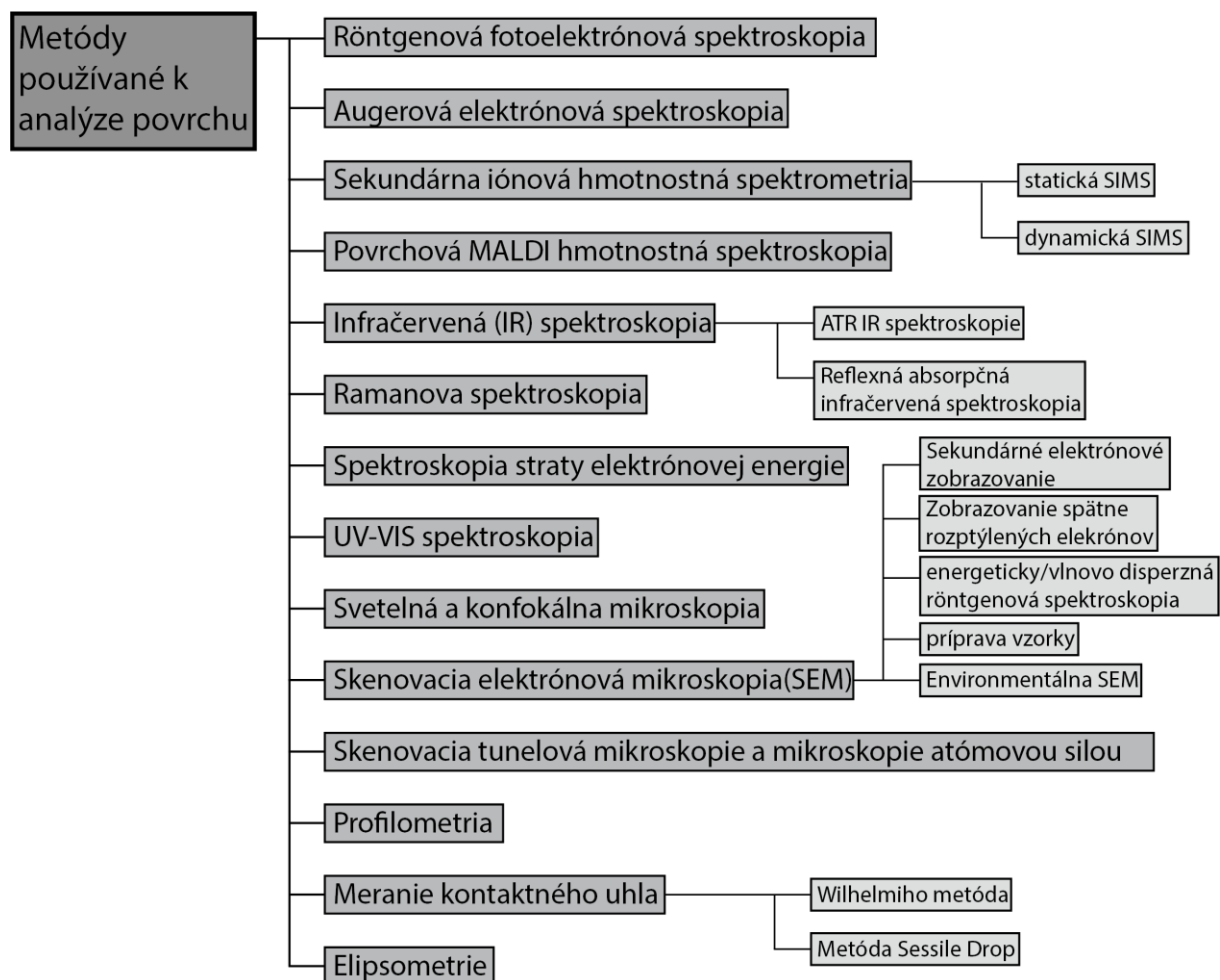
Problematika testovania týchto materiálov je pomerne komplexná, a musí sa hodnotiť prípad od prípadu pomocou laboratórnych testov. Testujú sa *in vivo*, alebo *in vitro*, zaujíma nás hlavne odpoveď tkaniva na biomateriál.

Všeobecne sú identifikácia a testy biokompatibilných materiálov popísané v ISO a FDA normách. Na príklad testovanie bunkovej toxicity *in vitro* je zahrnuté v ISO norme 10993-5:2009 „Biological evaluation of medical devices — Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity“[6]. Norma ISO 10993-6: 2016 „Biological evaluation of medical devices — Part 6: Tests for local effects after implantation“[7], špecifikuje testovacie metódy na hodnotenie lokálnych účinkov po implantácii biomateriálov určených na použitie v zdravotníckych pomôckach. Aby sa mohla biokompatibilita testovať musia aj samotné laboratória získať akreditáciu a to je

obsiahnuté v norme ISO/IEC 17025: 2017 „General requirements for the competence of testing and calibration laboratories“[8].

2.3.2 Vlastnosti ovplyvňujúce biokompatibilitu materiálu

Riešia vlastnosti na vrchnej vrstve charakterizovaného materiálu, tam kde nie sú všetky väzby uzavreté, kde rôzne funkčné skupiny vystupujú z vrstvy, vzhľadom na toto všetko má často povrchová vrstva značne odlišné vlastnosti od vnútorných, objemových vlastností materiálu. Všetky tieto vlastnosti sa prepájajú v chémii, v štruktúre a spracovaní materiálu. Príkladom môže byť uhlík, ktorý je známi tým, že má veľmi odlišné vlastnosti v závislosti od jeho prepojenia do rôznych štruktúr. Používajú sa rôzne metódy charakterizácie povrchu, kedy každá je zameraná na jeho určitú vlastnosť. Na Obrázok 2 je uvedený prehľad používaných metód. Ďalej v texte bude diskutovaný princíp nami použitej metódy merania kontaktných uhlov[5].



Obrázok 2: Metódy používané k analýze povrchu[5]

Zmäčavosť povrchu materiálu

Je to problematika, ktorou sa často zaoberajú v technických a prírodných vedách, ale známa je už z histórie. Zmäčavosť je vlastne mierou priťahovania/odpuďzovania dvoch rôznych látok.

Definuje sa pomocou kontaktného uhlu, ktorý vzniká pri kontakte povrchu s kvapkou kvapaliny, kontaktný uhol je bližšie vysvetlený v sekcii 2.7.1. Pre kontaktný uhol menší, ako 90° platí, že povrch je hydrofilný, a teda sa zmáča. Ak je kontaktný uhol väčší ako 90° , tak je povrch hydrofóbny a teda nezmáčavý. Kontaktný uhol môže prekročiť hranicu 150° , a vtedy hovoríme o ultrahydrofóbnom (alebo tiež superhydrofóbnom) materiáli.

Pre kultiváciu buniek je najvhodnejšie, aby bol povrch, čo najviac hydrofilný. Pri povrchoch, ktoré sa zmáčajú, je vyššia adhéncia buniek, dochádza k lepšiemu rastu buniek[9].

Zloženie materiálu

Biokompatibilita materiálu, a s ňou spojená vitalita buniek je ovplyvňovaná zložením materiálu, a s tým súvisia funkčné skupiny na povrchu. Pre bunkovú adhéziu sú vhodné kladne nabité funkčné skupiny, napríklad amíny. Adhéziu môžu obmedziť záporne nabité skupiny, ako sú napríklad sulfonáty. Náboj funkčných skupín na povrchu materiálu ovplyvňuje zmáčanlivosť.

Pre prácu s bunkami a tkanivami, vyberáme také materiály, ktoré pri dlhodobom vystavení vodnému prostrediu neuvolňujú cytotoxické látky do roztoku. Príkladom môžu byť biopolymérne látky, u ktorých dochádza k uvoľneniu oxidu dusnatého.

2.3.3 Tkanivové reakcie

Cudzí materiál implantovaný do živého organizmu s ním nie je vždy úplne kompatibilný. Skutočne kompatibilný. Skutočne kompatibilné sú len látky, ktoré živý organizmus sám „vyprodukuje“, alebo vylúči, sú teda telu vlastné autogénne látky. Snahou je vytvoriť, alebo zvoliť materiál len s minimálnou negatívnou biologickou odpoveďou[4].

Implantovaný materiál spôsobí fyzikálnu, chemickú alebo biologickú zmenu v tkanive alebo fyziologickom roztoku, následkom ktorej, môže byť negatívna odozva v podobe alergickej reakcie, bolesti, zlyhania, či straty orgánu, končatiny, alebo až pacientova smrť. Preto je vždy veľmi dôležité brať do úvahy dve roviny týkajúce sa implantovaného materiálu.

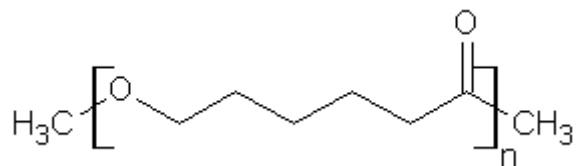
- Vplyv biologického prostredia na materiál.
- Vplyv materiálu na biologické prostredie[4].

Niektoré reakcie tela na biomateriál môžu mať len dočasné trvanie, alebo len makroskopickú povahu. Medzi najčastejšie odpovede organizmu patrí imunologická odpoveď, fagocytóza, absces, zápal[4].

2.4 Polykaprolaktón

Počas boomu resorbovateľných polymérov v 70. a 80. rokoch bol polykaprolaktón rozsiahle využívaný v oblasti biomateriálov a v množstve systémov na cielečný transport liečiv. Jeho popularita bolo čoskoro prekonaná rýchlejšími resorbovateľnými polymérmi, ktoré boli menej vnímané kvôli svojim nevýhodám spojených s dlhodobou degradáciou (tri až štyri roky). Rastúci záujem o biodegradovateľný, bioadaptabilný materiál ukázal znovu výhody PCL .

Polykaprolaktón (Obrázok 3) je biodegradovateľný semikryštalický polyester s nízkou teplotou topenia ($t_i=60\text{ }^\circ\text{C}$) a nízkou teplotou skleneného prechodu ($t_g=-72\text{ }^\circ\text{C}$). Je netoxický pre živé organizmy[10].

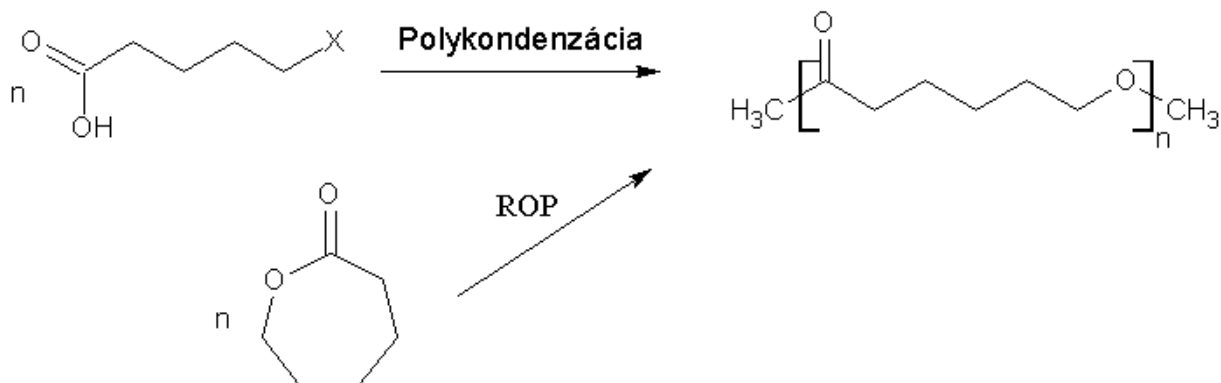


Obrázok 3: Polykaprolaktón

Veľmi dobré reologické a elastické vlastnosti mu dávajú značnú výhodu proti iným alifatickým polyesterom. PCL je pomerne dobre manipulovateľný fyzikálne, chemicky aj biologicky, čo ho robí schopný prispôbiť svoju degradačnú kinetiku, tak aby vyhovovala veľkému rozsahu implantátov a zariadení, pre dané anatomické určenie. To všetko spolu s nízkymi nákladmi na výrobu a FDA schválením z neho robia veľmi sľubnú platformu pre design dlhodobu rozložiteľných implantátov. Jeho nevýhodou je však nízka povrchová energia a hydrofobicita.

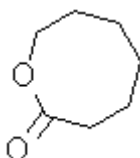
2.4.1 Syntéza polykaprolaktónu

Syntéza polyesterov, ako PCL, polylaktidov a polyglykolidov môže prebiehať dvoma polymeračnými stratégiami, polykondenzáciou a polyadíciou za otvorenia kruhu cyklického monoméru, (viď. Obrázok 4).



Obrázok 4: Stratégia syntézy polykaprolaktónu

Polykaprolakton je najčastejšie pripravovaný koordinačne-inzerčnou prípadne aniontovou, či katiónovou polymeráciou za otvorenia kruhu cyklického ϵ -CL (ROP). Koordinácie-inzerčná polymerácia sa uskutočňuje hlavne v prítomnosti organo-kovových zlúčenín cínu, hliníku, oxidov niektorých kovov, organických katalyzátorov a enzýmov-biokatalyzátorov[11].



Obrázok 5: Cyklický ϵ -kaprolakton

Monomér ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) (Obrázok 5) sa vyrába oxidáciou cyklohexanónu kyselinou peroxoctovou v prostredí acetónu, alebo katalytickou dehydratáciou hexán 1-6-diolu[11].

2.4.2 Použitie polykaprolaktónu

Polykaprolaktón je bežne využívaný ako mäkkčiaca matrica pre poťahovanie polyesterových vlákien podľa postupu, ktorý bol použitý 1986 Leiningereom a Biggom[12], a tiež ako polymérny zmäkčovač pre polyvinylchlorid (PVC). PCL, ako aj iné alifatické polyestery je degradovateľný, a taktiež využíva v obalových materiáloch, eliminácii následkov likvidácie odpadu, vďaka vysokej kompatibilite so syntetickými polymérmi, sa používa v zmesiach pre modifikáciu vlastností materiálu, napríklad reakcie s diisokyanátom, pre prípravu polyurethanového elastoméru vhodného, pre povrchové úpravy. Zmes PCL so škrobom sa používa k výrobe rýchlo sa rozkladajúcich odpadkových vriec, výsledkom je zníženie cenu obalových materiálov v prospech biodegradability.

V medicíne a farmácii našiel svoje využitie pre výrobu materiálu na zošívanie vnútorných orgánov, prípravu implantátov a ako nosičové systémy pre liečivá s postupným uvoľňovaním aktívnej látky. Kľúčovými parametrami pre jeho využitie sú jeho kompatibilita s mäkkými aj tvrdými tkanivami, rozklad na netoxické produkty a ich odbúravanie prirodzenými metabolickými cestami. Tak jeho homopolymer, ako aj jeho kopolymery sú teda vďaka minimálnym zápalovým a imunologickým odozvám ľudského organizmu vhodnými materiálmi pre tvorbu biokompatibilných scaffoldov[13][14].

2.5 Plazma

V pozemských podmienkach je výskyt plazmy pomerne zriedkavý, najčastejšie sa s ňou môžeme stretnúť v podobe blesku, plameňa, či polárnej žiary. Vo vesmíre je však situácia diametrálne odlišná, až 99% vesmírnej hmoty tvorí plazma. Plazma predstavuje najrozšírenejšiu formu materiálnej hmoty vo vesmíre. V blízkosti zeme sa plazma nachádza v ionosfére, magnetosfére a vo Van Allenových radiačných pásoch. Plazma býva často označovaná ako štvrté štádium hmoty.

Termín plazma zaviedol v roku 1928 I. Langmuir a označil ním vnútornú časť elektrického výboja, na ktorú nemali vplyv steny a elektródy výbojky. Ak, do tohto elektrického poľa vložíme nabitú časticu s nábojom q , pôsobí na ňu sila qE [15][16].

2.5.1 Definícia a charakter plazmy

Pojmom plazma popisujeme širokú škálu makroskopických neutrálnych látok obsahujúcich ionizované atómy, voľné elektróny, molekuly a neutrálne atómy, ktoré sa vyznačujú kolektívnym správaním, v dôsledku pôsobenie Coulumbických síl. Nie všetky látky, ktoré obsahujú nabitú časticu sa dajú nazývať plazma.

Aby sme mohli skupinu nabitých a neutrálnych interagujúcich častíc nazývať plazma, musia spĺňať určité podmienky, takzvané kritéria plazmy[16].

Kritéria plazmy

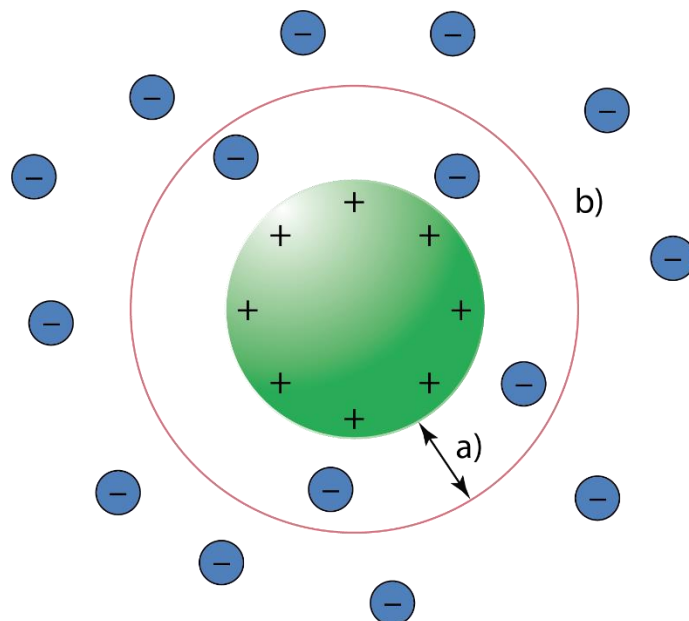
1. Ionizovaný plyn je plazmou, ak všetky tri rozmery sú podstatne väčšie, ako Debyeho dĺžka.
2. V objeme plazmy sa musí nachádzať veľký počet nabitých častíc. Táto podmienka súvisí s Debyeho dĺžkou, pretože je potrebný dostatok nabitých častíc aby mohol byť vznikajúci náboj odtienený. Ak je ionizovaný plyn príliš riedky, nemá v okolí lokálneho náboja dostatok častíc na odtienenie.
3. Makroskopická neutralita. V absencii vonkajšieho pôsobenia je plazma makroskopicky neutrálna, čiže za rovnovážnych podmienok bez pôsobenia vonkajších síl je výsledný elektrický náboj rovný nule. V plazme sa nachádza približne rovnaké množstvo kladného aj záporného náboja. Plazma musí byť dostatočne veľká, aby v nej bol dosiahnutý veľký počet častíc a zároveň malá aby sa dala porovnať charakteristická dĺžka s makroskopickými parametrami, ktorými sú hustota a teplota. Túto vlastnosť označujeme, ako kvazineutralita a môžeme ju vyjadriť pomocou vzťahu vid' (R 1)

$$n_e = \sum_i n_i \quad (R 1)$$

Debyho dĺžka

Je to miera vzdialenosti na ktorú nabitá častica zaznamená vplyv inej nabitej častice alebo plochy s nenulovým potenciálom. Rozmiestnenie nabitých častíc vytvára efektívny štít akémukoľvek elektrostatickému poľu vo vzdialenosti rádovo odpovedajúcej Debyeho vzdialenosti vid' Obrázok 6. Tienenie elektrostatického poľa je následkom kolektívneho správania sa častíc v plazme. Debyeho vzdialenosť možno vypočítať pomocou vzorca vid' (R 2), kde ϵ_0 je permitivita vákua, k Boltzmanova konštanta, T teplota elektrónov, n_e elektrónová hustota a e náboj elektrónov[16][17].

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (R 2)$$



Obrázok 6: a) Debyeho dĺžka, b) Debyeho sféra

2.5.2 Generovanie plazmy

V zásade rozlišujeme dva spôsoby generácie plazmy. Jeden spôsob spočíva v ohriatí plynu na veľmi vysoké teploty, niekoľko tisíc K, keď nastáva termická ionizácia. Takto vytvorená plazma sa nachádza v stave termodynamickovej rovnováhy, a jej vlastnosti sú popísateľné metódami štatistickej fyziky. S druhým sa stretávame častejšie v praxi, je založený na využití elektrických výbojov. Plazma, ktorá takto vzniká, nie je v rovnovážnom stave a jej vlastnosti sa nedajú opísať pomocou termodynamiky. Preto o výbojovej plazme hovoríme, že je nerovnovážna. Nerovnovážnu plazmu možno exaktne opísať len metódami fyzikálnej kinetiky, teda pomocou rozdeľovacej funkcie pre rýchlosti nabitých častíc v elektrickom poli. Tvar rozdeľovacej funkcie získame riešením Boltzmannovej kinetickej rovnice[16].

Zapálenie plazmy

Plazma generovaná za pomoci elektrického výboja využíva vznik elektrického poľa v plazme pri napätí. Elektróny získajú v elektrickom poli kinetickú energiu, vďaka ktorej sú schopné ionizovať molekuly plynu, je to kompenzácia úbytku nabitých častíc na povrchu a v objeme plazmy. Kovové elektródy privedú elektrický prúd do plazmy. Ak máme v plynnom prostredí dve kovové elektródy a vložíme na ne vysoké napätie, vznikne pri určitom napätí medzi elektródami elektricky vodivá dráha vo forme výboja. Výboj je identifikovateľný podľa svetelných, tepelných, a niekedy aj zvukových prejavov. [16]

2.5.3 Barierový výboj

Tento výboj vzniká medzi elektródami za prítomnosti dielektrickej bariéry (najčastejšie sklo, alebo keramický materiál. Hlavným účelom tejto bariéry je časové obmedzenie existencie výboja. Dielektrické barierové výboje môžu byť budené iba striedavým napätím. Pri elektrickom priereze plynu za atmosférického tlaku dochádza v medzi-elektrodovej oblasti iba

k časovo obmedzenému netermalizovanému výboju. Barrierový výboj patrí do kategórie nerovnovážnej plazmy generovanej za atmosférického tlaku, pričom pracovná frekvencia sa pohybuje okolo 10 až 10^6 Hz, po prekročení tejto frekvencie, už nie je možné zanedbávať dielektrické straty v použitom dielektriku. Napájacie napätie sa pohybuje v jednotkách kV a vzdialenosť medzi elektródami je od 0,1mm až po niekoľko cm. Táto vzdialenosť závisí od použitého plynu, tlaku a ďalších parametrov[16].

Barrierový výboj existuje v niekoľkých možných konfiguráciách. Tvar a poloha elektród sa môže líšiť, môžu byť planárne, alebo aj cylindrické. Delenie dielektrických barrierových výbojov je rôzne, napr. podľa usporiadania elektród na objemové, povrchové a koplanárne.

DBD

Dielektrické barrierové výboje, alebo jednoducho barrierové výboje sú známe už pomerne dlho. Prvé zariadenie, ktoré slúžilo na generáciu ozónu ukázal Siemens v roku 1857.

DBD sa budí medzi elektródami, z ktorých aspoň jedna musí byť pokrytá dielektrickou vrstvou. Výboj je budený striedavým, alebo pulzným napätím. Množstvo preneseného náboja je limitované kapacitou zdroja, a to bráni prechodu výboja do oblúku.

Dielektrický barrierový výboj budí nízkoteplotnú nerovnovážnu plazmu, elektróny vo výboji účinne generujú excitované a nabitú častice a radikály. Plazma DBD je preto vhodná pre aplikácie v plazmochémii.

Vlastnosti výboja ovplyvňuje geometria konfigurácie výbojového priestoru a elektród, veľkosť, frekvencia budiaceho napätia, pracovný plyn a vlastnosti materiálu dielektrickej vrstvy. Vhodnými materiálmi pre dielektrickú bariéru sú najmä sklo, alebo kremičité sklo, v niektorých špeciálnych prípadoch sú použité keramické materiály a tenké smaltované alebo polymérne vrstvy. V niektorých aplikáciách sú ešte pridávané ochranné, alebo funkčné povlaky.

Celkovo sú rozlišované tri základné typy, a to povrchový, objemový a koplanárny dielektrický barrierový výboj.

Objemový DBD

Objemový barrierový výboj má konfiguráciu pri ktorej musia byť elektródy aj ich na nich nanosené dielektrické bariéry úplne oddelené. Výboj sa generuje a horí v medzi-elektrodovom priestore medzi paralelnými rovinnými, alebo valcovými elektródami. V homogénnom elektrickom poli v celom medzi-elektrodovom priestore vytvára plazma filamentárne mikrovýboje. Filamenty výbojov sú orientované kolmo na rovinu dielektrika, ich počet so zväčšujúcim sa budiacim napätím narastá.

2.5.4 Kĺzavý oblúkový výboj, Gliding Arc

Kĺzavý elektrický oblúkový výboj, tzv. Gliding Arc, generuje neizotermickú plazmu tvorenú slabo ionizovaným plynom. Výboj je budený medzi dvoma rohovými, postupne sa rozostupujúcimi elektródami, v rozsahu tlaku od veľmi nízkych, pod 10^{-9} Pa, až po vysoké v rádoch 10^6 Pa. Elektróny pri tomto výboji majú veľmi vysokú elektrónovú teplotu, zato teplota plynu je relatívne malá. Táto plazma zlepšuje chemické procesy prostredníctvom elektrónov, radikálov, excitovaných atómov, iónov a molekúl.

Konštrukčne sa Gliding Arc skladá z dvoch rohových elektród, ktoré sa rozchádzajú v smere prúdu pracovného plynu. Medzi elektródami je generované vysoké napätie a tečie prúd. Výboj sa formuje v mieste s najmenšou vzdialenosťou medzi elektródami, rozširuje sa, kľže pozdĺž elektród a mizne a nový výboj vzniká okamžite na tom istom počiatočnom mieste. Smer, ktorým sa výboj pohybuje je daný prúdeným plynu, geometriou elektród a priloženým napätím. Energia je prevádzaná priamo do plynu, elektródy môžu a nemusia byť chladné, závisí na dodávanej energii. Napätie sa pohybuje v rozmedzí okolo 30 kV a prúd okolo 0,1 až 5 A. Medzi elektródami vznikajú dva typy výboja. V najužšom mieste a bezprostredne nad ním vzniká oblúkový výboj, v dôsledku veľkej intenzity elektrického poľa. Oblasť výboja je charakteristická vysokou elektrónovou teplotou[19].

2.5.5 Plazma s mikrovlnným zdrojom

V literatúre uvádzaná trieda výbojov s označením mikrovlnné plazmové horáky, zahŕňa typovo rôzne konštrukcie. Pridávaním a spájaním pomenúvacích konvencií dostávame výrazy, ako „kapacitne viazaná mikrovlnná plazma“ a „mikrovlnne indukovaná plazma“. Mnoho priemyselných, ale aj laboratórných aplikácií používa pri mikrovlnnej plazme tok plynov, ako argón, kyslík alebo dusík.

Mikrovlnné plazmové horáky možno rozdeliť do troch kategórií ktoré sú prezentované na obrázku.

1. Plazma sa vytvára v rezonančnej dutine, ale vystupuje, ako dodatočný po-výboj prostredníctvom otvoru, ktorý neumožňuje propagáciu mikrovln mimo dutinu.
2. Plazma sa vytvára a emituje z dielektrickej trubice, ktorá prechádza cez štruktúru zosilňujúcu mikrovlnné pole, zvyčajne rezonančná dutina, alebo povrchová vlna (SW) tvz. iniciačný aplikátor.
3. Voľne sa rozširujúce plazmové trysky na konci jedno-elektrodovej štruktúry.

Povrchová vlna

Prvý uviedol koncept povrchovej vlny lord Rayleigh, po zistení, že v polo-nekonečnom elastickom médiu, zdroji konečných rozmeroch existujú dva druhy vln:

1. Vo všetkých smeroch šíriace sa priestorové vlny
2. Pozdĺž hranice média šíriace sa povrchové vlny

V literatúre sú povrchové elektromagnetické vlny označované, ako nevyžarujúce, viazané vlny, alebo vedené vlny. Povrchová vlna sa javí naviazaná na hranicu pozdĺž, ktorej sa šíri, vlna nesie energiu prevažne v malej vzdialenosti od rozhrania a toto rozhranie sleduje, aj keď je zakrivené.

Povrchové vlny existujú v dvoch typoch, a to prvý, kedy sú vlny spojené s bezstratovými dielektrikami, príkladom môže byť nevodivá tyč obklopená vzduchom. Druhý typ vln sa šíri pozdĺž vodivého materiálu obklopeného dielektrikom.

Mikrovlnný výboj s povrchovou vlnou, surfatron

Michel Moisan a kolektív, ako prví skúmali nízko výkonný, mikrovlnný plazmový horák. Vyvinuli efektívny zdroj povrchových vln na generáciu dlhých plazmových stĺpcov na mikrovlnnej frekvencii. Surfatron je vlastne vlnovod.

Konštrukcia je založená na štruktúre surfatronu, naň sa pripája koaxiálna časť, ktorú nasleduje kovová dýza, na špičke, ktorej sa vyskytuje výboj. Sériou experimentov potom ilustrovali hlavné elektromagnetické vlastnosti a výkonnosť koaxiálneho mikrovlnného plazmového horáku, pracujúceho pri frekvencii 2,45 GHz a s vstupným výkonom v rozsahu 10 až 180 W. Ukázali, že ladením tvaru horáka bolo možné kontrolovať a zlepšiť prenos energie do plazmy, ako aj stabilitu prevádzky, vzhľadom na zmeny vo výboji. Za týchto podmienok mohla byť konštrukcia zjednodušená. Prezentované postupy mali všeobecný charakter a mohli byť použité na rôznych konfiguráciách horákov[23].

2.6 Aplikácie plazmy

Rozsah aplikácii plazmy sa stále rozrastá, pokrývajúc skoro všetky odvetvia od medicíny až po ťažký priemysel a spracovanie odpadov.

Medzi veľmi známe aplikácie plazmy patrí, rezanie plazmovým horákom, opracovanie kovov, plazmové obrazovky televízorov, ale aj osvetľovacia technika. Zaujme aj možnosť plazmového spracovania kov obsahujúcich odpadov, kedy boli použité viaceré typy plazmových zdrojov a reaktorov. Ukázalo sa, že technológia tavenia oblúkovým plameňom ma vyššiu efektivitu na čistenie a extrakciu užitočných kovov, za zníženia odpadov a zníženia únikov toxických, tuhých trosiek [20].

V prípade aplikácii plazmy v medicíne, prichádza pojem plazmová medicína, plazma tu slúži, ako terapeutický prostriedok, zdroje plazmy sú špeciálne vyvíjané na ošetrovanie a liečenie rán [18]. Plazma tiež môže slúžiť, ako nástroj na ošetrovanie implantátov, kedy napríklad polydimethylsiloxán(PDMS) opracovaný plazmovou implantáciou imerzných iónov, vykazoval zlepšenie biokompatibility, zvýšenie cytokompatibility a zníženie genotoxicity [21]. Ďalším príkladom môže byť polykaprolaktónová membrána, ktorá bola ošetrená plazmou v zmesi plynov argónu a kyslíku. Membrána následne vykazovala zlepšenie proliferácie bunkových kultúr na povrchu [22]. Plazma sa dá používať aj na sterilizáciu, kde dosahuje veľmi dobrých výsledkov, najmä vďaka kombinácii procesov, ako sú deštrukcia genetického materiálu pôsobením UV žiarenia, erózia mikroorganizmov v dôsledku UV žiarenia, silných elektrostatických síl a pôsobenia reaktívnych častíc plazmy, oxidácia bunkových častí, dôsledkom voľných kyslíkových radikálov.

Povrchové úpravy

Ak reaktívne častice plazmy reagujú s povrchom materiálu, tak reagujú len s absorbovanými povrchovými monovrstvami, alebo prvými niekoľkými vrstvami materiálu samotného.

Medzi povrchové úpravy, môžeme v širšom pojme zahrnúť aj iónovú implantáciu za ponorenia do plazmy, depozíciu tenkých vrstiev a plazmové leptanie.

Iónovú implantáciu za ponorenia do plazmy – Keď energetický iónový zväzok prenikne do materiálu. Zväzok zostáva relatívne veľa vrstiev pod povrchom vďaka dostatočnému množstvu energie. Hĺbka prieniku iónov do materiálu sa pohybuje v závislosti od energie obvykle od 0,1 do 0,8 μm .

Depozícia tenkých vrstiev – Týmto pojmom rozumieme nanášanie tenkej vrstvy na povrch materiálu, bez zmeny objemových vlastností. Niektoré vrstvy sa nedajú nanášať v požadovanej kvalite pri vákuovom naparovaní a katódovom naprašovaní. Na to sa využíva chemická depozícia z plynnej fázy pomocou tepelného rozkladu pri vysokých teplotách. Tento proces sa v literatúre označuje ako CVD (chemical vapor deposition). Ak pri tomto procese dostatočne znížime tlak, možno v takom prostredí zapáliť tlecí výboj. Najčastejšie sa používa vysokofrekvenčný výboj.

Plazmové leptanie – Leptanie za pomoci plazmy, chápeme ako odstránenie materiálu, za účelom vytvorenia reliéfu.

Opracovanie povrchu plazmou môže pridať, alebo odobrať adsorbované vrstvy, môže realizovať chemické reakcie, pridať alebo odobrať funkčné skupiny na povrchu v závislosti na zvolených podmienkach. Plazma môže zmeniť fyzikálne vlastnosti povrchu, môže pridať, alebo odobrať povrchový náboj. Pri týchto všetkých zmenách, sa môžu významne zmeniť vlastnosti povrchu, zvlášť povrchová energia, ktorá ovplyvňuje výrazne vlastnosti, ako zmáčanlivosť, nasiakavosť, farbitelnosť, umývateľnosť.

2.7 Diagnostika vlastností povrchu

K charakterizácii zmien povrchových vlastností biomateriálu, bola vybraná metóda merania kontaktných uhlov. Táto metóda bola uprednostnená pretože, je jednoduchá a dáva nám rýchly prehľad o miere úpravy povrchu.

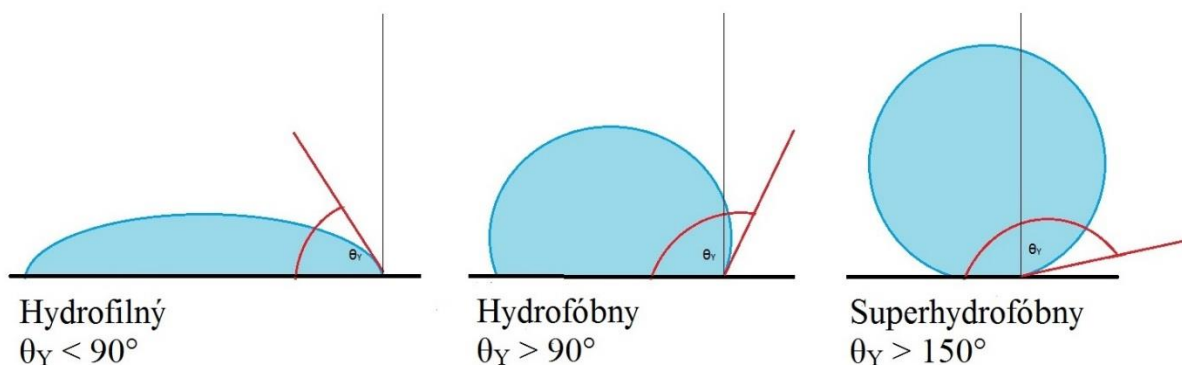
2.7.1 Kontaktný uhol

Kontaktný uhol môžeme definovať, ako uhol vytvárajúci sa na rozhraní medzi kvapalinou, plynom a tuhú látkou. Rozhranie kde naraz existuje a hraničí pevná látka, kvapalina a plyn sa nazýva trojfázové rozhranie. Goniometricky sa tento bod dá získať dotyčnicou z bodu kontaktu pozdĺž hranice. Kontaktný uhol je kvantitatívnou mierou zmáčania povrchu pevnej látky kvapalinou.

Ako bolo uvedené v sekcii 2.3.2, pri kontaktných uhloch menších ako 90° nastáva rozťahnutie kvapky po povrchu, povrch je hydrofilný, a teda sa zmáča. Pri uhloch väčších, ako 90° si kvapky udržiajú svoj tvar na povrchu, povrch je hydrofóbny, nezmáča sa. Môžu nastať aj prípady, kedy je kontaktný uhol väčší než 150° povrch je superhydrofóbny a kvapka skoro vôbec nemá kontakt v povrchom, nastáva tzv. lotosový efekt (viď Obrázok 7).

Spôsobov merania kontaktného uhlu je viacero. Medzi časté patrí Wilhelмова metóda, pomocou ktorej sa počíta kontaktný uhol na základe silového pôsobenia kvapaliny na tenký substrát, alebo Washburnova metóda, tá počíta nasakovanie kvapaliny do porézneho materiálu, zo závislosti výšky hladiny na čase sa potom vypočíta kontaktný uhol[24].

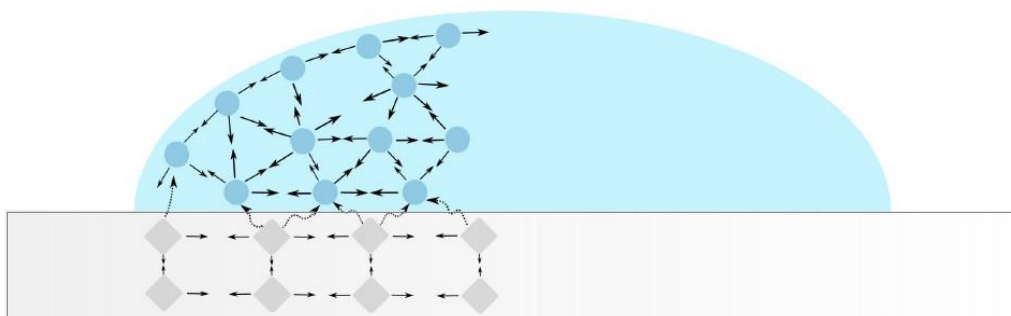
Goniometrická metóda patrí medzi jednu z najrozšírenejších metód na meranie kontaktného uhlu. Meria sa priamo dotyčnica na trojfázovom rozhraní. Pomocou pipety sa napipetuje kvapka na povrch vzorky, následne sa spraví snímka profilu kvapky pomocou systému so zabudovanou kamerou, software potom spočíta kontaktný uhol. Bližší popis aparatúry, pomocou ktorej prebiehalo meranie v tejto bakalárskej práci je potom uvedený v sekcii 3.3.



Obrázok 7: Hydrofilný, hydrofóbný a superhydrofóbný povrch

2.7.2 Voľná povrchová energia

Určenie voľnej povrchovej energie je jednou z najdôležitejších aplikácií merania kontaktného uhlu. Jednotkou je [N/m], tak ako pri povrchovom napätí kvapaliny γ , je to teda ekvivalent k povrchovému napätiu kvapaliny. Je to práca W potrebná na vytvorenie nového povrchu o jednotkovej ploche ΔA . Záleží aj na použitej kvapaline, ak uvažujeme ideálny prípad, tak tvar kvapky na skúmanom povrchu je určený povrchovým napätím kvapaliny. V kvapaline, tým ako na seba molekuly vzájomne pôsobia, je každá molekula v objeme kvapaliny ťahaná rovnomerne do všetkých smerov, a teda celková výslednica sily v kvapaline je nulová. Iná situácia nastáva na povrchu kvapaliny, kde molekuly nemajú všade okolo seba susedné molekuly kvapaliny aby sa výslednica síl rovnala nule. Dochádza k tomu, že vnútorné objemové molekuly sú ťahané smerom nahor, a vzniká tak vnútorný tlak (viď Obrázok 8).



Obrázok 8: Vzájomné pôsobenie molekúl[24]

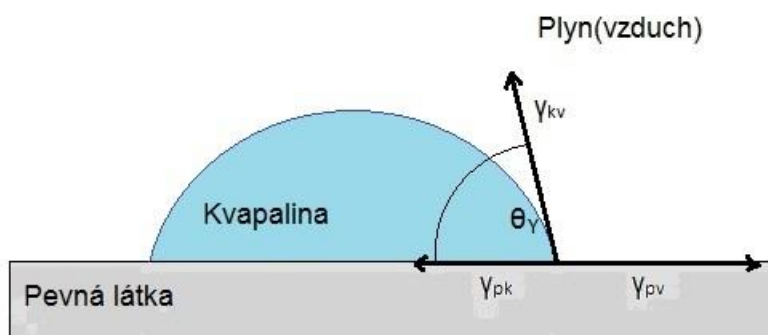
Výsledkom týchto dejov je, že kvapka kvapaliny zmenší svoj povrch pre udržanie, čo najmenšej voľnej povrchovej energie. Malinké kvapky a bublinky majú sférický tvar, nakoľko je to najvýhodnejší tvar, čo sa týka povrchovej energie. Túto medzi-molekulovú interakciu nazývame povrchové napätie. Kvapka je bežne deformovaná pod vplyvom vonkajších síl, ako napr. gravitačnej sily, následkom čoho, sa musí potom kontaktný uhol určovať kombináciou vonkajšej sily a povrchového napätia.

Prvý povrchové napätie popísal Thomas Young. Kontaktný uhol kvapky na ideálnom povrchu definovaný mechanickou rovnováhou danej kvapky pod vplyvom trojfázového

rozhrania. Youngova rovnica, popisujúca rovnováhu na tomto rozhraní je (R 3), kde γ_{pk} , γ_{pv} , γ_{kv} je označenie pre povrchové napätie na rozhraní pevná látka-kvapalina, pevná látka-vzduch a kvapalina-vzduch, potom θ_Y označuje Youngov kontaktný uhol[25] (viď Obrázok 9).

$$\gamma_{pv} = \gamma_{pk} + \gamma_{kv} \cos \theta_Y, \quad (R 3)$$

Povrchová energia pevnej látky sa následne stanoví z nameraných kontaktných uhlov pomocou modelu medzi-molekulovej interakcie medzi pevnou látkou a kvapalinou. Interakcii je viacero druhov, tak ako výpočtových modelov, pre povrchovú energiu je viac, v závislosti na tom, akú interakciu započítavame a aký materiál, kvapalinu používame.



Obrázok 9: Youngov kontaktný uhol

Fowksow model

Vychádzajú z neho ďalšie modely, stále používané. Voľná povrchová energia je podľa F.M.Fowksa tvorená sumou nezávislých komponentov, ktoré náležia jednotlivým medzifázovým interakciám. Interakcie závisia na vlastnostiach povrchu aj kvapaliny. Voľnú povrchovú energiu teda dostávame súčtom (R 4), kde γ^d , γ^p , γ^h , γ^i , γ^{ab} , je disperzná, polárna, vodíková, indukčná a acidobázická zložka.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^h + \gamma^i + \gamma^{ab}, \quad (R 4)$$

Po obmedzení len na disperznú časť zložky a aplikácii Berthelotovho pravidla, dostávame pre prácu adhézie vzťah (R 5), pro stanovenie neznámej hodnoty γ_{sv}^d stačí meranie kontaktného uhlu s jednou nepolárnou kvapalinou.

$$W_a^d = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \quad (R 5)$$

Model OWRK

Owens Wendet navrhol rozdelenie celkovej povrchovej energie, pevnej látky či kvapaliny do dvoch zložiek, a to disperznú silovú zložku γ^d a zložku vodíkovej väzby γ^p (R 6).

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (R 6)$$

Navrhnutá rovnica bola rozšírená Fowksom. Kombináciou tejto rovnice spolu s Duprého vzorcom vznikol nasledujúci vzťah (R 7), pre stanovenie povrchovej energie je však treba merať kontaktné uhly dvoch kvapalín.

$$(1 + \cos \alpha) \gamma_l = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \right) \quad (R 7)$$

Acidobázický model

Táto metóda umožňuje stanovenie elektrón-akceptornej a elektrón-donornej zložky voľnej povrchovej energie. Celkovú povrchovú energiu potom tvorí súčet disperznej (LW) a acidobázickej (AB) zložky (R 8), kde LW označuje celkovú disperznú Lisfshitz-Van der Wallsovu interakciu a AB poukazuje na acidobázickú alebo elektrón-akceptor / elektrón-donor interakciu podľa Lewisa.

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (R 8)$$

Povrchová energia môže byť vypočítaná podľa Young-Doupreho rovnice (R 9), vyjadrením termínov kyslá zložka γ^+ (akceptorový efekt) a zásaditá zložka γ^- (donorový efekt), kde i označuje kvapalnú a j označuje pevný materiál. Hodnoty môžu byť zisťované z kontaktných uhlov troch rôznych kvapiek, z nich dve musia mať polárnu zložku.

$$(1 + \cos \theta_i) = 2 \left(\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+} \right) \quad (R 9)$$

Polárna zložka je potom určená (R 10).

$$\gamma^{AB} = 2 \sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (R 10)$$

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Vybraný materiál

Pre túto bakalársku prácu bol použitý polykaprolaktón, dodávaný firmou Sigma-aldrich vo forme peletiek, ktorý bol následne upravený pre potreby bakalárskej práce. Takto upravený materiál bol vystavený plazmovému výboju, následne boli charakterizované zmeny v kontaktnom uhle a povrchovej energii.

3.2 Aparatúra použitá k povrchovej modifikácii

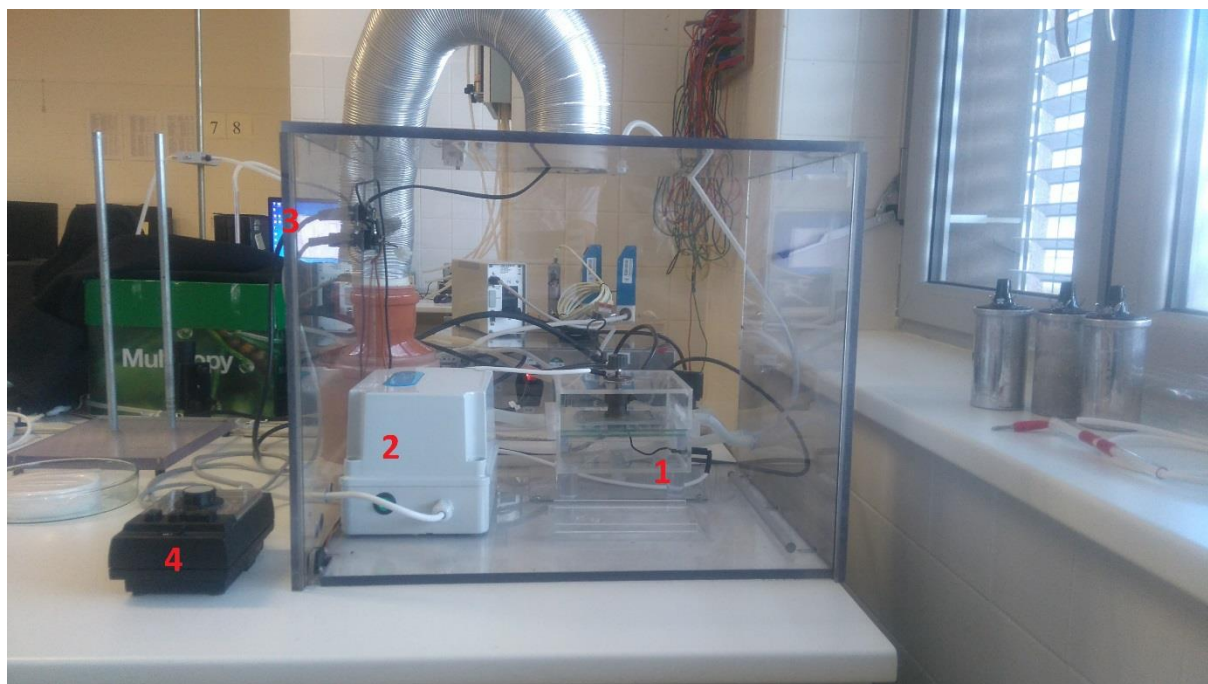
Celkovo boli experimenty povrchovej modifikácie prevádzané na troch aparátúrach, každá pre iný typ plazmatického výboja.

3.2.1 DBD

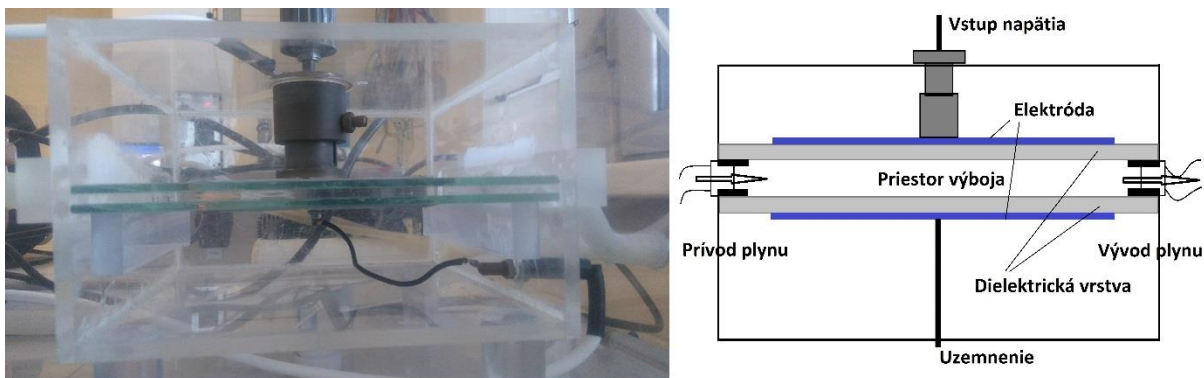
Dielektrický barierový výboj je budený v aparátúre, konštrukcie doc. RNDr. Františka Krčmy, Ph.D., skladajúcej sa s vysokofrekvenčného zdroja striedavého napätia, dodávaného firmou Lifetech, DBD reaktoru a časovo nastaviteľného spínaču, kde tak samotný reaktor, ako aj celá aparátúra sú v ochrannom polykarbonátovom boxe s odnímateľným vstupom (viď Obrázok 10). Aparátúra ma celkové vnútorné rozmery 400x490x390 mm³ a v nej je umiestnený reaktor o vnútorných rozmeroch 150x145x90 mm³.

Výboj je generovaný medzi dvoma tabuľami sodného skla o rozmeroch 140x150 mm², na ktoré boli centrálné naparené hliníkové vodivé plochy o rozmeroch 70x90 mm². Tieto plochy, tvorili elektródy, jedna bola napojená na zdroj vysokého napätia a druhá uzemnená. Vzdialenosť medzi elektródami je regulovateľná pomocou závitú, a tým sa dá meniť objem výboja. Do medzi-elektrodového priestoru ústi prívod plynu, ktorým sa dá meniť atmosféra medzi elektródami (viď Obrázok 11).

Aparátúra je napojená na prívod plynu, ten je realizovaný z tlakových fliaš cez prietokomer, ktorým je regulované množstvo pretekajúceho plynu za minútu, pre aplikácie v atmosfére vlhkého vzduchu alebo atmosfére amóniových pár, bola zaradená do zostavy premývačka s destilovanou vodou alebo 26% roztokom amoniaku.



Obrázok 10: Aparatúra DBD, 1 rektor s elektródami, 2 vysokofrekvenčný zdroj, 3 ochranný box, 4 spínač



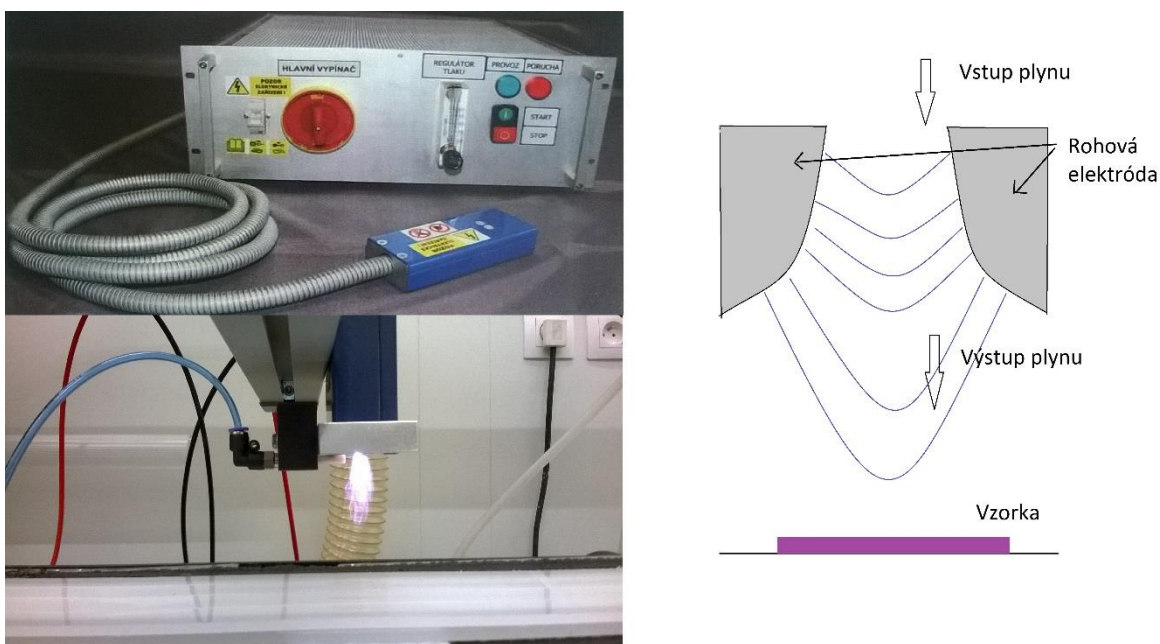
Obrázok 11: Konštrukcia reaktoru (vľavo) a schéma reaktoru (vpravo)

3.2.2 Gliding Arc

Na rozdiel od ostatných dvoch aparátúr, gliding arc bol súčasťou vybavenia výskumného centra CEITEC. Samotná prístroj bol umiestnený v čistých laboratóriách, pre pokročilé nano a mikrotechnológie.

Aparatúra určená k plazmovej povrchovej úprave za atmosférického tlaku, dodávaná firmou Radan spol s.r.o., pozostáva zo zdroja, pri napájanom napätí 230 V, frekvencii 50 Hz a príkone 450 W a z trysky. Trysku tvoria dve rohové elektródy, medzi ktorými horí oblúkový výboj, ktorý je vyfukovaný z medzi-elektrodového priestoru (viď Obrázok 12). Konštrukcia trysky je vertikálne 1D nastaviteľná, umožňujúca nastaviť vzdialenosť trysky od posuvného podložného mechanizmu. Posuvný mechanizmus je konštruovaný, ako pohyblivý pás s možnosťou nastavenia rýchlosti a smeru posunu pásu. Na posuvný mechanizmus je položená kamenná sľudová doska, ktorá chráni pás pred výbojom, a slúži ako podložná doska pre vzorky.

Súčasťou zariadenia je aj pneumatický systém, zdroj stlačeného vzduchu min. 500 kPa, minimálny tok plynu je 20 l/min.



Obrázok 12: Zdroj(hore vľavo), aparatúra (dole vľavo), schéma (vpravo)

3.2.3 Mikrovlnný výboj s povrchovou vlnou, Surfatron

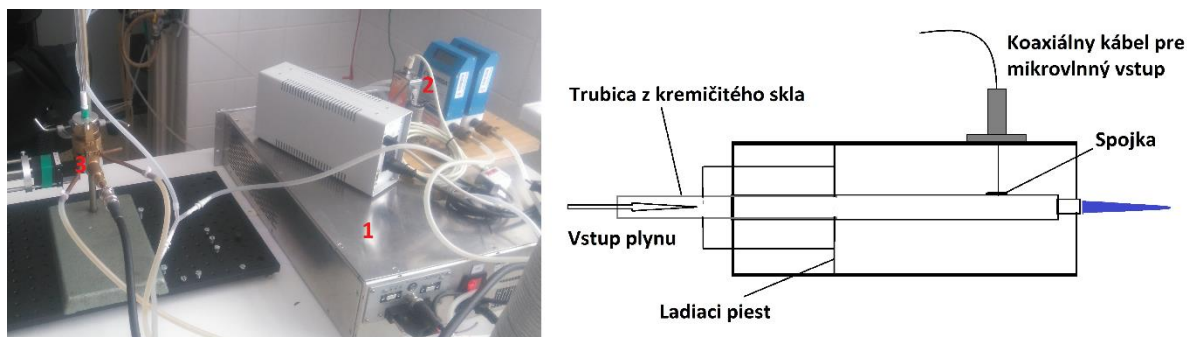
Aparatúra je realizovaná mikrovlnným zdrojom dodávaným firmou Sairem, a samotným surfatronom, s dodatočnými úpravami.

Surfatron je relatívne malá komerčne dostupná súčiastka, vyvírajúca rezonančnú dutinu, skladajúca sa z dvoch súosých valcových plášťov, ktoré spolu vytvárajú úsek koaxiálneho vedenia, je to vlastne vlnovod elektromagnetických vln, ktorý pracuje pri 2,45 GHz. Dutina je na jednej strane ukončená stenou s kruhovým otvorom, na druhej pohyblivým piestom umožňujúcim ladenie surfatronu. Medzi stenou s otvorom a vnútorným valcom, je niekoľkomilimetrová štrbina, ktorá má požadované tvary. Povrchová vlna udržiava plazmový stĺpec v dielektrickej trubici, vyrobenej z kremičitého skla o vonkajšom priemere 8 mm a vnútornom 3 mm, je umiestnená v ose surfatronu, tak aby tesne zapadala. Jeden koniec trubice je pripojený na prívod pracovného plynu.

Cez otvor v stene plášťa je radiálne zavedený koaxiálny kábel, ktorý privádza energiu do surfatronu. Samotná povrchová vlna je budená v mieste štrbiny medzi vnútorným valcom a na neho kolmou podstavou surfatronu (viď Obrázok 13). Telo surfatronu je chladené vodou.

Výboj bol zapalovaný pomocou vysokofrekvenčného generátora a udržiavaný postupujúcou elektromagnetickou vlnou, ktorá sa propagovala medzi plazmou a dielektrickou trubicou.

Pracovný plyn je tvorený samotným argónom, alebo zmesou argónu a kyslíku, alebo argónu a dusíku. Prietok plynov z tlakových fliaš je regulovaný pomocou prietokomerov.



Obrázok 13: Aparatúra, 1 mikrovlnný zdroj, 2 sústava prietokomerov, 3 surfatron (vľavo), schéma (vpravo)

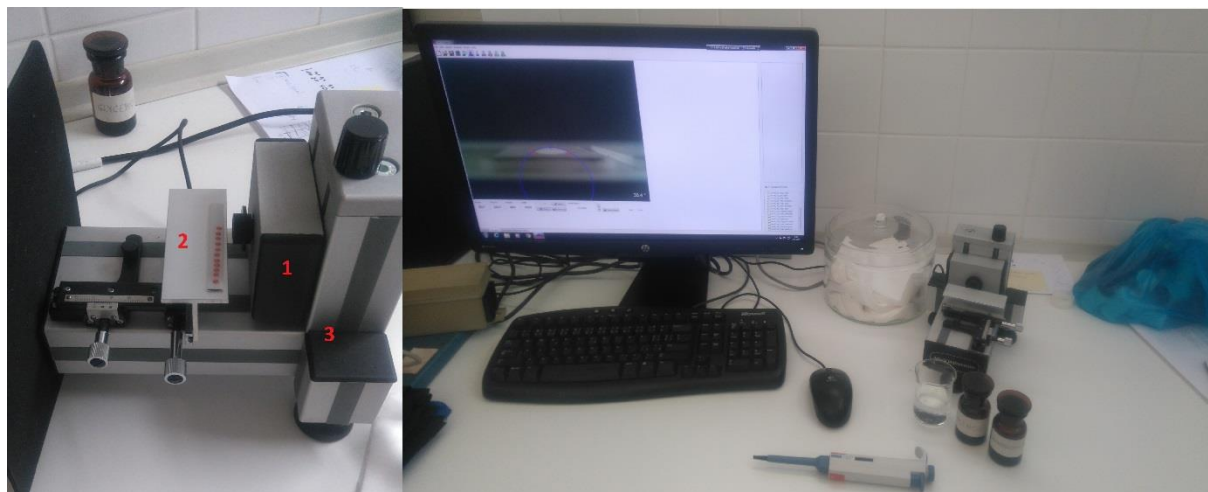
3.3 Aparatúra použitá k analýze výsledkov povrchovej modifikácie

Na meranie kontaktného uhlu, bola použitá analýza kontúr kvapky pomocou počítača a systému vyhodnotenia povrchovej energie, zariadenia See System od firmy Advex Instruments. Povrchová energia bola stanovená z kontaktných uhlov troch kvapalín (voda, ethylén glykol, dijodomethán) metódou sediacej kvapky (sessile drop). Táto technika spočíva v zachytení obrazu kvapky kvapaliny, ktorá je umiestnená na pevnom podklade, kvapku následne analyzujeme. Jedná sa o jednoduchú nepriamu metódu, kde je kontaktný uhol stanovený pomocou dotýčnice kvapky kvapaliny s pevným povrchom. Kontaktný uhol je definovaný vyššie v teoretickej časti práce v sekcii 2.7.1.

Aparatúra pozostáva z PC a meracieho zariadenia, ktoré je pripojené cez USB 2.0 port. Samotné meracie zariadenie je zložené z 1D vertikálne posúvateľnej, farebnej UVC kamery o rozlíšení 2Mpix (1600 x 1200) so skleneným objektívom a z pohyblivého 2D horizontálne nastaviteľného stolčeka, pre uloženie vzorky, toto všetko je na hliníkovom tele nosiča (viď Obrázok 14).

K aparatúre je dodávaný aj software (See Software), ovládajúci všetky potrebné operácie na výpočet voľnej povrchovej energie a kontaktného uhlu. Po zachytení obrázku a následnom zlíčovaní kontúr kvapky operátorom, software automaticky vypočíta a zobrazí kontaktný uhol, ktorý je zvieraný kvapkou a povrchom. Software umožňuje výpočet povrchovej energie na základe najčastejších používaných modelov (Neumann, Wu, Owens-Wendt-Rable-Kaeble, Liftshitz-van der Waals/acido-bázický a ďalšie), zahrňujúc analýzu neistoty .

Okrem dodávanej aparatúry je potrebná pipeta, a sada testovacích kvapalín v závislosti na používanom výpočtovom modeli.



Obrázok 14: 1 snímacia kamera, 2 stolček, 3 telo prístroja (vľavo), aparatúra (vpravo)

3.3.1 Kvapaliny použité k modifikácii a analýze

Kvapaliny, závisia na použítom modele, v prípade tohto merania bol použitý troj-kvapalinový Liftshitz-van der Waals/acido-bázický model. Meranie prebiehalo s dest. vodou, ethylénglykolom a dijodomethánom. Dijodomethán a ethylén glykol boli dodané firmou Sigma-Aldrich.

Použitý 26% roztok amoniaku bol dodaný firmou Mikrochem Trade s.r.o., celkovo bolo v premývačke použité 0,15 l roztoku amoniaku.

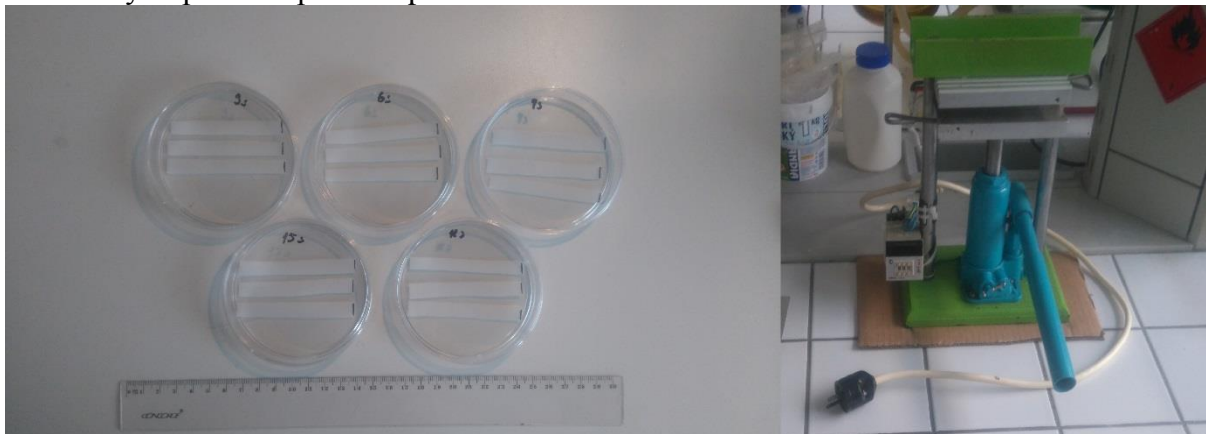
3.4 Postup práce

3.4.1 Príprava vzoriek pre povrchovú modifikáciu

Na úvod boli peletky polykaporlaktónu konvertované vytemperovaným lisom na fólie o hrúbke, približne 0,77mm. Následne boli fólie rezané na potrebné rozmery vybrané pre každú aplikáciu, DBD pásy 10x70 mm², pre Gliding Arc pásy 25x70 mm², pre Surfatron boli pásy 10x12,5 mm².

Pásky boli uskladnené v plastových petriho miskách na tmavom mieste. Všetky pásy, ktoré mali byť opracované boli označené čiernou čiarou na okraji, ktorá označovala modifikovanú stranu pásy, aby nedošlo k omylu.

S polykprolaktómom a vylisovanými fóliami, bolo manipulované zásadne v rukaviciach, s narezanými páskami potom s pinzetou.



Obrázok 15: Vzorok pripravenej modifikácii (vľavo), Lis s možnosťou ohrevu pre konverziu peletiek na fólie (vpravo)

3.4.2 Povrchová modifikácia

Modifikácia pomocou DBD

Najprv bola vybraná vzdialenosť elektród, aby bola plazma čo najhomogénnejšia. Homogenita plazmy bola kontrolovaná vizuálne. Vybraná najvhodnejšia vzdialenosť elektród bola 3mm, so stúpajúcou vzdialenosťou rástla nehomogenita plazmy, pri tejto vzdialenosti bola frekvencia 700 Hz.

Po vybraní vhodnej vzdialenosti medzi elektródami, bola následne pripravená zmes plynov a to suchý vzduch, vlhký vzduch, a vzduch obohatený parami amoniaku. Suchý vzduch bol zmesou dusíka a kyslíka v pomere 4:1 pri celkovom prietoku 5 l/min. Vlhký vzduch bol tou istou zmesou kyslíka a dusíka pri rovnakom prietoku s tým, že na vedenie zmesi plynu bola pridaná premývačka s destilovanou vodou. Obdobne tomu bolo aj v prípade amóniových pár, kde bol v premývačke roztok amoniaku. Plyny boli vpúšťané do medzi-elektrodového priestoru z tlakových fliaš, regulované boli prietokomermi.

Následne bola nastavená doba opracovania, zvolené časy boli 3 s, 6 s, 9 s, 12 s a 15 s. Čas sa nastavil na spínačom mechanizme.

Do medzi-elektrodového priestoru boli vkladané vzorky, tri pásy o rozmere 10x70 mm², po zavretí krytu elektrodového priestoru a aj aparatury, bol spustený prívod plynu. Plyn prúdil do medzi-elektrodového priestoru 1min pred, počas a aj 1 min po modifikácii vzorky, aby bola atmosféra v medzielektrodovom priestore homogénna.

Najprv boli opracované vzorky v zvolených časoch 3s, 6s, 9s, 12s a 15s v atmosfére suchého vzduchu, následne boli charakterizované pomocou See Systému, takto to bolo aj v prípade kedy bola použitá atmosféra vlhkého vzduchu a pár roztoku amoniaku.

Potom bolo naraz opracovaných 6 vzoriek spolu so 6 referenčnými vzorkami, tie boli následne uskladnené v plastových petriho miskách, ktoré boli zabalené do polyetylénovej

fólie a prelepené páskou po okraji prekrytia. Vzorky boli potom charakterizované po dobu jedného mesiaca.

Modifikácia pomocou Gliding Arc

Opracovanie kĺzavým elektrickým oblúkovým výbojom (Gliding Arc) bolo za štandardných podmienok, bez pridaných aditív, v atmosfére suchého vzduchu, pri toku 707,92 l/h. Vzďialenosť výboja od vzorky bola nastavená na 10mm. Tri vzorky o rozmeroch 25x70 mm² boli uložená v jednej ose za sebou na sľudovú dosku. Doska, aj so vzorkami bola uložená na posuvný mechanizmus, vzďialenosť vzoriek od výboja bola 10mm, rýchlosť opracovania bola 100 mm/s. Symetria opracovania bola zaistená posunom vzorky o 5 mm voči zvislej ose trysky, šlo teda o dva „prejazdy“ plazmy. Frekvencia výboja bola 50 Hz pri výstupnom napätí 10 kV.

Najprv bola za štandardných podmienok opracovaná vzorka spolu s referenčnou vzorkou, tie boli následne charakterizované pomocou See Systému.

Potom bolo naraz opracovaných 6 vzoriek spolu s referenčnými vzorkami, tiež za štandardných podmienok. Po modifikácii boli vzorky uložené do plastových petriho misiek, ktoré boli následne po okraji prekrytia prelepené páskou a uložené v uzatvárateľnom obale a skladované v laboratóriu pri konštantných podmienkach. Vzorky boli následne postupne počas jedného mesiaca charakterizované pomocou See Systému.

Modifikácia pomocou mikrovlnného výboja s povrchovou vlnou

Modifikácia pomocou výboja s povrchovou vlnou, surfatronu, bola realizovaná bez pridaných aditív, Pracovná frekvencia bola nastavená na 2,45 GHz, výkon bol nastavený v rozmedzí od 9 do 12 W v závislosti na použitej zmesi plynov. Generovaná plazma bola s studená (približne 40 °C) a mala vysokú hustotu.

Zmes plynov bola privádzaná z tlakových nádob, prietoky plynov boli regulované na prietokomeroch. Zmes bola tvorená argónom, ktorý bol privádzaný aj samostatne, pri prietoku 7 l/min, a kyslíkom alebo dusíkom, pri prietokoch 0,2 alebo 0,4 l/min.

Vzorky o rozmeroch 10x12,5 mm² boli podložené, tak aby bol výboj v priamom kontakte s povrchom vzorky. Opracovaných bolo vždy 12 vzoriek pre jednotlivé nastavenia.

Po modifikácii boli následne vzorky charakterizované pomocou See Systému, každá vzorka samostatne.

3.4.3 Vyhodnotenie modifikovaných vzoriek

Vyhodnotenie modifikovaných vzoriek prebiehalo pomocou softvéru See System od firmy Advex Instruments. Analyzovaná bola kontúra kvapky na povrchu vzorky, povrchová energia bola potom stanovená z kontaktných uhlov troch rôznych kvapalín, a to dest. vody, ethylénglykolu a dijodomethánu.

Vzorka vo forme pásky, bola za pomoci pinzety položená na pohyblivý stolček. Pipetou sa na vzorku naniesla kvapka o objeme 3μl, potom do 5sekúnd, bola spravená fotografia kvapky, Itým bolo zamedzené roztekание pod vplyvom gravitačnej, alebo inej sily pôsobiacej na kvapku. Takto bolo na povrch vzorky nanesených a odfotených 11 kvapiek, aby bolo možné

eliminovať prípadné nehomogenity alebo chyby experimentátora. Kontaktné uhly, ktoré sa značne odlišovali od ostatných, boli z meranej sady vylúčené.

Povrchová energia, bola následne stanovená pomocou acido-bázického modelu, ktorý umožňuje výpočet celkovej povrchovej energie, ale hlavne oddelenie polárnej a nepolárnej časti, pričom polárna časť môže byť ďalej rozdelená na acidickú (Sg-) a bázickú (Sg+), to umožňuje detailnú charakteristiku študovaného povrchu.

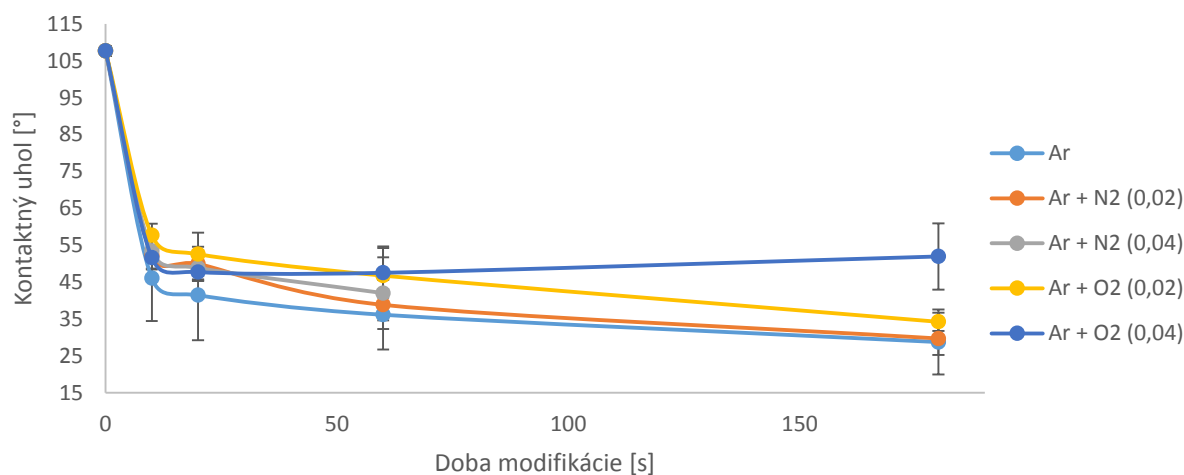
Reporty charakteristiky povrchu boli následne vyexportované vo formáte textového dokumentu, a ďalej spracované pomocou programov Microsoft Excel 2013.

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Namerané výsledky sú prezentované v grafoch. Spomedzi troch kvapalín používaných k diagnostike bola, ako najvhodnejším ukazovateľom vybraná voda. Zmeny kontaktného uhlu pre ethylén glykole, majú rovnaký trend, ako pre vodu, nakoľko obe sú to polárne kvapaliny. Dijodomethán, ako nepolárna kvapalina nesledoval tak významne trend, pretože pomocou plazmy je upravená najmä acidobázická zložka povrchovej energie, a tá ovplyvňuje hlavne polárne kvapaliny. Vzhľadom na to sú tiež uvádzané len zmeny celkovej povrchovej energie a jej acidobázickej zložky.

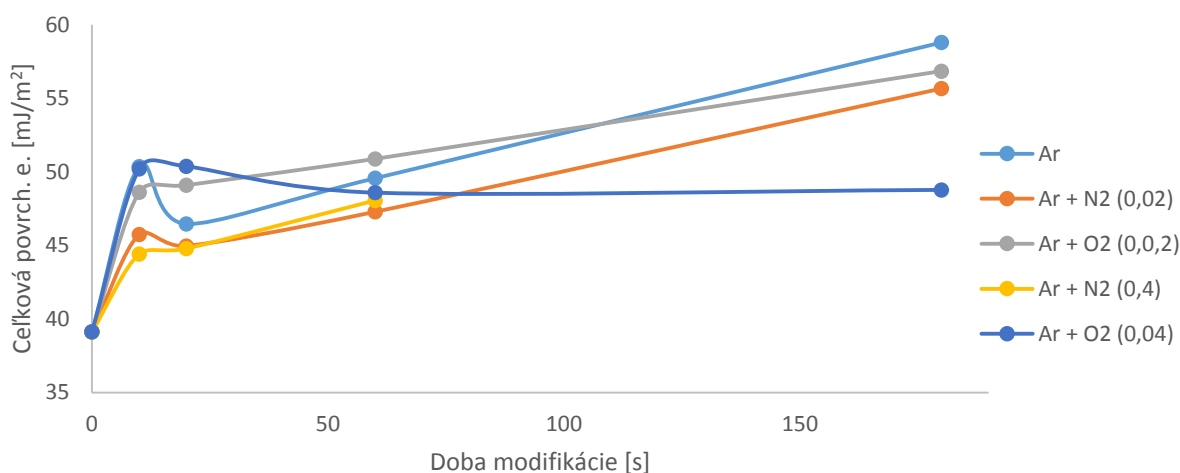
Výstupy celkovej a acidobázickej časti povrchovej energie nemajú, pre dané grafy neistoty, nakoľko používaný program ponúka vypočítanú hodnotu bez neistoty.

4.1 Modifikácia pomocou mikrovlnného výboja s povrchovou

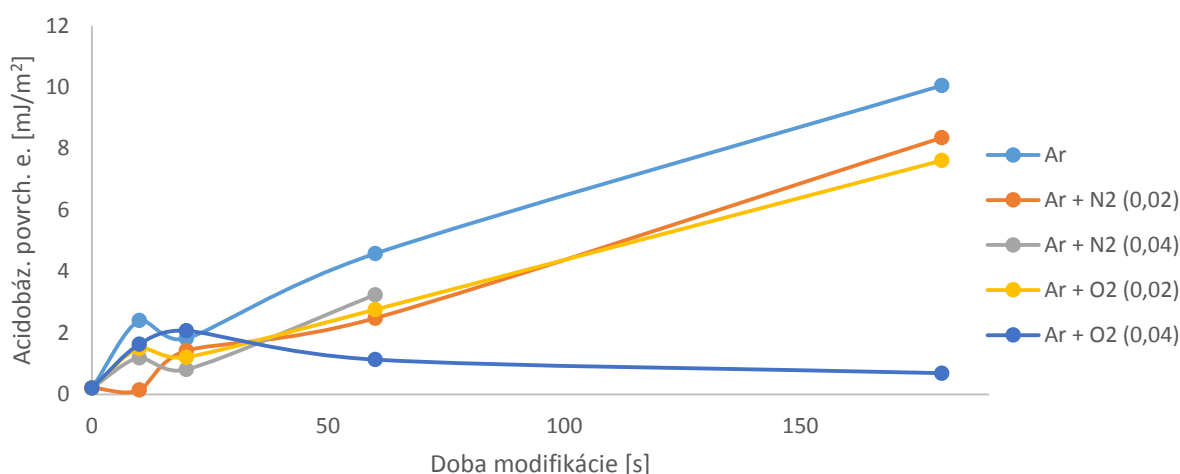


Graf 1: Závislosť zmeny kontaktného uhlu vody na dobe modifikácie pomocou mikrovlnného výboja s povrchovou vlnou. Boli použité nasledujúce zmesi plynov Ar (7 l/min), Ar + N₂ (0,02 l/min), Ar + N₂ (0,04 l/min), Ar + O₂ (0,02 l/min), Ar + O₂ (0,04 l/min)

V Graf 1 sú uvedené výsledky modifikácie pre mikrovlnný výboj s povrchovou vlnou. Ten modifikoval daný povrch veľmi účinne, pre všetky skúšané zmesi plynov. Zmena kontaktného uhlu je 70°. Efektivita opracovanie s postupom času klesala, po viac ako minúte sa už kontaktný uhol nezmenil. Najlepšie výsledky v zmysle hydrofilicity má výboj zapáľovaný len v čistom argóne. Všetky výstupy však ukazujú, že posun k hydrofóbnym vlastnostiam povrchu nenastane.



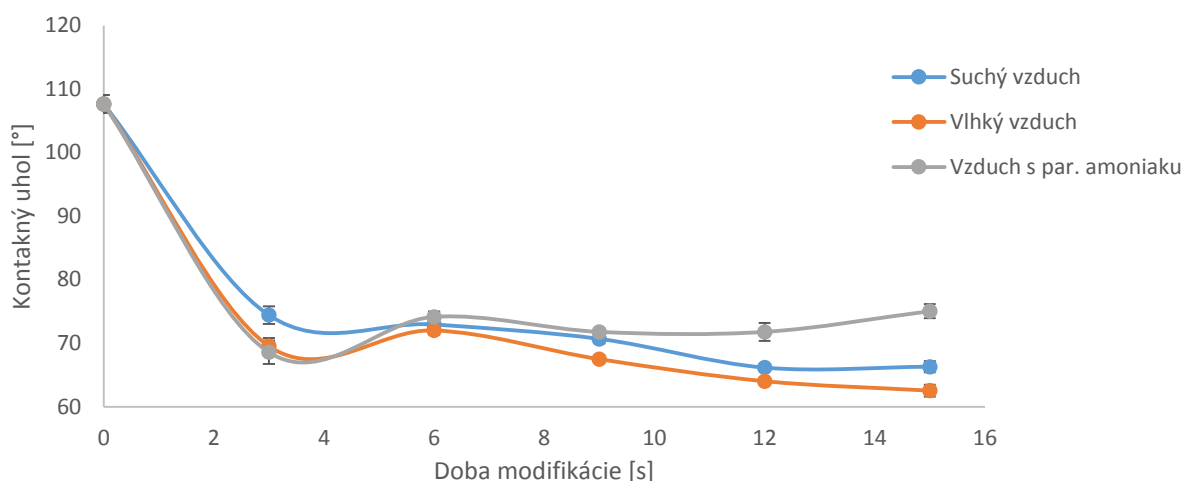
Graf 2: Závislosť zmeny celkovej povrchovej energie na dobe modifikácie pomocou mikrovlnného výboja s povrchovou vlnou, pre zmesi plynov Ar (7 l/min), Ar + N₂ (0,02 l/min), Ar + N₂ (0,04 l/min), Ar + O₂ (0,02 l/min), Ar + O₂ (0,04 l/min)



Graf 3: Závislosť acidobázickej zložky povrchovej energie na dobe modifikácie pomocou mikrovlnného výboja s povrchovou vlnou, pre zmesi plynov Ar (7 l/min), Ar + N₂ (0,02 l/min), Ar + N₂ (0,04 l/min), Ar + O₂ (0,02 l/min), Ar + O₂ (0,04 l/min)

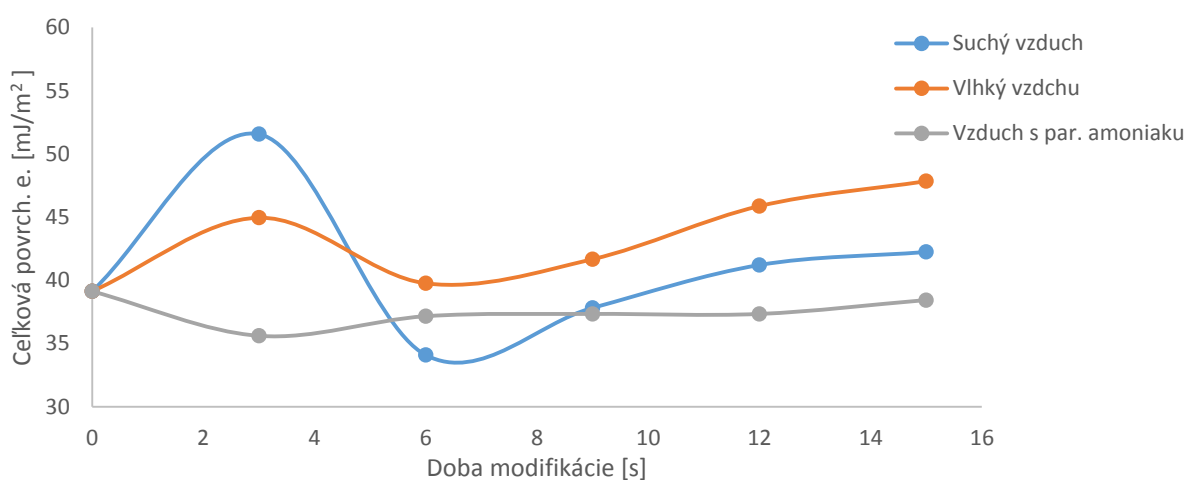
Celková povrchová energia modifikovaného materiálu (vid' Graf 2) po úprave vzrástla, kedy dochádzalo hlavne k nárastu jej zložky. Z výsledkov plynie, že mikrovlnný výboj s povrchovou vlnou je schopný aj pri veľmi malých výkonoch 9 až 12 W výrazne ovplyvniť povrchové vlastnosti PCL. Až na zmes 7 l/min argónu s 0,04 l/min kyslíku s rastúcim časom rástla aj acidobázická zložka povrchovej energie (vid' Graf 3)

4.2 Modifikácia pomocou DBD

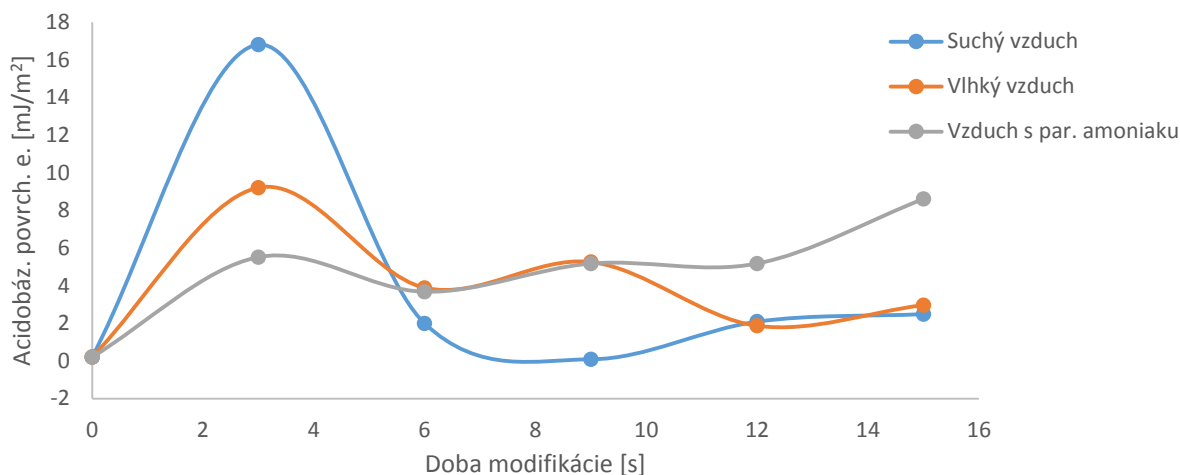


Graf 4: Závislosť zmeny kontaktného uhlu na dobe modifikácie pomocou DBD výboja pri atmosférach suchého, vlhkého vzduchu a vzduchu s prímiesou pár roztoku amoniaku

Dielektrický bariérový výboj modifikoval povrch, ktorý sa následkom modifikácie stal hydrofilným. Zmena však nebola taká výrazná, ako tomu bolo pri mikrovlnnom výboji s povrchovou vlnou, aj tak stále všetky posúvali vlastnosti povrchu v prospech hydrofilicity a nie hydrofobicity (viď Graf 4). Na druhú stranu sú chyby meraní kontaktného uhlu menšie, čo by mohlo značiť lepšiu uniformitu opracovania.

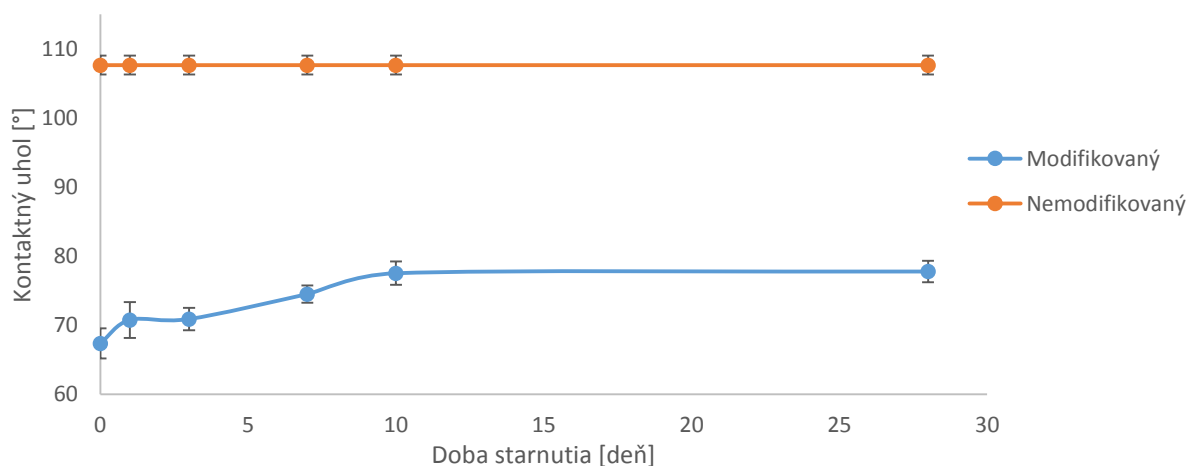


Graf 5: Závislosť zmeny celkovej povrchovej energie na dobe modifikácie pomocou DBD výboja pri atmosférach suchého, vlhkého vzduchu a vzduchu s prímiesou pár roztoku amoniaku



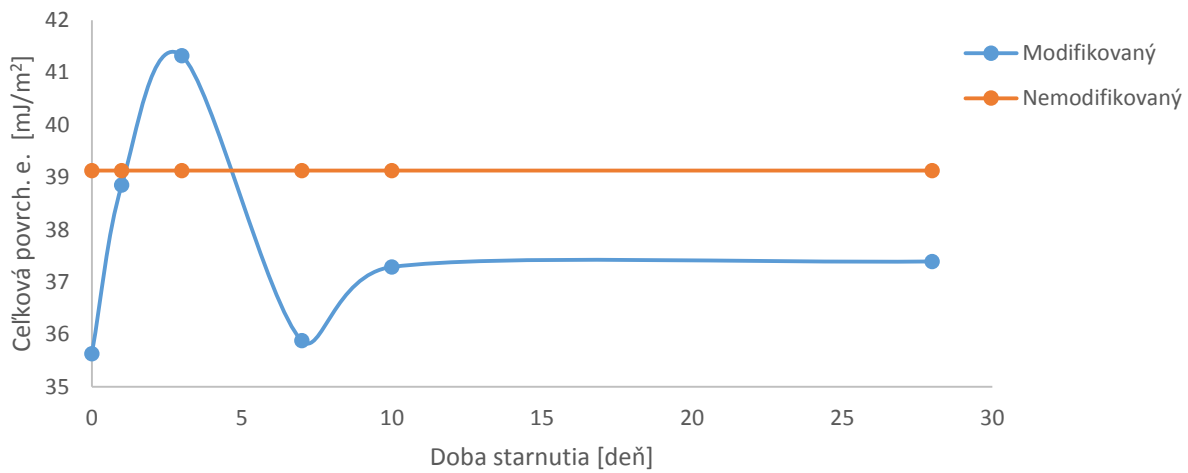
Graf 6: Závislosť zmeny acidobázickej zložky povrchovej energie na dobe modifikácie pomocou DBD výboja pri atmosférach suchého, vlhkého vzduchu a vzduchu s prímiesou pár roztoku amoniaku

Celková povrchová energia vzrástla najviac v prípade atmosféry vlhkého vzduchu a najmenej v prípade vzduchu s parami roztoku amoniaku (viď Graf 5). Naopak acidobázická zložka povrchovej energie najviac vzrástla práve v prípade atmosféry vzduchu s parami roztoku amoniaku (viď Graf 6). Nedá sa teda jendoznačne povedať, ktorý z prímiesí je pre dlhšie aplikácie najvhodnejšia.

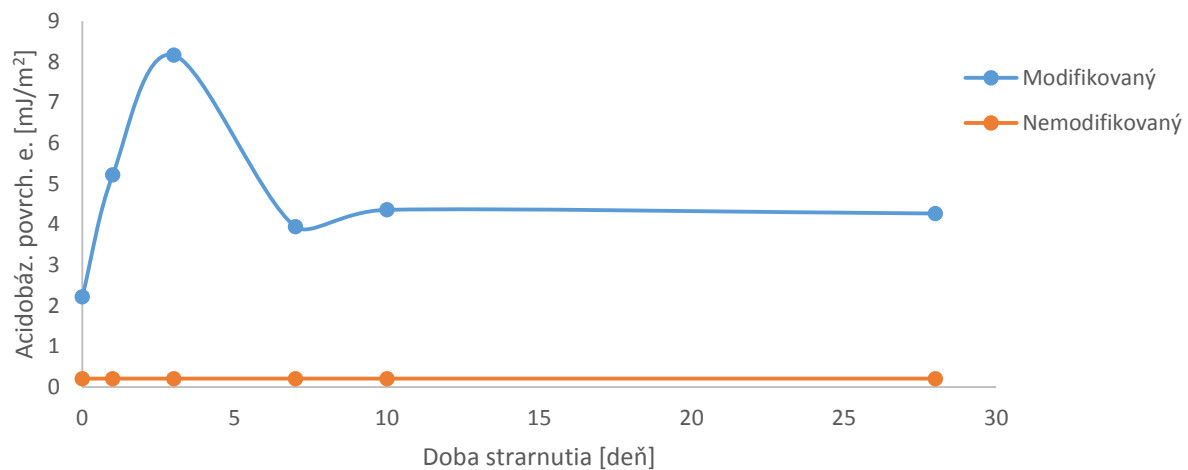


Graf 7: Závislosť kontaktného uhlu vody na starnutí úpravy povrchu modifikovaného DBD výbojom

V prípade kedy bola sledovaná zmena kontaktného uhlu modifikovanej vzorky vzhľadom na čas, sa ukázalo, že DBD opracovanie je pomerne stabilné, a strata hydrofilicity bola pomerne malá, ukazuje Graf 7.



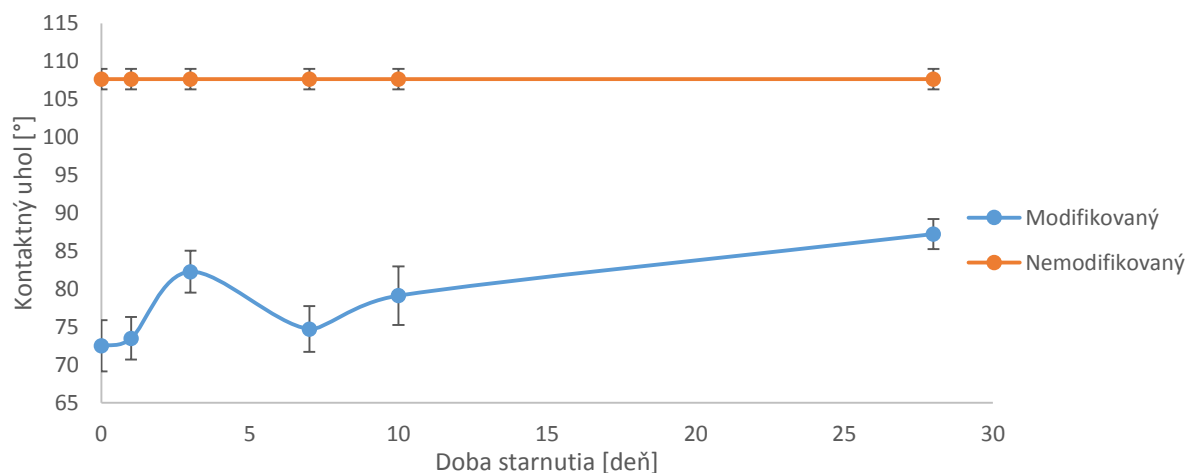
Graf 8: Závislosť celkovej povrchovej energie na starnutí úpravy povrchu modifikovaného DBD výbojom



Graf 9: Závislosť acidobázickej zložky povrchovej energie na starnutí úpravy povrchu modifikovaného DBD výbojom

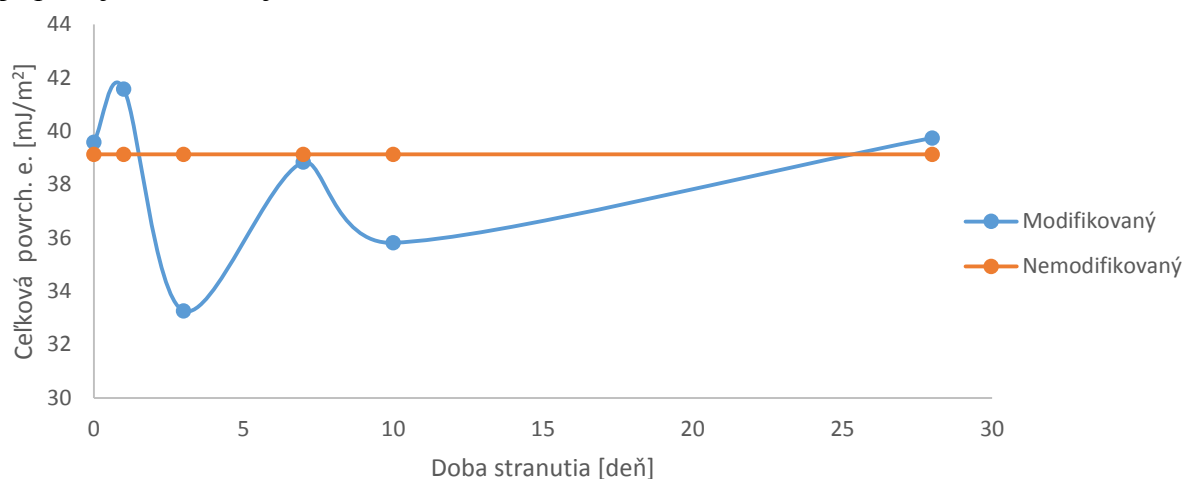
Celková aj acidobázická povrchová energia oproti nášmu očakávaniu rásli (viď Graf 8, Graf 9). Pretože nemáme určené neistoty a starnutie nesleduje trend, nemôžeme presne povedať, či k nárastu naozaj dochádza ,alebo sú výsledky v rámci neistoty zhodné.

4.3 Modifikácia pomocou Gliding Arc

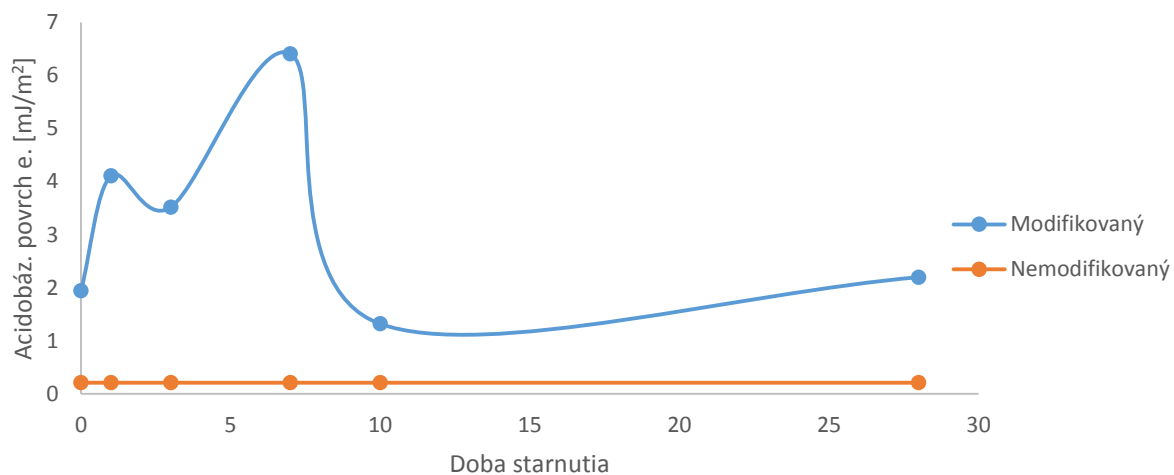


Graf 10: Závislosť kontaktného uhlu vody na starnutí úpravy povrchu modifikovaného kĺzavým oblúkovým výbojom, Gliding Arc

V prípade kĺzavého oblúkového výboja bola zmena kontaktného uhlu najmenšia, ako ukazuje Graf 10. S postupom času tiež dochádzalo k väčšej strate hydrofilicity. Tiež úpravy sa v tomto prípade javia, ako najmenšie.



Graf 11: Závislosť celkovej povrchovej energie na starnutí úpravy povrchu modifikovaného kĺzavým oblúkovým výbojom, Gliding Arc



Graf 12: Závislosť acidobázickej zložky povrchovej energie na starnutí úpravy povrchu modifikovaného klzavým oblúkovým výbojom, Gliding Arc

Celková povrchová energia ako aj acidobázická zložka povrchovej energie sa s postupom času menili, no závere sa výraze nelíšili od svojej počiatočnej hodnoty, ktorú nadobudli po modifikácii (viď Graf 11, Graf 12).

5 ZÁVER

V predloženej bakalárskej práci sa podarilo splniť cieľ a zmeniť povrchové vlastnosti biokompatibilného materiálu, avšak použité metódy nevedli k hydrofóbnym, ale k hydrofilným vlastnostiam. Výstupom celej práce je potvrdenie našich predpokladov, že plazmový výboj je vhodnou voľbou na zmenu povrchových vlastností biomateriálu. Samotná práca je iba úvodným štúdiom problematiky, ale aj tieto základné výstupy sú veľmi cenné, pretože nám ukázali, že plazmový výboj nie je vhodný na zmenu povrchových vlastností biokompatibilného materiálu, za cieľom dosiahnuť hydrofobicitu, no je veľmi vhodným, ak chceme dosiahnuť hydrofilicitu materiálu. V bakalárskej práci boli prezentované výsledky zmien povrchových vlastností, a to konkrétne povrchovej energie, v závislosti na použitom type plazmového výboja a zvolených podmienkach. Použité boli tri typy výboja, a to dielektrický barierového výboja (DBD), mikrovlnný výboja s povrchovou vlnou a kĺzavý oblúkový výboj (GA z angli. gliding arc). Podmienky boli nastavované individuálne pre každý výboj. V prípade dielektrického barierového výboja DBD bol rozhas doby modifikácie 3 až 15 s. Použité bolo prostredie suchého vzduchu, vlhkého vzduchu a vzduchu s prímiesou pár roztoku amoniaku. Prostredie suchého vzduchu bolo realizované pomocou zmesi kyslíka a dusíka 1:4, pri prietoku plynu 5 l/h, obdobne tomu bolo aj pri atmosfére vlhkého vzduchu len do systému prívodu plynu bola zaradená premývačka s destilovanou vodou. Prostredie vzduchu s parami amoniaku bolo riešené tak isto, ako prostredie vlhkého vzduchu s tým, že v premývačke bol 26% roztok amoniaku. Pre mikrovlnný výboj s povrchovou vlnou bol nastavený výkon v rozsahu od 9 až po 12W, čas v rozsahu 10 až 180 s. Použitým plynom bol argón, alebo jeho zmes s kyslíkom Ar + O₂ (0,02 l/h), Ar + O₂ (0,04 l/h) a dusíkom Ar + N₂ (0,02 l/h), Ar + N₂ (0,04 l/h). Kĺzavý oblúkový výboj bol nastavený na štandardné podmienky, teda bez pridaných aditív, v atmosfére suchého vzduchu, pri toku 707,92 l/h. Skúmaným materiálom bol alifatický polymér polykaprolaktón, vybraný na základe jeho vlastností, ako biodegradabilita a dobrá spracovateľnosť. Biomopolymér bol dodaný v podobe peletiek a následne konvertovaný na približne 0,77 mm hrubé fólie, ktoré boli narezané na vzorky. Modifikované vzorky boli následne charakterizované pomocou povrchovej energie, ktorá bola meraná metódy sediacej kvapky (sessile drop).

Obecne môžeme na základe výstupov pre mikrovlnný výboj s povrchovou vlnou povedať, že výboj modifikoval daný povrch veľmi účinne. Zmena kontaktného uhlu bola až 70 °, ale zmena bola nežiadúcim smerom. Ako ukazuje Graf 1, tak najúčinnším pre zmenu povrchových vlastností bol čistý argón. Efektivita opracovania pre všetky zvolené podmienky s časom klesala, no ako ukazuje Graf 2 a Graf 3 povrchová energia aj acidobázická zložka s časom rástli. Veľkou výhodou bola nízka teplota plazmy, okolo 40°C, vďaka ktorej môže byť doba modifikácia až niekoľko minút. Pri opracovaní dielektrickým barierovým výbojom (DBD) bolo vidieť, že všetky zvolené atmosféry modifikovali povrch biopolyméru, ako ukazuje Graf 4. Zmena nebola taká výrazná, ako v prípade použitia mikrovlnnej plazmy s povrchovou vlnou. Neistoty v tejto metóde sú však najnižšie a preto by sa dalo uvažovať o lepšej uniformite opracovania. Ako ukazuje Graf 5 a Graf 6 celková povrchová energia vzrástla najviac v prípade atmosféry vlhkého vzduchu a nemenej v prípade vzduchu s parami roztoku amoniaku, naopak acidobázická zložka povrchovej energie najviac vzrástla práve

v atmosfére vzduchu s parami amoniaku. Nedá sa teda určiť, ktorá atmosféra je k zmene povrchovej energie najvhodnejšia. Aj pri tomto type výboja však zmena nastala opačným než požadovaným smerom, bolo dosiahnuté hydrofilicity povrchu. Kĺzavý oblúkový výboj za štandardných podmienok modifikoval povrch zhruba rovnako, ako DBD. Ak porovnáme závislosti kontaktného uhlu vody na starnutí uprav modifikovaného povrchu medzi dielektrickým barierovým výbojom a kĺzavým oblúkovým výbojom (viď Graf 7, Graf 10) vidíme, že opracovanie pomocou barierového dielektrického výboju je pomerne stabilné voči opracovaniu kĺzavým elektrickým oblúkom.

Z výsledkov experimentov celkovo vyplýva, že najvhodnejšou a najšetrnejšou metódou pre modifikáciu povrchu je mikrovlnný výboj s povrch. vlnou. Menej efektívny, ale zato s pomerne stálymi výsledkami zmeny je barierový výboj. Kĺzavý oblúkový výboj bol zo všetkých najinvasívnejší no dlhodobo menej stály. Vo všetkých prípadoch modifikácie biopolyméru nastala zmena, v prípade mikrovlnného výboja s povrch. vlnou pomerne veľká, avšak neuspokojivá, nakoľko nastala v opačnom než požadovanom smere. Preto sa v dôsledku negatívnych výsledkov experimentu, nepokračovalo s analýzou baktericídnych účinkov. Použitá metóda modifikácie povrchu plazmovým výbojom sa ukázala, ako veľmi vhodná, ale v prípade ak by sme chceli dosiahnuť pri biopolymére polykaprolaktóne hydrofilicity.

6 ZOZNAM POUŽÍTEJ LITERATÚRY

- [1] LUHR, H. -G. Entwicklung der modernen Osteosynthese. *Mund-, Kiefer- und Gesichtschirurgie* [online]. 2000, 4(S1), S084-S090 [cit. 2018-05-27]. DOI: 10.1007/PL00022964. ISSN 1432-9417. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/PL00022964>
- [2] *Characterization of biomaterials*. Amsterdam: Elsevier, c2013, s. 1-9. ISBN 978-0-12-415800-9.
- [3] *Biomaterials: On the mechanisms of biocompatibility* [online]. 2008, 29(20). ISSN 0142-9612. Dostupné také z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961208002676>
- [4] RAVAGLIOLI, Antonio. a A. KRAJEWSKI. *Bioceramics: materials, properties, applications*. New York: Chapman & Hall, c1992. ISBN 0412349604.
- [5] *Characterization of biomaterials*. Amsterdam: Elsevier, c2013, s. 105-174. ISBN 978-0-12-415800-9.
- [6] ISO 10993-5:2009 Biological evaluation of medical devices -- Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity. *International Organization for Standardization* [online]. Switzerland (Geneva): International Organization for Standardization, 2009 [cit. 2018-05-14]. Dostupné z: <https://www.iso.org/standard/36406.html>
- [7] ISO 10993-6:2016 Biological evaluation of medical devices -- Part 6: Tests for local effects after implantation. *International Organization for Standardization* [online]. Switzerland (Geneva): International Organization for Standardization, 2016 [cit. 2018-05-14]. Dostupné z: <https://www.iso.org/standard/61089.html>
- [8] ISO 10993-6:2016 Biological evaluation of medical devices -- Part 6: Tests for local effects after implantation. *International Organization for Standardization* [online]. Switzerland (Geneva): International Organization for Standardization, 2016 [cit. 2018-05-14]. Dostupné z: <https://www.iso.org/standard/61089.html>
- [9] RATNER, B. D. *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*. 2nd ed. Boston: Elsevier Academic Press, c2004. ISBN 0-12-582463-7.
- [10] OERTEL, Günter. a L. ABELE. *Polyurethane handbook: chemistry, raw materials, processing, application, properties*. 2nd ed. Cincinnati: Hanser/Gardner [distributor], c1994. ISBN 1-56990-157-0.
- [11] ALBERTSSON, Ann-Christine. *Degradable aliphatic polyesters*. 157. New York: Springer, c2002. ISBN 3-540-42249-8.
- [12] PARK, Joon Bu. a Joseph D. BRONZINO. *Biomaterials: principles and applications*. Boca Raton: CRC Press, c2002. ISBN 0849314917.
- [13] HUSCROFT, Richard. *Ruling England, 1042-1217*. London: Routledge, Taylor & Francis Group, 2013. ISBN 978-0-582-84882-5. ISSN 1042-7147.
- [14] KING HONG LAM. *Biocompatibility of degradable biomaterials a study on the factors determining the inflammatory response against degradable polymers*. [S.l.: s.n.], 1992. ISBN 9090050221.
- [15] FRIDMAN, Alexander A. *Plasma chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 2012. ISBN 978-0-521-84735-3.

- [16] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. Bratislava: Vydavateľstvo UK, 2006. ISBN 80-223-1983-x.
- [17] BITTENCOURT, J.A. *Fundamentals of plasma physics*. 3. ed. São José dos Campos: INPE, 2003. ISBN 8590010031.
- [18] *Comprehensive clinical plasma medicine: cold physical plasma for medical application*. 9. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg, 2018. ISBN 9783319676265.
- [19] CZERNICHOWSKI, A. *Gliding arc: Applications to engineering and environment control*. DOI: 10.1351/pac199466061301. ISBN 10.1351/pac199466061301. Dostupné také z: <http://www.degruyter.com/view/j/pac.1994.66.issue-6/pac199466061301/pac199466061301.xml>
- [20] CHANGMING, Du, Shang CHAO, Xiangjie GONG, Wang TING a Wei XIANGE. *Plasma methods for metals recovery from metal-containing waste: Applications to engineering and environment control*. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.04.026. ISBN 10.1016/j.wasman.2018.04.026. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X18302472>
- [21] TONG, Liping, Wenhua ZHOU, Yuetao ZHAO, Xuefeng YU, Huaiyu WANG a Paul K. CHU. *Enhanced cytocompatibility and reduced genotoxicity of polydimethylsiloxane modified by plasma immersion ion implantation: Applications to engineering and environment control*. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2016.08.057. ISBN 10.1016/j.colsurfb.2016.08.057. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927776516306348>
- [22] SUNTORNOND, Ratima, Jia AN, Chee Kai CHUA, Xuefeng YU, Huaiyu WANG a Paul K. CHU. *Effect of gas plasma on polycaprolactone (PCL) membrane wettability and collagen type I immobilized for enhancing cell proliferation: Applications to engineering and environment control*. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.02.059. ISBN 10.1016/j.matlet.2016.02.059. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X16302233>
- [23] MOISAN, Michel, Rémy GRENIER, Zenon ZAKRZEWSKI, Xuefeng YU, Huaiyu WANG a Paul K. CHU. *The electromagnetic performance of a surfatron-based coaxial microwave plasma torch: Applications to engineering and environment control*. DOI: 10.1016/0584-8547(94)00162-O. ISBN 10.1016/0584-8547(94)00162-O. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/058485479400162O>
- [24] YUAN, Yuehua, T. Randall LEE, Zenon ZAKRZEWSKI, Xuefeng YU, Huaiyu WANG a Paul K. CHU. *Contact Angle and Wetting Properties: Applications to engineering and environment control*. 2013. DOI: 10.1007/978-3-642-34243-1_1. ISBN 10.1007/978-3-642-34243-1_1. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-34243-1_1
- [25] BRACCO, Gianangelo, Bodil HOLST a EDITORS. *Surface science techniques*. Berlin: Springer, 2013. ISBN 9783642342431.

7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

DBD – dielektrický barierový výboj

PCL – polykaprolaktón