

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

Ústav chemie materiálů

Mgr. Radek Přikryl

PLAZMOVÉ POLYMERY NA BÁZI KŘEMÍKU

SILICON BASED PLASMA POLYMERS

ZKRÁCENÁ VERZE PH.D. THESIS

Vědní obor: Makromolekulární chemie 14-05-900

Školitel: Doc. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

Oponenti: Prof. RNDr. Vratislav Kapička, DrSc.
Doc. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.

Datum obhajoby: 27. 5. 2003

KLÍČOVÁ SLOVA

plazma, polymer, depozice, PE CVD, organokřemičitan, mezifáze

KEY WORDS

plasma, polymer, deposition, PE CVD, organosilane, interphase

MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE

Areálová knihovna FCH VUT v Brně

© Radek Přikryl, 2003

ISBN 80-214-2425-7

ISSN 1213-4198

OBSAH

OBSAH.....	3
1 ÚVOD.....	5
2 CÍL	5
3 DOSAVADNÍ STAV	6
4 EXPERIMENT	7
4.1 Vyvinutá zařízení	7
4.1.1 Aparatura pro přípravu vrstev metodou PE CVD	7
4.1.2 Aparatura pro kontinuální úpravu svazků skleněných vláken	8
4.1.3 Scratch tester.....	10
4.2 Použité charakterizační metody	11
4.2.1 Hmotnostní spektrometrie	11
4.2.2 IČ spektrometrie	12
4.2.3 Měření tloušťky vrstev.....	12
4.2.4 XPS.....	12
4.2.5 Nanoindentace	12
4.2.6 DMA	12
4.2.7 Mikrodroplet test.....	13
4.2.8 Short beam test.....	13
5 DOSAŽENÉ VÝSLEDKY A DISKUZE	13
5.1 Vrstvy z monomeru hexametyldisiloxanu	13
5.2 Vrstvy z monomeru vinyltriethoxysilanu	16
5.3 Úprava svazků vláken a charakterizace modelových kompozitů	21
6 ZÁVĚR.....	25
7 LITERATURA	28
ŽIVOTOPIS AUTORA.....	30
VYBRANÉ PUBLIKACE	30
ABSTRACT	31

1 ÚVOD

Tato práce je zaměřena na přípravu a charakterizaci tenkých vrstev polymerů nanesených v nízkoteplotním plazmatu z par monomeru (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition – PE CVD) na různé rovinné substráty (sklo, IR transparentní křemík, polyesterová fólie) a skleněná vlákna.

V mnoha průmyslových oblastech (stavebnictví, doprava, strojírenství atd.) se stále více uplatňují vláknové kompozity na bázi polymerní matrice. Jedná se o materiál tvořený třemi fázemi, fází spojitou (matrice), fází nespojitou (výztuž) a mezifází (oblast při rozhraní výztuž/matrice) s odlišnými fyzikálními i chemickými vlastnostmi. Výsledné vlastnosti kompozitu jsou dány nejen vlastnostmi výztuže a matrice, ale především vlastnostmi tenké hraniční vrstvy (mezivrstvy) na rozhraní matrice – vyztužující vlákno [1]. Z tohoto důvodu se vlákna povrchově upravují za účelem zvětšení smáčivosti a adheze k matrici, čímž dochází ke zlepšení přenosu vnějšího napětí z matrice na vlákna. Jelikož komerční povrchové úpravy vláken mají svá omezení, je zapotřebí vyvíjet nové technologie přípravy mezivrstev s vhodnými mechanickými vlastnostmi. Jednou z možností je příprava tenké vrstvy plazmovou polymerací vhodného monomeru [2].

Jako mnoho dnes již používaných materiálů i polymery připravené v podmínkách plazmatu byly objeveny jako produkt, který nebyl k užitku a navíc se obtížně čistil ze stěn aparatur [3]. (Problémy s kontaminací povrchů aparatur elektronových mikroskopů čerpaných olejovými vývěvami.) Po určité době však bylo zjištěno, že tyto polymerní vrstvy mají některé velice zajímavé vlastnosti, které byly dlouho hledány technologií přípravy vrstev. Jsou to především velice dobrá adheze k substrátu a dobrá chemická odolnost [4]. Tato skutečnost ukázala, že takto připravený materiál ve formě tenké vrstvy může být využit v mnoha průmyslových aplikacích, čímž se začala rozvíjet nová technologie přípravy polymerních vrstev, dnes známá jako *polymerace v plazmatu* nebo *plazmatická depozice polymerních vrstev (pp-vrstvy)*. Zejména pak organokřemičitany, které se díky přítomnosti čtyřvazného křemíku jsou schopny chemicky vyvázat ke skleněnému substrátu a vytvořit trojrozměrnou síť, se pro své variabilní vlastnosti ukazují vhodnými pro mnohé aplikace.

2 CÍL

Součástí této práce bylo vybudování zařízení pro technologii přípravy plazmových polymerů, jež je reprodukovatelně schopno depozicí plazmového polymeru modifikovat povrch skleněných vláken v režimu kontinuálního převíjení svazků vláken o délce několika desítek metrů. Hlavním úkolem je však vlastní depozice vrstev a optimalizace depozičních podmínek nejen vzhledem k nutné reprodukovatelnosti přípravy vrstev, ale také k jejich požadovaným vlastnostem. Informace o vlastnostech materiálu vrstev jsou získávány metodami charakterizujícími chemickou strukturu a složení plazmového polymeru, jeho

mechanické a optické vlastnosti i vlastnosti rozhraní vrstva–substrát a vrstva–matrice.

Pro testování a optimalizaci nově vybudované plazmochemické technologie byl vybrán monomer hexametyldisiloxan (HMDSO) a to především pro dostatek informací v literatuře o přípravě a charakterizaci plazmaticky polymerizovaných HMDSO (pp-HMDSO) vrstev, které by mohly být vhodným kandidátem na první fázi modifikace povrchu skleněných vláken pro vláknové polymerní kompozity. Po získání praktických zkušeností s metodou PE-CVD a konfrontaci výsledků charakterizace vrstev s odbornou literaturou byl navržen pro další práci monomer vinyltriethoxysilan (VTEO). Díky snížení efektivního výkonu výboje použitím pulsního režimu generátoru plazmatu vznikly vrstvy plazmově polymerovaného VTEO (pp-VTEO) se škálou vlastností souvisejících s depozičními podmínkami. Práce ukazuje některé tyto souvislosti a navrhuje možnosti, jež by mohly výrazněji ovlivnit dosažené vlastnosti vrstev.

3 DOSAVADNÍ STAV

Na ústavu chemie materiálů se tým vědeckých pracovníků a studentů zabývá problematikou kompozitních materiálů od počátku vzniku chemické fakulty tj. od roku 1992. Skupina pracovníků se specializovala na problematiku povrchové úpravy výztuží a to především svazků skleněných vláken pro aplikaci v dlouhovláknových kompozitních materiálech. Jednou slibnou cestou úprav je modifikace povrchu vláken depozicí v plazmatu [5]. Obecně je plazmová polymerace poměrně známá metoda přípravy tenkých vrstev rozličných vlastností na různé substráty. Díky těmto vlastnostem by vrstva povrchové úpravy vláken mohla fungovat jako řízená mezifáze v kompozitním materiálu. Mnoho vědeckých institucí pracuje na možnostech využití této metody v mnoha odvětvích průmyslu i zdravotnictví. V oblasti kompozitních materiálů jde o úpravu skleněných [6], PET [7] a především uhlíkových vláken [8–11]. Použití této metody k modifikaci skleněných vláken v kontinuálním režimu však nebylo doposud nikterak známé. I samotný chemismus a kinetika růstu vrstvy v plazmatu jsou neustále předmětem studia mnoha plazmochemiků po celém světě [12–16]. Tato fakulta, díky krátké délce období své existence, doposud nedisponovala zařízením zcela vhodným pro výzkum v této oblasti. Jedinou aparaturou, na které bylo možné uskutečnit přípravu vrstev metodou PE CVD s plazmatickým výbojem buzeným rf polem, byl systém doposud využívaný pro přípravu Si-H amorfního křemíku. Na něm byly provedeny v letech 1998–2000 první experimenty s monomerem dichlormetylfenylsilanu (DCMPS) [17]. Aparatura měla několik závažných nedostatků pro účel modifikace svazků vláken. Především samotná geometrie reaktoru a princip buzení výboje neumožňovali umístění delšího svazku vláken tak, aby bylo možné považovat úpravu za homogenní ve všech směrech k povrchu svazku. Jak také plyne z výsledků publikovaných v práci [18], byl vnitřní prostor reaktoru kontaminován kyslíkem, což se projevilo jeho přítomností v deponované vrstvě aniž jej obsahoval výchozí monomer. Četné studie ukazují značnou míru vlivu přítomnosti kyslíku při

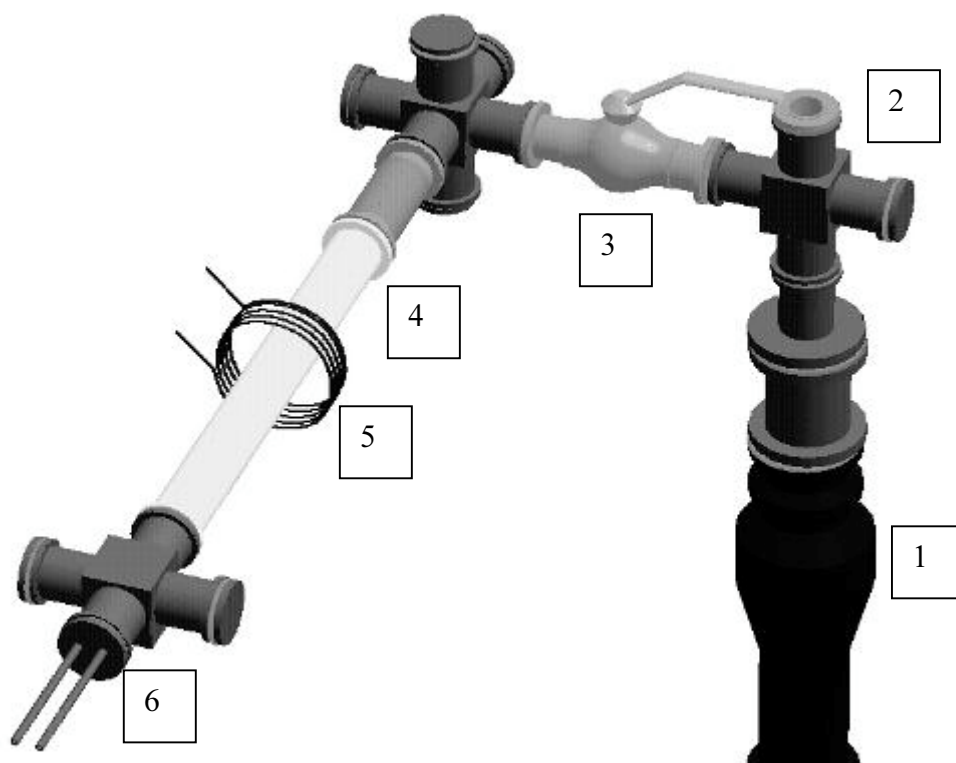
depozici na vlastnosti vzniklého materiálu. V praxi se nelze vyhnout určité koncentraci kyslíku v pracovní atmosféře, avšak pro účely studia vlivu podmínek přípravy na vlastnosti výsledného produktu by měl být obsah atmosférického kyslíku v reaktivním plynu minimální. Z těchto a mnoha dalších důvodů bylo nutné vybudovat vhodné technologické zázemí. Ze zmíněného účelu použití vyplynuly rámcové podmínky na nový systém, týkající se tvaru reaktoru, způsobu buzení plazmatu a mezního tlaku.

4 EXPERIMENT

4.1 VYVINUTÁ ZAŘÍZENÍ

4.1.1 Aparatura pro přípravu vrstev metodou PE CVD

Na ústavu chemie materiálů FCH VUT v Brně byla v roce 1999 vyvinuta aparatura pro přípravu plazmaticky polymerovaných vrstev označená pracovním názvem „A1“. Tento systém byl již navržen s ohledem na možnost depozice vrstev jak na plošné substráty tak i na skleněná vlákna. Skládá se ze dvou nosných nerezových dílů, mezi nimiž je přes kompenzátor připojen reaktor. Pro svoji osovou souměrnost byl zvolen válcový reaktor (JS40 x 400 mm) vyrobený ze skla Simax. Ze stejného důvodu byl pak aplikován výboj buzený cívkou (6 závitů x Ø60 mm) umístěnou souose s reaktorem.



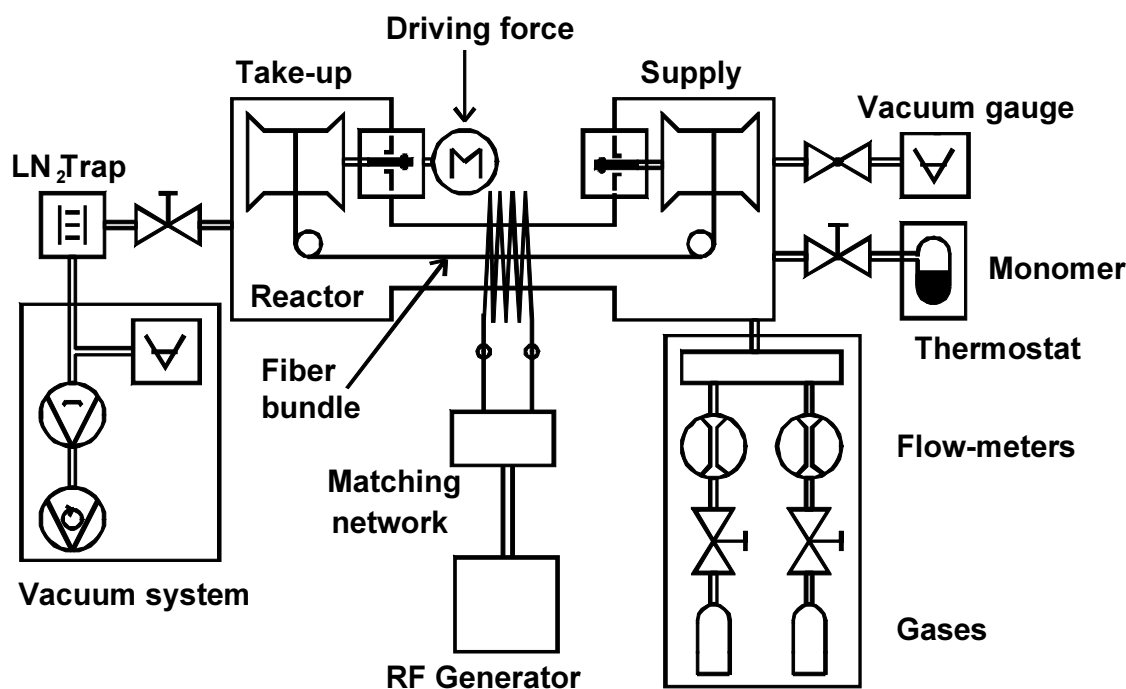
Obr. 1 – Geometrické uspořádání komponent aparatury (1- difúzní vývěva, 2- kryogenní LN₂ lapač par, 3- ventil omezení čerpací rychlosti, 4- skleněný reaktor, 5- budící cívka plazmatu, 6- vstupy par monomeru a pracovních plynů)

Tato aparatura (obr. 1) a její komponenty procházely neustálým vývojem. Dvou elektronkový výkonový oscilátor (o pracovním názvu G40) použitý jako generátor plazmatu nebylo možno výkonově regulovat. Proto byl zařazen do primárního obvodu vysokonapěťového transformátoru regulační autotransformátor. Díky němu bylo možné výkon alespoň řídit. Nebylo jej však možno korektně měřit, neboť dostupná měřidla neodolávala rušení rf pole. Pro výkonovou a frekvenční nestabilitu v pásmu 40 MHz byl po roce tento generátor nahrazen krystalově řízeným generátorem PG50 (13,56 MHz, 5–50 W) spolu s výkonnějším PG503 (13,56 MHz, 10–500 W) firmy ELSERVIS Praha. Generátor PG50 byl upraven pro pulsní provoz, oba generátory lze také řídit pomocí analogového vstupu o napětí v rozsahu od 0 do –10V odpovídající výkonovému rozsahu.

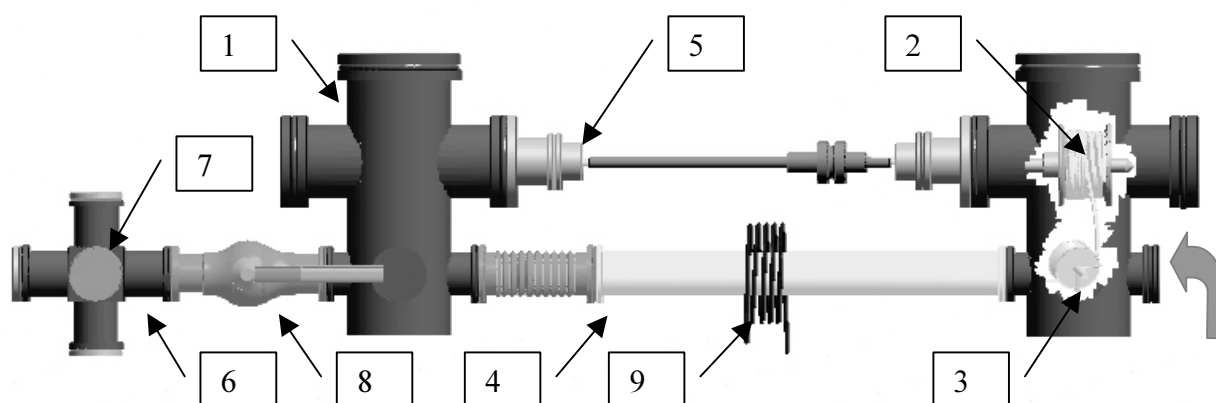
System byl čerpán vysokovakuovou aparaturou AV63 (výrobce Lavat Chotutice) skládající se z rotační olejové vývěvy (5 m³/hod) jako prvního stupně a difúzní olejové vývěvy (110 l/s). Protože nebyl k dispozici systém pro definované a reprodukovatelné omezení čerpací rychlosti, byly depozice prováděny při čerpání rotační vývěvou. Mezní tlak zbytkových plynů při čerpání rotační vývěvou se pohyboval pod hodnotou 0,2 Pa. Postupem času bylo vzhledem k nárokům na mezní tlak potřeba pracovat při čerpající difúzní vývěvě. Avšak čerpací rychlost vakuového systému byla příliš velká. Z tohoto důvodu byl mezi difúzní vývěvou a reaktor zařazen kulový ventil, umožňující snížení čerpací rychlosti.

4.1.2 Aparatura pro kontinuální úpravu svazků skleněných vláken

Na ústavu chemie materiálů FCH VUT v Brně byla vyvinuta nová aparatura pro kontinuální úpravu svazků vláken označená jako „A2“ (obr. 2). Tento systém byl optimalizován pro modifikaci povrchu svazku skleněných vláken. Ty jsou velice náchylné k mechanickému poškození a proto je prakticky vyloučené protahovat je diferenčně čerpanou komorou s vakuovými průchodkami [61]. Z tohoto důvodu je aparatura (obr. 3) vybavena na obou koncích reaktoru dvěma válcovými komorami (1) o průměru 100 mm a délky 250 mm. V takto vzniklém prostoru jsou umístěny převíjecí cívky (2) s osou kolmou k ose komory tak, aby nezmenšovaly vakuovou vodivost čerpacího potrubí. Obě nerezové komory jsou opatřeny normalizovanými přírubami o jmenovité světlosti (JS; rozměr v mm) JS63 pro montáž osy cívek a JS100 pro manipulaci se samotnou cívkou. Průměr cívek je volen s ohledem na vlastnosti svazku vláken na 60 mm, při kterém již nedochází k jejich pozorovatelné mechanické degradaci. Naváděcími kladkami (3) je pak svazek směřován do osy reaktoru (4). Osy cívek jsou těsněny otočnými mechanickými průchodkami (5) a jsou přes mechanickou spojku otáčeny řemenicí nízkootáčkového stejnosměrného motoru. Celý systém je čerpán vysokovakuovou aparaturou AV63 (výrobce Lavat Chotutice) (6) skládající se z rotační olejové vývěvy (5 m³/hod) jako prvního stupně a difúzní olejové vývěvy (110 l/s). Ke snížení parciálního tlaku olejových a vodních par v systému je použit kryogenní lapač par LN₂ (7). Pro nastavitelné omezení čerpací rychlosti je pak do cesty zařazen kulový ventil (8).



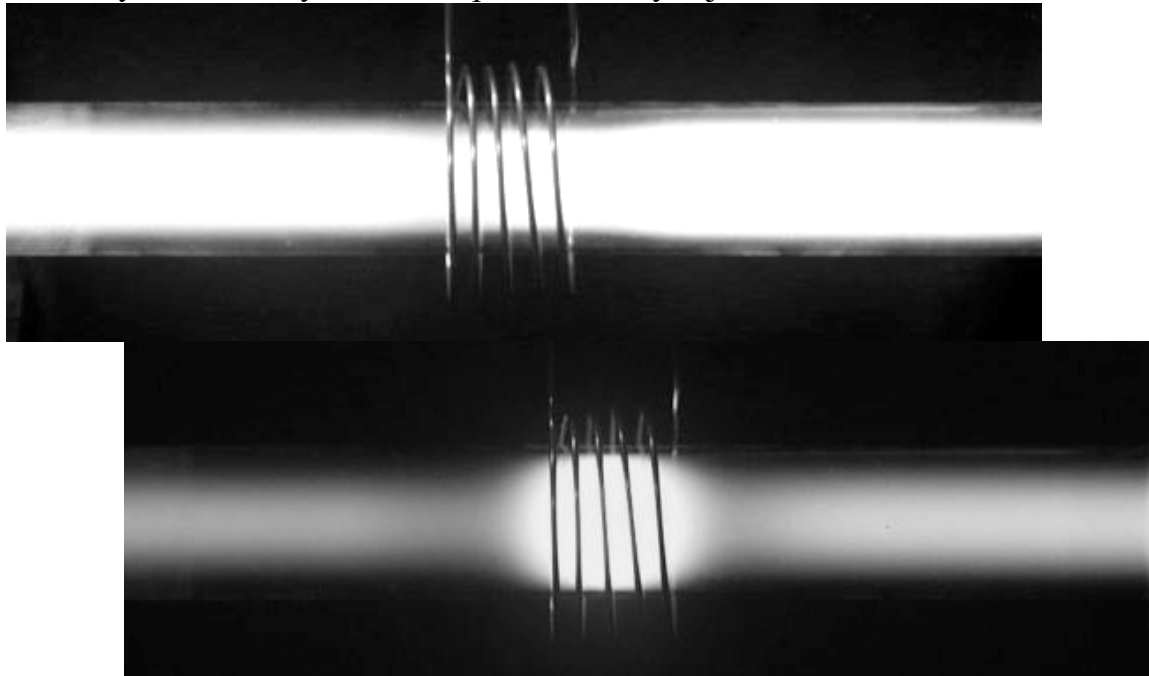
Obr 2 – Schematické uspořádání aparatury A2



Obr. 3 – Schematické uspořádání systému pro kontinuální úpravu svazků skleněných vláken

Výše zmíněná konfigurace aparatury s generátorem plazmatu umožňovala připravovat vrstvy při dvou módech plazmatického výboje. Jak ukazuje obrázek 4, oba módy se diametrálně liší prostorovým rozložením intenzity záření výboje. Pro oba je charakteristická také jiná distribuce depozičních rychlostí podél osy reaktoru a s tím související možná změna morfologie vrstvy. Zatím co výboj v módu A bylo možné zapálit při nižších výkonech, mód B byl charakteristický pro výkony vyšší. Zatímco výboj v módu A bylo možné zapálit v celém rozsahu používaných podmínek (tlaku, průtoku monomeru), výboj v módu B byl na podmínky velice citlivý. Především v plynu par monomeru bylo možné výboj v tomto módu zapálit jen v rozmezí tlaku 1,5 až 2,5 Pa. Mimo tento rozsah se stal výboj nestabilním, což

se projevovale nestabilní intenzitou záření výboje v čase a jeho přepínání do módu A. Mód A se však za určitých podmínek stával také nestabilním. Změny se týkaly především nesymetrie intenzity záření vzhledem k rovině kolmé k ose reaktoru a procházející středem budící cívky. Tyto asymetrie pak určovaly distribuci depoziční rychlosti v reaktoru. Protože se nepodařilo najít způsob, jak rozložení intenzity ovlivnit, bylo snahou pracovat s výbojem v módu B.

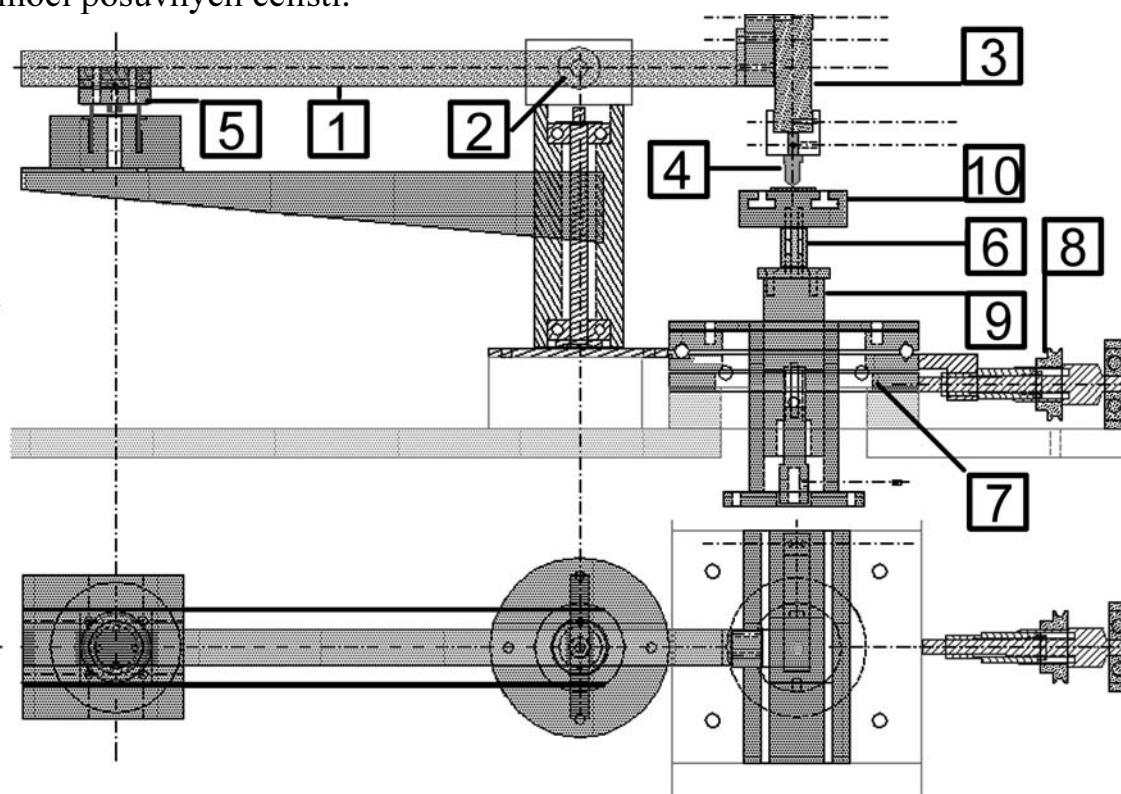


Obr. 4 – Módy plazmatického výboje

4.1.3 Scratch tester

Za účelem charakterizace adheze mezi polymerní vrstvou a substrátem byl na ÚCHM VUT v Brně vyvinut mikro-scratch tester (obr. 5). Základní částí tohoto zařízení je výkyvné rameno (1) umístěné v horizontální poloze na čepu (2) tvořeného hroty z kalené oceli. Tento čep zajišťuje dostatečně tuhé upevnění ramene a zároveň rotaci ramene kolem osy čepu prakticky bez tření. Na jednom konci ramene je uchycen tenzometrický odporový snímač tečné síly (3). Na něm pak připevněn držák diamantového hrotu (4). Na druhém konci ramene je cívka elektromagnetu (5) vsunutá do intenzivního pole permanentního magnetu. Odpudivá magnetická síla je pak přes rameno přenášena na měřicí hrot jako zatěžovací normálová síla. Její velikost je měřena druhým tenzometrickým snímačem (6). Pohyb vzorku vůči měřicímu hrotu zajišťuje speciální stolek (7) vybavený ve všech třech směrech mikroposuvy. V horizontálních směrech je stolek unášen přes mikrometrický šroub (8). V případě osy měření je mikrošroub ovládán nízkootáčkovým motorem. Posun vzorku ve svislé ose zajišťuje teleskopická část stolku. Výsuvný čep (9) je vytlačován šroubem, který je poháněn krokovým motorem. Na konci čepu je upevněn duralový držák (10) přes již zmíněný snímač

normálové síly. Samotný měřený vzorek je přichycen ke stolku s T-drážkami pomocí posuvných čelistí.



Obr. 5 – Technický popis scratch testeru

Výstupem programu, jež ovládá celé zařízení, je grafický záznam průběhů tečné a normálové síly s možností editace a datový soubor textového formátu *csv* použitelný pro bližší analýzu v komerčních programech jako *MS Excel* nebo *Microcal Origin*. Z vytvořených grafů závislosti $F_t = f(F_N)$ lze při dostatečné úrovni výstupního signálu určit hodnotu kritického zatížení L_c . Tato hodnota je považována za míru adheze vrstvy k substrátu. [20–24] Zařízení disponuje třemi diamantovými hroty Rockwellova typu s výrobcem udaným vrcholovým rádiusem 200, 100 a 50 μm . Vliv poloměru vrcholu na hodnotu L_c a charakter stopy byl zkoumán také pomocí profilometru Talystep, AFM, optické polarizační a řádkovací elektronové mikroskopie (SEM).

4.2 POUŽITÉ CHARAKTERIZAČNÍ METODY

4.2.1 Hmotnostní spektrometrie

Využitím hmotnostního spektrometru INFICON Quadrex 200 (LEYBOLD-HERAEU8) byl sledována fragmentace molekul par použitých monomerů v rf výboji v závislosti na jeho výkonu. Z vývoje intenzity signálu příslušejících některým fragmentům v čase byla zjišťována i doba potřebná k ustálení depozičních podmínek.

Ionizátor s kvadrupólovým snímačem byl umístěn v komoře (o objemu cca 1500 cm^3), jež byla připojována potrubím (JS40 x 800 mm) opatřeným clonou

o vhodném průměru (0,1–0,5 mm) k reakční komoře depoziční aparatury. Komora spektrometru byla čerpána rotační olejovou vývěvou a turbomolekulární vývěvou Balzers-Pfeiffer TPH 170 (o čerpací rychlosti 170 l/s). Čerpací rychlost vývěvy byla omezena clonou na cca 50 l/s. Mezní tlak tohoto systému dosahoval $1 \cdot 10^{-5}$ Pa. Přítomnost zbytkových plynů, zejména vodních par, byla ve spektrech zaznamenávána a nebyla z nich zpravidla odnímána.

4.2.2 IČ spektrometrie

Chemická struktura tenkých pp-vrstev připravených na IR transparentní křemíkové substráty byla určena na základě vyhodnocení infračervených spekter v rozsahu vlnočtu $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, získaných měřeními na spektrofotometru NICOLET IMPACT 400 s Fourierovou transformací. Vrstvy byly měřeny na vzduchu a ke snížení úrovně signálu šumu bylo užito 128 skenů. Z důvodu eliminace spektrálního vlivu substrátu (křemíková podložka) byla použita technika absorpčního odečtu. Monomer byl měřen v lisované tabletě KBr.

4.2.3 Měření tloušťky vrstev

Tloušťky tenkých pp-vrstev připravených na křemíkovém nebo skleněném substrátu byly měřeny profilometrem Talystep (Taylor-Hobson) – metoda Stylus, interferenčním mikroskopem JENA (CARL ZEISS) a v poslední době bylo využíváno elipsometrického měření jak ke zjištění tloušťky vrstev, tak jejich optických vlastností – indexu lomu, jeho disperze a koeficientu absorpce.

4.2.4 XPS

Za účelem stanovení atomárních koncentrací prvků ve vrstvách byla provedána XPS analýza na fotoelektronovém spektrometru značky ADES 400VG. Bylo použito dvou druhů budícího záření, Mg K_{α} (1253,6 eV) a Al K_{α} (1486,6 eV), zpravidla pod úhlem odrazu 0° vzhledem k normále povrchu vrstvy. Pomocí prvkového složení vrstev byly také sledovány degradační procesy vrstev.

4.2.5 Nanoindentační test

Pp-vrstvy podrobené této metodě byly testovány použitím hrotu typu Berkovich na přístroji Nanoscope IIIa firmy Veeco na Universitě v Sheffieldu v Anglii. Vyhodnocení mikrotvrdomosti a modulu pružnosti ze zatěžovací charakteristiky bylo užitím vztahů odvozených z rovnice pro výpočet tuhosti [25].

4.2.6 DMA

Dynamicko mechanická analýza je nedestruktivní metoda měřící dynamický modul pružnosti [26, 27]. Měření je možné provádět v několika módech. Pro testování modelových kompozitů byl využit mód „single cantilever“ což odpovídá dvoubodému ohybu. Aplikována byla frekvence kmitů 100 Hz a amplituda velikosti

50 μm . Možnosti změny teploty při měření bylo také využito ke sledování úrovně vytvrzení pryskyřice v kompozitu. Při výše uvedené frekvenci a amplitudě za teploty 140 °C byl vzorek testován po dobu 1 hodiny. V případě, že nebyl pozorován žádný nárůst modulu v čase, byla pryskyřice vzorku považována za vytvrzenou.

4.2.7 Mikrodroplet test

Pomocí tohoto testu byla sledována adheze mezi vláknem a matricí v modelovém kompozitu. Změny adheze souvisí se změnou mezifázové smykové pevnosti. Její velikost byla zjišťována technikou „microdroplet“ [28–30]. Na vlákne s testovanou úpravou povrchu bylo vytvořeno 5–6 kapek o velikosti v rozmezí 120–230 μm . Tyto kapky pak byly vytvrzovány po dobu 3 hodin při teplotě 140 °C. Rozměry kapek byly měřeny po vytvrzení pomocí optického polarizačního mikroskopu (BX-P 50 Olympus) s digitálním fotoaparátem připojeným k počítači s programem obrazové analýzy Soft Imaging systém GmbH analySIS. Stejně vybavení bylo používáno ke kontrole způsobu porušování mezifáze.

Vlákna s vytvrzenými kapkami byla testována při rychlosti 0.5 a 1 mm/min na Univerzálním trhacím stroji ZWICK z 010/TH2A. Smyková síla je přenášena na vlákno skrze vazby vlákno–matrice popř. vlákno–úprava–matrice. Smyková pevnost je počítána ze vztahu

$$\tau = \frac{F_p}{\pi D l}, \quad (1)$$

kde F_p je síla při vytržení vlákna z kapky, D je průměr vlákna a l je délka kapky (délka vlákna pokrytého kapkou).

4.2.8 Short beam test

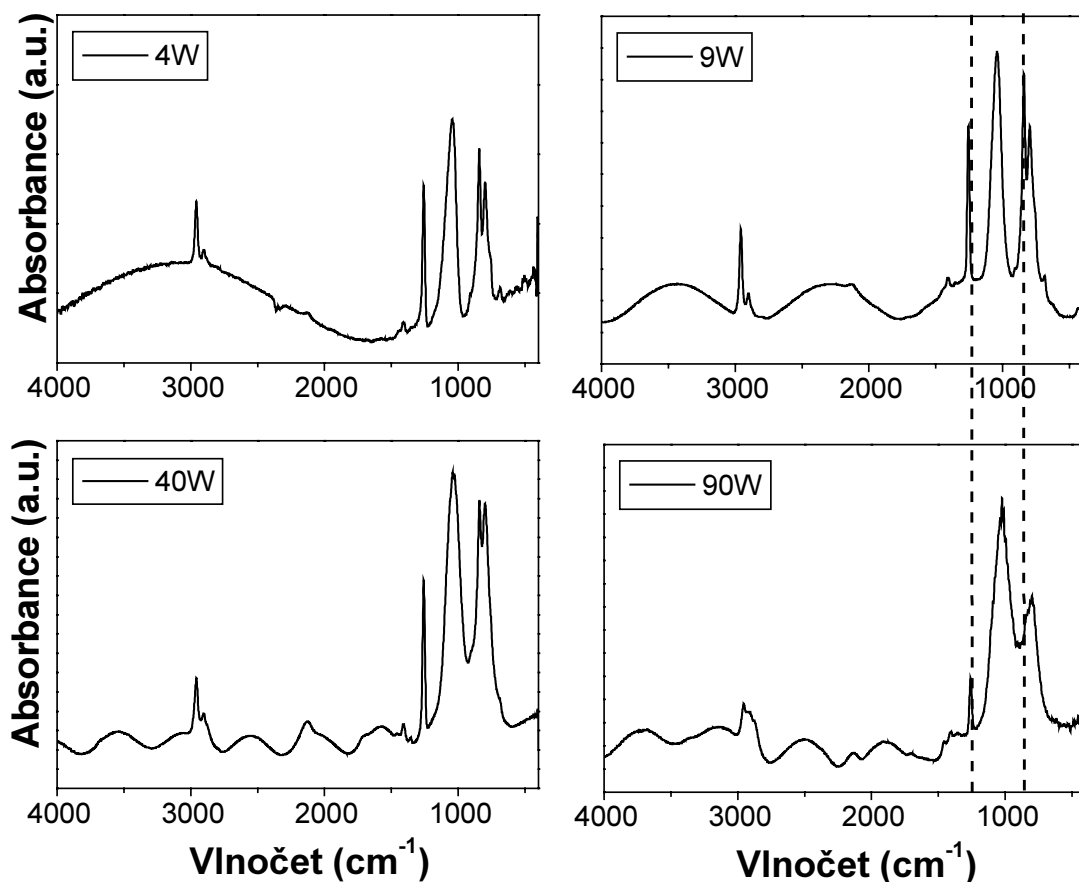
Tento test byl použit k ohodnocení vlivu úpravy vláken prostřednictvím měření interlaminární smykové pevnosti kompozitního materiálu namáhaného v ohybu. Při tříbodové zkoušce (tříbodové uspořádání dle normy D2344/D2344-00) je zkušební těleso podepřeno jako nosník dvěma podpěrami a je konstantní rychlostí prohýbáno trnem působícím uprostřed spodních podpěr tak dlouho, dokud se těleso nezlomí nebo dokud deformace nedosáhne předem stanovené hodnoty [31,32].

5 DOSAŽENÉ VÝSLEDKY A DISKUZE

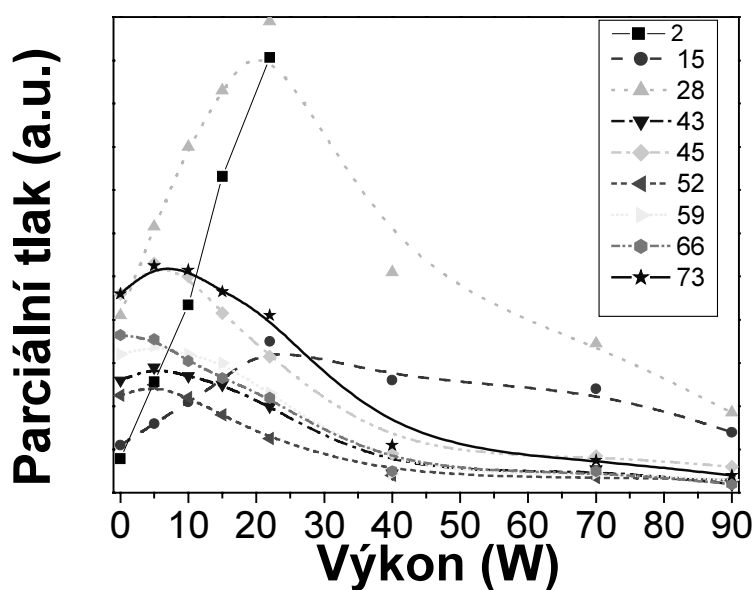
5.1 VRSTVY Z MONOMERU HEXAMETYLDISILOXANU

Tyto vrstvy byly zpravidla připravovány na aparatuře A1 s použitím jednoho ze tří uvedených generátorů plazmatu. Protože se v případě generátoru G40 jednalo o nestandardní frekvenci 40 MHz a nestandardně měřený výkon, bude vždy u výsledků použitý generátor uváděn. Všechny charakterizované vrstvy připravené z monomeru hexametyl-disiloxanu (HMDSO) byly charakterizovány infračervenou spektroskopií. Získaná spektra byla porovnávána mezi sebou a zároveň se spektrem monomeru. IČ spektrometrií byly u vrstev připravených za rozdílných výkonů

rf výboje zaznamenány výraznější strukturální změny vrstev (obr. 6). Při podmínkách, kdy byl aplikován vyšší výkon nad 40 W, byl ve spektru pozorován relativní pokles absorpance v pásech $870\text{--}820\text{ cm}^{-1}$ a $1280\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$ vzhledem k pásu $1150\text{--}950\text{ cm}^{-1}$. Naopak s výkonem vzrostla absorpance v oblasti $820\text{--}790\text{ cm}^{-1}$.



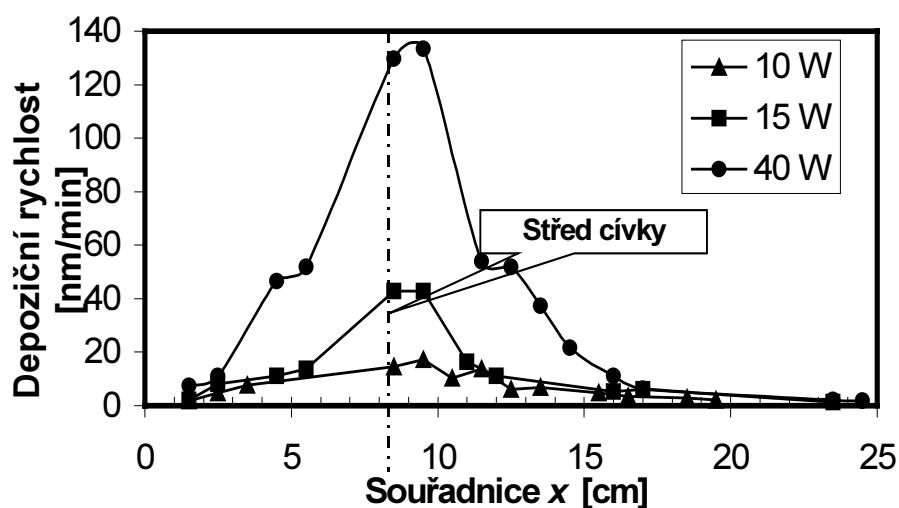
Obr. 6 – IČ spektra vrstev *pp*-HMDSO připravovaných při různých výkonech rf výboje (generátor G40, 40 MHz)



Obr. 77 – Vývoj intenzity fragmentů v závislosti na výkonu výboje

Pomocí hmotnostního spektrometru byla sledována míra fragmentace molekuly HMDSO v plazmatu. Naměřená spektra byla porovnána s hlediska velikosti výkonu rf výboje a z intenzit maxim příslušejících fragmentům byl v závislosti na výkonu sestaven graf uvedený na obrázku 7. Při zapnutém výboji o nízkém výkonu do 7 W je pozorovatelný pokles parciálního tlaku fragmentů o vyšší hmotnosti $(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)^{++}$ a nárůst všech ostatních měřených fragmentů. Charakteristické maximum v pásu 147 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2^+$ nebylo možné díky vlastnostem hmotnostního spektrometru sledovat. V intervalu 7–13 W dochází k poklesu všech fragmentů kromě rostoucího metylu a vodíku. Nad 13 W výboj způsobuje pravděpodobně častější odtrhávání metylových skupin z atomu křemíku. Proto klesá intenzita signálu příslušející metylovým skupinám. Atomární vodík vznikající v plazmatu odštěpením vodíku z molekuly monomeru je detekovaný již rekombinovaný ve formě molekulárního vodíku, jež ionizátor hmotnostního spektrometru ionizuje na H_2^+ . Jeho parciální tlak roste v celém měřeném výkonovém rozsahu.

Vědecké publikace zabývající se plazmatickými depozicemi polymerních vrstev zaznamenávají určité rozdíly mezi vrstvami připravovanými za různých depozičních rychlostí. Z tohoto důvodu byla mapována velikost depoziční rychlosti v závislosti na klíčových parametrech depozice (mód výboje, výkon výboje, průtok monomeru, tlak v reaktoru) a pozice vzorku v reaktoru. Obrázek 8 ukazuje změny depoziční rychlosti v souvislosti s pozicí vzorku v ose reaktoru a výkonem výboje. V tomto případě byl použit generátor G40 vytvářející výboj v módu A za tlaku 10 Pa. Ve všech případech bylo pozorováno maximum depoziční rychlosti v oblasti nejintenzivnějšího výboje pod středem budící cívky. Za těchto podmínek se depoziční rychlost pod cívkou pohybovala v rozsahu 15–130 nm/min a rozložení je téměř symetrické ke středu cívky.



Obr. 8 – Distribuce depoziční rychlosti podél osy reaktoru.

Chemické složení vrstvy bylo sledováno pomocí X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Vrstvy podrobené těmto měřením vykázaly na jejich povrchu

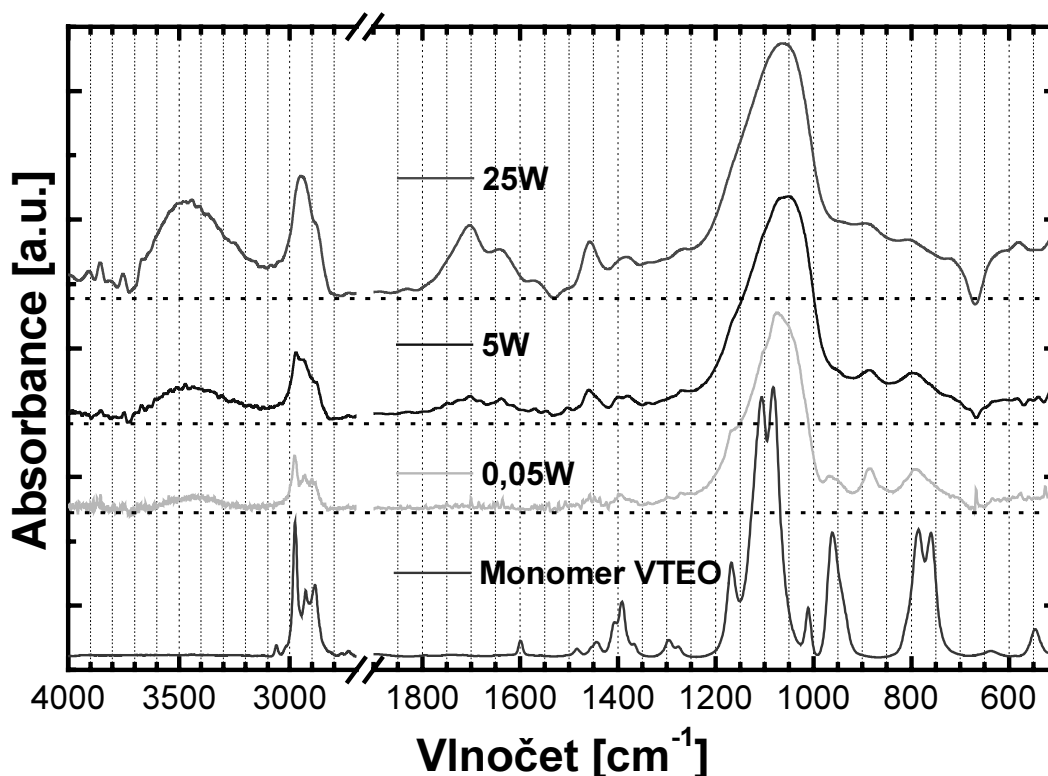
atomovou koncentrací v rozmezí 60 ± 1 % uhlíku, 23 ± 1 % kyslíku a 17 ± 1 % křemíku. Tyto hodnoty byly získány z měření provedeného do 2 dnů od přípravy vrstev. Měření bylo opakováno po 9 měsících, po kterých byly vzorky uskladněny na vzduchu, v temném prostředí, při běžné laboratorní teplotě a vlhkosti. Hodnoty atomových koncentrací se změnilly až o 5%. Protože tato měření prováděna na povrchu vrstvy nedají informaci o materiálu vrstvy nacházejícím se více jak 8 nm pod povrchem, byla vrstva pomocí argonového plazmatu postupně odprašována. Z naměřených hodnot byl sestaven hloubkový profil atomové koncentrace prvků. Tyto profily byly měřeny po uvedených devíti měsících a ukazují, že obě vrstvy mají do hloubky cca 8 nm extrémně zvýšenou koncentraci uhlíkových atomů. V případě vrstvy připravené pod budící cívkou jde o nárůst 15 %. Ten může být způsoben nejen zmíněnou kontaminací povrchu uhlovodíky, ale především samotným způsobem přípravy vrstev. Ty byly deponovány tak, že se při ukončení depozice vzorek nacházel v reaktoru. Molekuly monomeru přítomné v reaktoru po vypnutí výboje se mohly adsorbovat na aktivovaný povrch vrstvy. Materiál vrstvy, nacházející se více jak 50 nm pod povrchem, vykazuje poměr koncentrací prvků C/Si v rozmezí 1,5–1,8. Poměr C/Si v molekule monomeru je roven třem, je tedy zřejmé, že přítomnost nefragmentovaných molekul na povrchu musí nutně zvýšit povrchovou koncentraci uhlíku limitně k poměru rovnému 3. Měření zaznamenala poměr $2,6 \pm 0,1$ což je z průměrné hodnoty $1,7 \pm 0,1$ nezanedbatelný nárůst. V případě koncentrace kyslíku dochází k výrazným změnám. Její počáteční nárůst směrem do hloubky vrstvy (spolu s koncentrací křemíku) je číselně způsoben poklesem koncentrace uhlíku. Poměr O/Si zůstává v rámci chyby měření konstantní až do hloubky 7 nm, kdy koncentrace kyslíku spolu s poměrem O/Si pozvolna klesá. Hodnoty se ustalují v hloubce přibližně 80 nm u obou vzorků. Je tedy zřejmé, že jsou atomy kyslíku schopny během devíti měsíců difundovat ve vrstvě do poměrně velké hloubky.

5.2 VRSTVY Z MONOMERU VINYLTRIEOXYSILANU

Tento monomer byl zvolen z několika důvodů. Především to bylo jeho již známé použití v oblasti komerčních povrchových úprav skleněných vláken nanášením tenké vrstvy z vodného roztoku monomeru. Hydrolyzovaný monomer pak polymeračními reakcemi vytváří síťovaný materiál v podobě tenké vrstvy na svazcích vláken. Vinylová skupina, díky které je schopna tato molekula konvenčně polymerovat, by mohla ovlivnit proces růstu vrstvy v plazmatu. Její přítomnost v materiálu vrstvy by mohla také změnit povrchové vlastnosti vrstvy. Fyzikální a chemické vlastnosti tohoto monomeru umožňují relativně bezpečné použití v technologii přípravy plazmaticky polymerovaných vrstev. Infračervené absorpční spektrum monomeru bylo získané měřením monomeru v kapalném stavu na tabletě KBr.

Na obr. 9 jsou spektra pp-VTEO vrstev připravených v pulsním režimu výboje módu B ve srovnání se spektrem monomeru. Jednotlivé případy se liší střídou pulsu budící plazma a tím efektivním výkonem dodávaným do výboje. Vzhledem k tomu,

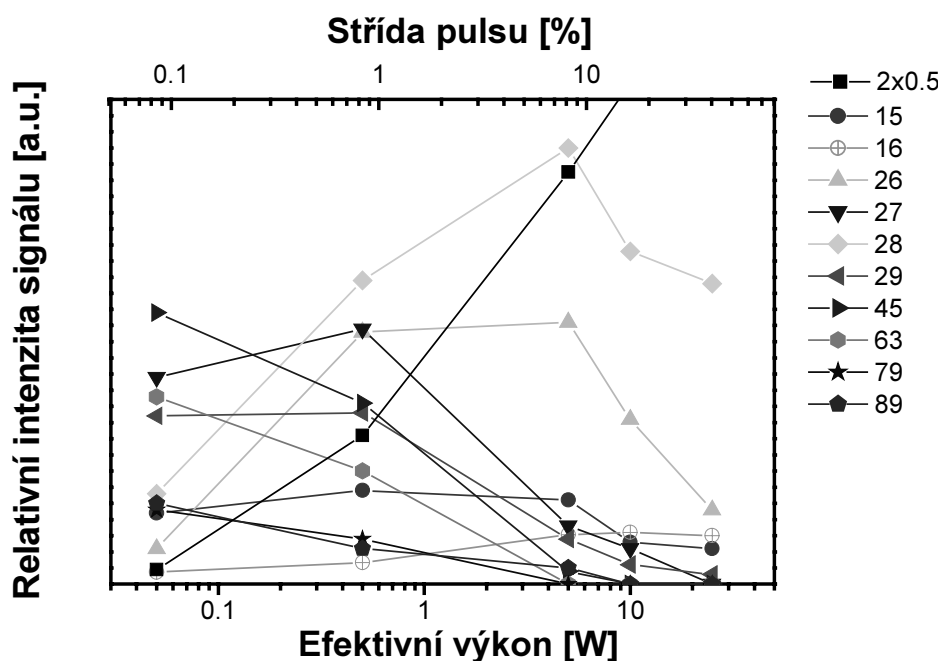
že byla ponechána konstantní délka pulsu $T_{ON} = 1$ ms a měnila se pouze doba T_{OFF} [ms], měnila se tím i frekvence pulsů. Ze spekter je vidět několik změn. Pás v oblasti $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ se postupně (směrem k většímu efektivnímu výkonu) rozšiřuje a mírně posouvá k nižšímu vlnočtu. Jednotlivé pásy v oblasti $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ se postupně rozšiřují natolik, že v této oblasti vytváří pás téměř spojitý. Oblast $3200\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ vykazuje při vyšším efektivním výkonu nárůst absorpce. Zde a v oblasti $850\text{--}920\text{ cm}^{-1}$, kde byla ve spektrech absorpce pozorována, a v $1000\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$, kde se pásy překrývají s pásy ostatních vazeb, absorbují vazby Si-OH. Nelze však vyloučit přítomnost hydroxy-skupin navázaných na atom uhlíku.



Obr. 9 – IČ spektrum *pp*-VTEO vrstev připravených za odlišné střídání pulsů budících výboj

Hmotnostní spektrometrie neutrálních částic odčerpávaných do HS z reaktoru během depozice za různých efektivních výkonů v režimu $T_{ON} = 1$ ms ukázala v celém výkonovém rozsahu pokles intenzity signálu příslušejícího fragmentům s molekulovou hmotností větší než 28 jednotek (obr. 10). Tyto ionizované fragmenty vytvořené v ionizátoru hmotnostního spektrometru pocházejí z neutrálních molekul (pravděpodobně radikálů) o vyšší molekulové hmotnosti. Protože nebylo k dispozici spektrum obsahující signál patřící molekulám o vyšší hmotnosti, nebylo možné určit, o jak velké molekuly se jednalo. Nicméně od 10 W efektivního výkonu nebyly fragmenty o vyšší molekulové hmotnosti než 29 hmotnostních jednotek detekovány. Označíme-li pro přehlednost molekuly vstupující do interakce s plazmatem M_A a molekuly (fragmenty) vzniklé v plazmatu jako M_B , pak hmotnostní spektrometr detekuje molekuly (ionizované fragmenty) M_C

vzniklé z M_B v komoře ionizátoru hmotnostního spektrometru. Je tedy možné, že se již při výkonech 10 W v plazmatu nevyskytují žádné dostatečně velké molekuly M_B , které by ionizátor ionizoval na M_C o molekulové hmotnosti nad 29 jednotek. Naopak je zřejmé, že tyto molekuly nad 29 jednotek vznikají už v plazmatu jako M_B , hmotnostní spektrometr detekuje pokles jejich signálu a naopak nárůst počtu molekul o menší molekulové hmotnosti M_C . Tato skutečnost je na obrázku 10 zaznamenána. Při výkonech nad 10 W, kdy už ve výboji zřejmě dochází ke snižování počtu fragmentů M_B o hmotnosti větší než 29 jednotek, hmotnostní spektrometr detekuje pokles jejich fragmentů M_C o hmotnosti 45–12 jednotek. Koncentrace vodíku odtrženého z molekul v plazmatu detekovaného již ve formě molekulárního vodíku H_2^+ se s efektivním výkonem zvětšovala v celém jeho použitém rozsahu 0,5–25 W.



Obr. 10 – Vývoj intenzit detekovaných fragmentů v závislosti na efektivním výkonu v pulsním režimu o konstantní době $T_{ON} = 1$ ms.

Z obrázku 10 je zřejmé, že vrstvy vznikající při diskutovaných podmínkách mají pro růst k dispozici rozdílné molekuly. Je tím jistě ovlivněna jak depoziční rychlost, tak struktura a vlastnosti vzniklého materiálu. Z grafu je možné vypožorovat, že v oblasti výkonu 5 W většina křivek intenzit odpovídajících fragmentů dosahuje extrémů nebo se případně blíží k nule, čímž se od ostatních výkonů liší. Z úvah popsaných výše vyplývá, že při tomto výkonu je složení plynu v reaktoru možné charakterizovat dostatkem relativně velkých molekul schopných vytvářet materiál vrstvy poměrně rychle. Tato skutečnost byla potvrzena měřením depoziční rychlosti.

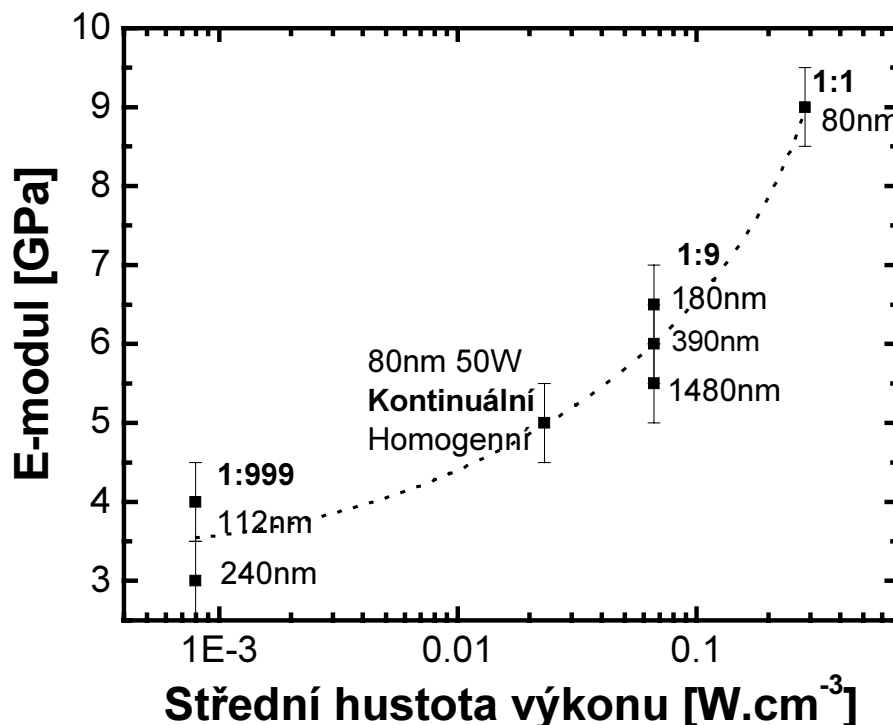
Jak bylo uvedeno výše, analýzy infračervených spekter poskytly informace o rozdílu struktury vrstev a její závislosti na efektivním výkonu výboje. V konfrontaci s hmotnostní spektrometrií bylo ukázáno, že v použitém rozsahu výkonů je možné předpokládat strukturu vrstvy lišící se především mírou sesítování. S rostoucím efektivním výkonem (v daném režimu výboje) roste počet menších

molekul s větší schopností tvořit strukturu sítě. Je tedy pochopitelný předpoklad změn mechanických vlastností vrstev.

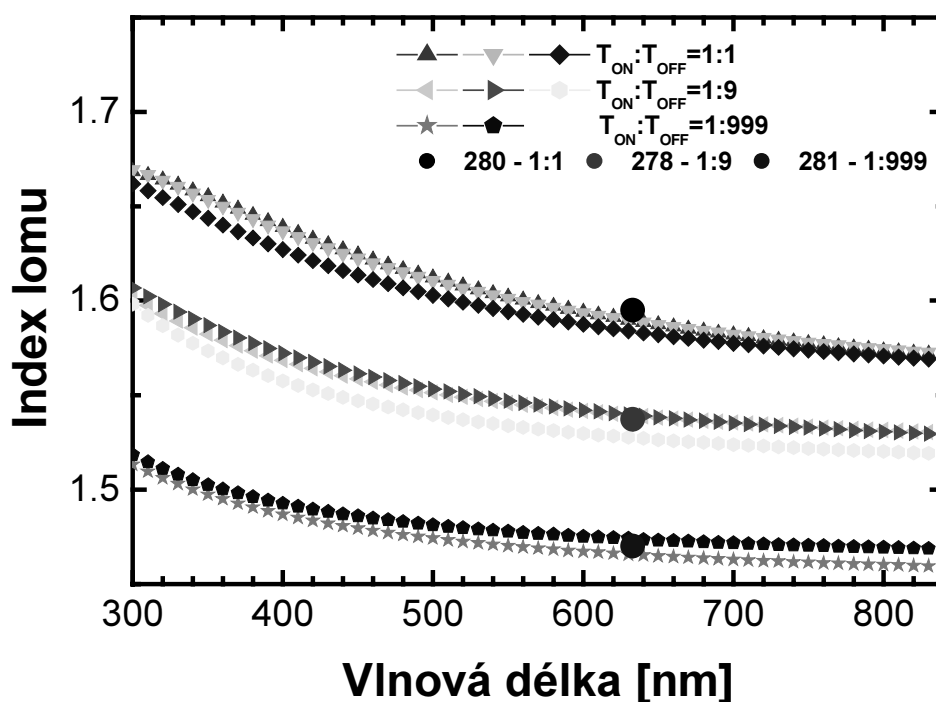
T_{OFF} [ms]	Střída	Výkon [W]	Objem [cm ³]	Hustota ef. výkonu [W/cm ³]
0	1	50	2200	$1 \cdot 10^{-1}$
1	0,5	25	88	0,3
9	0,1	5	75	$0,7 \cdot 10^{-1}$
999	0,001	0,05	63	$0,8 \cdot 10^{-3}$

Tab. 1 – Přibližné hodnoty střední objemové hustoty výkonu

Tyto změny s výkonem výboje byly potvrzeny sérií vzorků charakterizovanou nanoindentačním měřením. Vrstvy byly připraveny v plazmatu o pulsním režimu $T_{ON} = 1$ ms s proměnnou střídou, jež se v tomto případě měnila i s frekvencí. Ostatní depoziční podmínky byly (až na celkovou dobu depozice) shodné. Do grafu na obrázku 11 byl modul pružnosti vynesena v závislosti na efektivní hustotě výkonu, tj. efektivního výkonu vztaženého na 1 cm³ objemu, který zaujímal výboj v reaktoru (viz. tabulka 1). Výpočet hodnot této veličiny je jen přibližný, jedná se pouze o změny v řádu této veličiny. Na vzorcích srovnatelné tloušťky (cca 0,1 μm) se ukazuje, že lze výše uvedenou změnou podmínek měnit modul pružnosti v rozmezí cca 3,5–9 GPa.



Obr. 11 – Modul pružnosti vrstev připravených při různém efektivním výkonu výboje



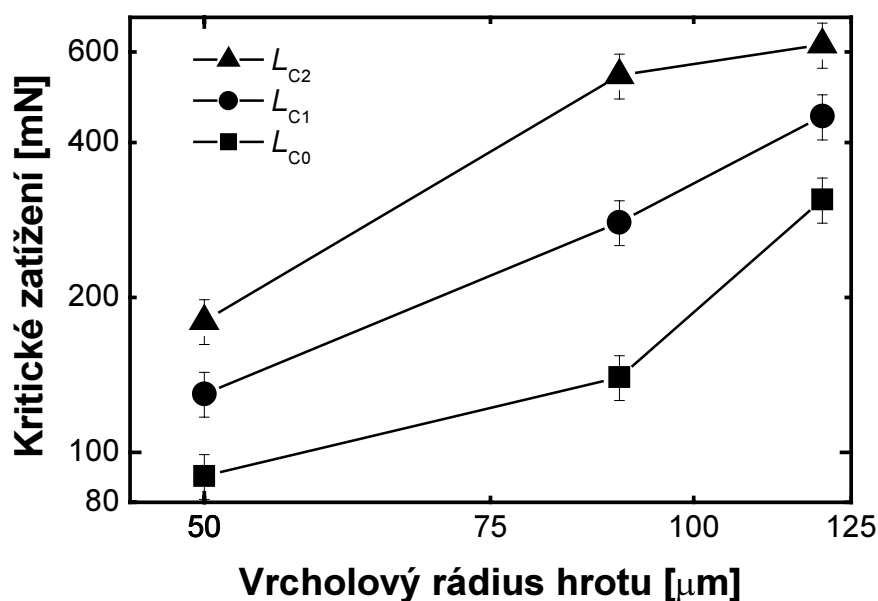
Obr. 12 – Změny disperze indexu lomu vrstev s efektivním výkonem výboje

Změny struktury materiálu se odrazily také ve změně optických vlastností. Elipsometrická měření ukázala, že optické vlastnosti vrstev připravených za jinak konstantních podmínek závisí na efektivním výkonu výboje. Tomuto měření bylo podrobena 18 vrstev různé tloušťky, z nichž u některých byla vyhodnocena závislost indexu lomu na vlnové délce použitého záření. Tyto disperzní křivky jsou vyneseny v grafu na obrázku 78. Do tohoto grafu jsou naznačeny také tři body odpovídající indexu lomu $n_{633\text{nm}}$ vzorků, jejichž IČ spektra byla výše srovnávána v závislosti na výkonu. Hodnoty se shodují s ostatními indexy lomu $n_{633\text{nm}}$ jednotlivých vzorků.

XPS analýzou bylo sledováno atomární složení vrstev. Atomární koncentrace prvků v plazmovém polymeru jsou uvedeny v tabulce 2 spolu s vypočítanými poměry atomárních koncentrací. Přesto že se depozice těchto vrstev lišila výkonem i režimem výboje (vzorek 117 byl připraven v módu B při výkonu 50 W a vzorek 122 při módu a o výkonu 2,5 W v kontinuálním režimu, vzorek 188 byl připraven za frekvence 100 Hz a střídy 10 %, což odpovídá efektivnímu výkonu 5 W), výsledky neukázaly žádné větší změny, které by mohly být s jistotou považovány nad rámec chyby XPS metody.

vzorek	$n(\text{C})$ [%]	$n(\text{Si})$ [%]	$n(\text{O})$ [%]	$n(\text{C})/n(\text{Si})$	$n(\text{O})/n(\text{Si})$	Efekt.výkon [W]	Výboj
117	56	13	31	4,3	2,4	0,5 kont.	50 W mód B
122	57	14	29	4,1	2,1	$0,5 \cdot 10^{-2}$ kont.	2,5 W mód A
188	59	13	28	4,5	2,2	$0,7 \cdot 10^{-1}$ puls.	5 W 100Hz B
VTEOL	49	20	31	2,5	1,6	0	Roztokově

Tabulka 2 – Atomární koncentrace vrstev a jejich poměry



Obr. 13 – Závislost kritického zatížení na vrcholovém poloměru hrotu

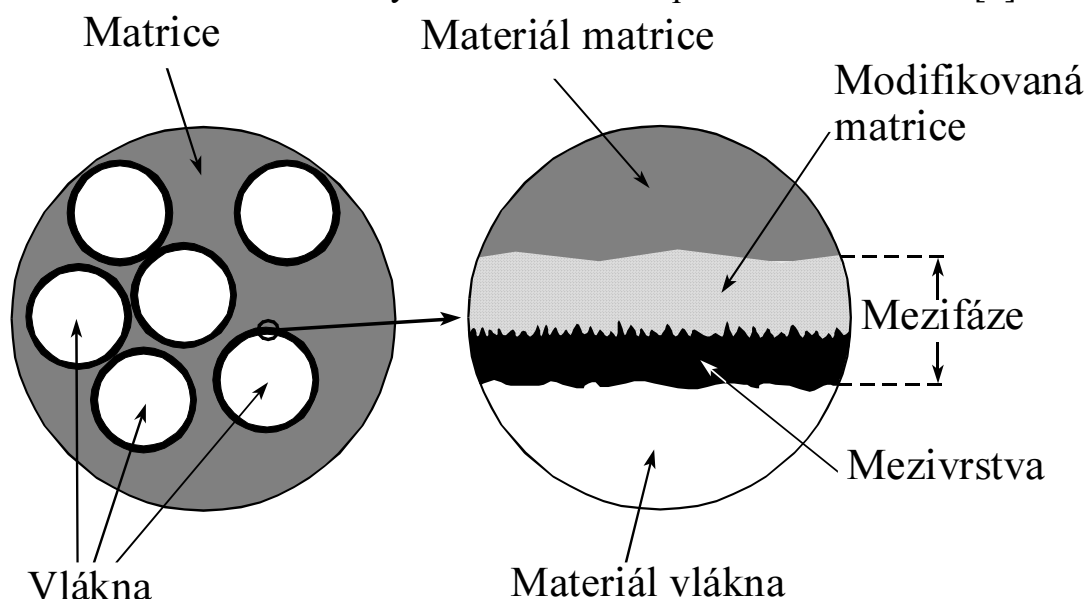
Adheze vrstev k substrátu byla charakterizována pomocí scratch testeru. Každý materiál je specifický svými mechanickými vlastnostmi, na nichž závisí intenzita signálu ze snímačů tečné síly a zejména charakter stopy, z níž je třeba kritické zatížení mnohdy určit. Je také třeba zvolit vhodné podmínky měření, zejména rychlost posuvu a zatěžovací rychlost. Hrot vhodný pro měření těchto vrstev (z hlediska jeho vrcholového poloměru křivosti) byl vybrán na základě charakteru stopy ve vrstvě, rozsahu normálové síly potřebné k porušení adheze vrstvy, intenzity signálu ze senzoru tečné síly a reprodukovatelnosti měření. Hodnoty kritického zatížení silně závisí na vrcholovém poloměru hrotu. Tato závislost jednotlivých stanovovaných kritických zatížení L_{C0} – L_{C2} na poloměru křivosti hrotu je uvedena na obrázku 13.

Morfologie povrchu vrstvy byla sledována SEM a AFM mikroskopii. Povrch vrstev je členitý podobně jako u vrstev pp-HMDSO. Tvoří jej převážně zaoblené útvary s výškou do několika jednotek nm. Stejně jako u HMDSO byla pozorována rostoucí drsnost povrchu se vzrůstající tloušťkou vrstvy.

5.3 ÚPRAVA SVAZKŮ VLÁKEN A CHARAKTERIZACE MODELOVÝCH KOMPOZITŮ

Jedním z cílů této práce byla i úprava jednotlivých skleněných vláken a jejich svazků depozicí tenké vrstvy plazmového polymeru na jejich povrch. Nadeponovaná tenká polymerní vrstva má za úkol vytvořit kompatibilní rozhraní mezi materiálem vlákna a polyesterovou pryskyřicí v dlouhovláknovém kompozitním materiálu. Oblast tvořená povrchem vlákna, materiálem připravené polymerní vrstvy a částí polymerní matrice modifikované přítomností materiálu vrstvy, se nazývá mezifáze (obr. 14). Mechanické vlastnosti mezifáze závisí na vlastnostech materiálu vrstvy a

na interakci mezi vrstvou a povrchem vlákna respektive matrice. Vlastnosti mezifáze se odráží ve změnách mechanických vlastností kompozitního materiálu [2].



Obr. 14 – Mezifáze v kompozitním materiálu

Interakcí mezi vrstvou a vláknem je míněna především adheze vrstvy k povrchu vlákna. Ta byla v případě vrstev připravených na plošné skleněné substráty sledována scratch testerem. Vzhledem k velkému časovému rozdílu mezi přípravou vrstev pp-HMDSO a pp-VTEO nejsou k dispozici výsledky naměřené při stejných podmínkách měření. Metodika měření na scratch testeru se totiž během této doby postupně vyvíjela a optimalizovala. Z tohoto důvodu nelze kvantitativně adhezi obou vrstev k substrátu srovnávat. Tabulka 3 srovnává hodnoty výsledků měření na obou vrstvách.

Vrstva	Zatěžovací rychlost [N/min]	Rychlost posuvu [mm/min]	L_{C0} [N]	L_{C1} [N]	L_{C2} [N]
pp-HMDSO	1	5	0.50 ± 0.05	0.62 ± 0.06	0.80 ± 0.1
pp-VTEO	0.5	5	0.20 ± 0.05	0.28 ± 0.05	0.28 ± 0.05

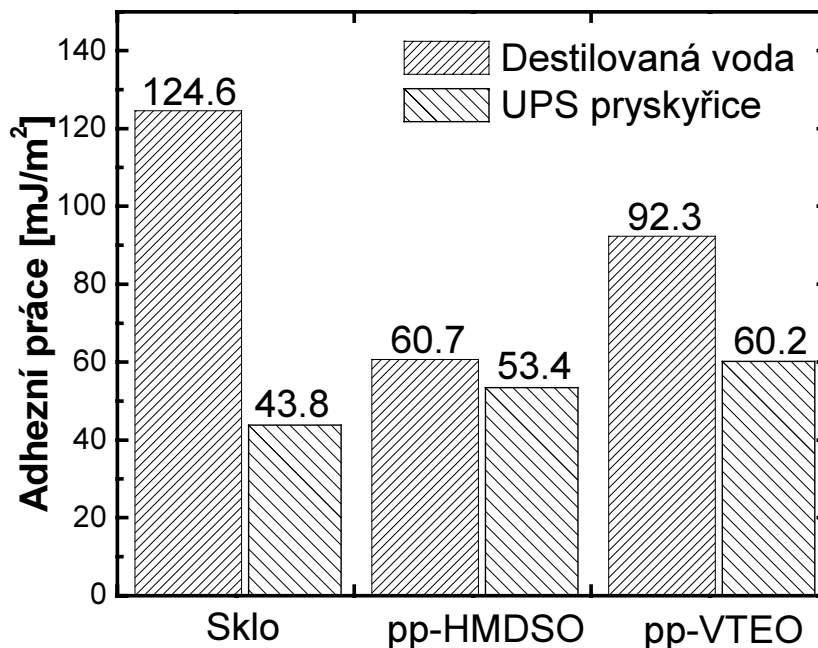
Tab. 3 – Hodnoty kritického zatížení pp-vrstev tloušťky $1 \pm 0.1 \mu\text{m}$ připravených na skleněném substrátu upraveném v argonovém plazmatu v pulsním režimu 100 Hz o efektivním výkonu 12 W po dobu 30-ti minut.

Rozhraní mezi vrstvou a pryskyřicí byla sledováno z hlediska adhezní práce vypočtené z hodnot volné povrchové energie pryskyřice γ (v kapalném stavu) a kontaktního úhlu pryskyřice α na daném povrchu dle vztahu:

$$W_{adh} = \gamma(1 + \cos \alpha). \quad (2)$$

Hodnota γ byla změřena na Technické univerzitě v Liberci na tenzometru Krüss K12 využívajícího Wilhelmyho metodu. Pro srovnání je v grafu na obrázku 15

uvedena adhezní práce pryskyřice spolu s destilovanou vodou na povrchu skla, pp-HMDSO a pp-VTEO vrstvě. Z hodnot vyplývá, že z hlediska povrchové energie je pro adhezi vhodnější pp-VTEO vrstva.



Obr. 15 – Adhezní práce destilované vody a pryskyřice na površích tří materiálů

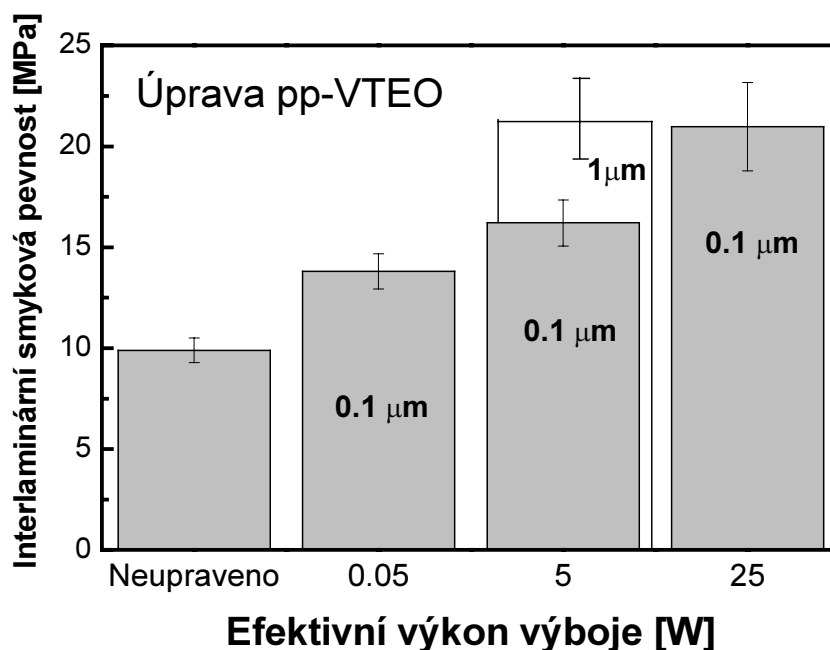
Měřitelnou vlastností, charakterizující mezifázi v kompozitním materiálu, je pevnost rozhraní ve smyku. Za účelem její charakterizace jsou připravovány speciální zkušební vzorky a tělíska. Tyto vzorky byly testovány mikrodroplet testem.

Úprava vláken	Efektivní výkon	Tloušťka vrstvy	V_f [%]	E [Gpa]
bez úpravy	–	–	$54,2 \pm 1,5$	$7,27 \pm 2,30$
pp-VTEO	0,05 W	100 nm	$56,8 \pm 1,5$	$10,43 \pm 1,71$
pp-VTEO	5 W	100 nm	$55,1 \pm 0,9$	$14,02 \pm 0,88$
pp-VTEO	25 W	100 nm	$52,4 \pm 1,2$	$10,71 \pm 1,01$
pp-VTEO	5 W	1 μ m	$51,8 \pm 4,6$	$13,86 \pm 0,54$

Tab. 4 – Depoziční podmínky (pulsní režim $T_{ON} = 1$ ms, průtok monomeru 0.5 sccm, tlak v reaktoru 1 Pa) a vlastnosti zkušebních tělísek.

Modifikovány v plazmatu byly i celé svazky skleněných vláken. Ty byly v kontinuálním režimu převíjeny skrz reaktor, kde na jejich povrch byla deponována vrstva plazmového polymeru předem stanovené tloušťky. Volba depozičních podmínek vycházela ze zkušeností získaných při práci s plošnými substráty. Tabulka 4 ukazuje rozdílné parametry vrstev pp-VTEO nanesených na svazky

vláken a vlastnosti zkušebních tělísek, jež byly ručně z takto upravených svazků připraveny. Jde o objemový podíl vláken V_f v kompozitu a dynamický modul pružnosti získaný metodou DMA. Tyto veličiny byly sledovány pro kontrolu reprodukovatelnosti výroby kompozitních vzorků.



Obr. 16 – Vliv efektivního výkonu a tloušťky vrstvy úpravy na interlaminární smykovou pevnost

Vyrobená tělíska ve tvaru krátkých trámečků byla testována za účelem zjištění vlivu úpravy na materiálové vlastnosti kompozitního materiálu. Short Beam Sheer test, umožňující charakterizaci interlaminární smykové pevnosti (ILSP) mezifáze, poskytl výsledky uvedené v grafu na obrázku 16. Hodnoty ILSP jednotlivých mezifází jsou porovnány s případem, kdy nebyly svazky vláken nijak upraveny. Takto připravený materiál vykazuje nejnižší ILSP. Hodnoty příslušné vrstvám o stejné tloušťce cca 0.1 μm ukazují na nárůst ILSP s efektivním výkonem dodávaným do výboje při depozici. Jak bylo zjištěno a popsáno výše, tyto vrstvy mají odlišné mechanické vlastnosti. Kompozitní materiál, připravený ze svazků modifikovaných vrstvou tloušťky cca 1 μm, má vyšší ILSP, než v případě vrstvy 0.1 μm připravené za stejného efektivního výkonu. Je tedy zřejmé, že tloušťka mezifáze má vliv na ILSP stejně jako efektivní výkon výboje.

Morfologie povrchu upravených vláken byla sledována pomocí SEM a AFM mikroskopie. Obvodové zakřivení vlákna o poloměru cca 18 μm bylo kompenzováno softwarovou korekcí souřadnice z odpovídající výšce. Díky velké citlivosti zařízení je po této úpravě možné sledovat morfologii povrchu samotné vrstvy, která se jeví jako shodná s povrchem vrstev připravených na plošné substráty.

6 ZÁVĚR

Povrchová úprava skleněných vláken (kompozitních výztuží) je nezbytná pro zlepšení jejich smáčivosti a adheze mezi výztuží a polymerní matricí, což vede ke zkvalitnění přenosu napětí z polymerní matrice na vlákna. Plazmová polymerace z organokřemičitých monomerů je jednou ze slibných, v této práci studovaných, metod povrchové modifikace vláken. V rámci této práce byl proto vyvinut technologický systém pro kontinuální úpravu svazků skleněných vláken plazmovou depozicí. Vybudované zařízení je však použitelné i pro povrchové úpravy jiných typů vláken (byly odzkoušeny úpravy aramidových a polyesterových vláken). V celosvětovém měřítku šlo o vývoj poměrně unikátního systému a navíc prvního v rámci ČR. Při návrzích aparatury jsme vycházeli především z depozičních systémů, jež kontinuální úpravu svazků neumožňovaly. Bylo možno stanovit pouze rámcové požadavky na nový systém týkající se tvaru reaktoru, způsobu buzení plazmatu a mezního tlaku. První zkonstruovaná aparatura byla určena především k získání zkušeností s metodou PE CVD v takových systémech. Jejím úkolem bylo poskytnout první výsledky nejen o přípravě tenkých vrstev na plošné substráty a jejich vlastnostech v závislosti na typu plazmatické komory a buzení plazmatu, ale také o vlivu modifikace skleněných vláken těmito vrstvami na vlastnosti modelového kompozitu. Na základě všech těchto výsledků a poznatků byla vybudována druhá aparatura určená pro úpravu celých svazků vláken a to v kontinuálním režimu, kdy dochází k převíjení několika desítek metrů svazku vláken reaktorem. Nový systém byl již vybaven komponentami, které umožňovaly lépe řídit a monitorovat podmínky přípravy vrstev.

Jako výchozí monomer pro přípravu plazmaticky polymerovaných vrstev byl vybrán hexametyldisiloxan. Jde o látku, která je z hlediska polymerace v plazmatu poměrně podrobně studována v mnoha publikacích. Navíc její fyzikální a chemické vlastnosti z hlediska bezpečnosti práce vyhovují této laboratorní technologii. Vzniklé vrstvy připravené na různé substráty byly charakterizovány v práci popsanými technikami a získané výsledky byly porovnávány s publikovanými. I přes některé diametrální geometrické odlišnosti různých aparatur byly výsledky analýz shledány za srovnatelné a proto bylo možné přejít k polymeraci monomerů, jež jsou z tohoto hlediska známé méně anebo vůbec.

Jedním z nich je vinyltriethoxysilan, který se používá hydrolyzovaný pro komerční roztokovou úpravu svazků vláken. Molekula monomeru nabízí svojí strukturou kromě křemíku a etoxy skupin také vinylové skupiny, obsahující nenasycenou vazbu. Její přítomnost by mohla ovlivnit povrchové vlastnosti vrstvy. Dosavadní výsledky charakterizace pp-VTEO vrstev neprokázaly přítomnost vinylových skupin ani ve vrstvách připravených za poměrně nízkých hustot výkonu výboje (4×10^{-4} W/cm³). Lze předpokládat, že jsou dvojné vazby ve vinylových skupinách rozštěpeny v plazmatu nebo dochází k reakci vinylových skupin s radikály vytvořenými ve výboji.

Vrstvy byly připravovány v podmínkách s poměrně velkým rozsahem efektivního výkonu výboje. Bylo tak docíleno využitím pulsního režimu generátoru. Z hlediska

stability výboje a technických možností tohoto zařízení byl nejčastěji využit režim konstantní doby $T_{ON} = 1$ ms. IČ spektroskopie ukázala vliv efektivního výkonu výboje na chemickou strukturu vrstev. Kromě známého rozšiřování absorpčních pásů příslušejících vazbám Si-O-Si, Si-O-C a Si-C byl u pp-HMDSO pozorován pokles absorbance Si-CH₃ vazeb s rostoucím výkonem. Obě skutečnosti ukazují na větší sesíťovanost vrstev připravených za vyšších výkonů výboje. Pomocí XPS metody byla sledována degradace pp-vrstev. Bylo zjištěno, že atomární koncentrace prvků na povrchu pp-HMDSO vrstev se s časem mění. Nárůst koncentrace kyslíku na povrchu vrstev po devíti měsících od přípravy a hloubkový profil koncentrace prvků v těchto vrstvách ukázali na difúzi atomů kyslíku ve vrstvě. Morfologie povrchu vrstev zkoumaná AFM ukázala vliv depozičních podmínek na drsnost povrchu. U pp-vrstev byla sledována volná povrchová energie, z níž byla vypočtena adhezní práce pro pryskyřici používanou k přípravě modelových kompozitů. Nejvyšší povrchové energie i adhezní práce bylo dosaženo v případě pp-VTEO vrstvy a tento materiál se tedy jeví jako nejvhodnější pro kontakt s polymerní maticí.

Depoziční podmínky byly voleny s ohledem na sledovanou změnu mechanických vlastností vrstev, zejména Youngova modulu pružnosti a morfologie povrchu. V použitém rozsahu efektivních výkonů se podařilo připravit vrstvy o modulu pružnosti z intervalu 3–9 GPa a to v závislosti na efektivním výkonu výboje. I atomární zastoupení kyslíku ve vrstvě plazmového polymeru, bude hrát významnou roli pro výsledný modul pružnosti vrstvy, neboť především kyslík vytváří v pp-siloxanech síťovací vazby. Dosažený interval modulu pružnosti je snahou rozšířit použitím bezkyslíkatého monomeru, např. tetravinylsilanu. Díky tomu, že molekula monomeru neobsahuje atomy kyslíku, může být připravena vrstva polymeru s nižší hustotou síťovacích vazeb a tedy s nižším modulem pružnosti. Naopak depozicí ze směsi par tohoto monomeru a plynného kyslíku v rostoucím poměru dojde zřejmě ke zvýšení hodnot modulu pružnosti blízký pro materiál SiO₂. Vědecká činnost navazující na tuto práci směřuje k přípravě gradientních a nanostrukturovaných vrstev s proměnnými mechanickými vlastnostmi. Vývoj technologie přípravy pp-vrstev na zmíněné aparatuře dospěl k vysoké reprodukovatelnosti přípravy pp-vrstev, jak z hlediska depoziční rychlosti, jejíž změna citlivě indikuje změnu depozičních podmínek, tak i mechanických a optických vlastností. Ty byly shledány závislými na efektivním výkonu výboje.

Na základě požadavku měření adheze vrstev na plošném substrátu, byl vyvinut scratch tester pro měření adheze plazmových polymerů. Postupná optimalizace zařízení, podmínek a metodiky měření měly za následek zkvalitnění charakterizace adheze tenkých vrstev a vyšší reprodukovatelnost výsledků. Zařízení nyní využívá student 4. ročníku pro svoji diplomovou práci, zabývající se studiem vlivu depozičních podmínek a úpravy substrátu na adhezi pp-vrstvy.

V neposlední řadě byly provedeny plazmatické modifikace svazků povrchově neupravených skleněných vláken. Úprava svazků i samotných jednotlivých vláken spočívala v depozici pp-VTEO vrstvy. Navržený a vyrobený speciální díl pro

univerzální testovací stroj Zwick umožnil charakterizaci jednovláknových modelových kompozitů metodou „mikrodroplet testu“. Metoda byla odzkoušena na vláknech upravených pp-HMDSO a pp-VTEO vrstvou a jeví se jako vhodná pro studium mezifáze v kompozitním materiálu.

Za různých efektivních výkonů výboje byly upravovány celé svazky skleněných vláken o délkách několika desítek metrů. Tloušťka deponované vrstvy na vláknech a morfologie jejího povrchu byla charakterizována řádkovací elektronovou mikroskopií. Ta ukázala, že jsou vlákna pokryta poměrně homogenní vrstvou. AFM mikroskopií se podařilo získat snímky povrchu vrstvy na vláknech. Vliv úpravy na mechanické vlastnosti ručně kladeného kompozitního materiálu byl sledován pomocí DMA a „short beam sheer testu“. Bylo zjištěno, že lze smykové vlastnosti kompozitního materiálu řídit depozičními podmínkami, při nichž je mezivrstva připravována.

7 LITERATURA

- [1] Agarwal, B.D., Broutmann, L.J.: Vláknové kompozity. SNTL Praha 1987.
- [2] Čech, V.: Řízená mezifáze v dlouhovláknových polymerních kompozitech. XX. Mezinárodní konference Vyztužené plasty '99, str. 98, Karlovy Vary 1999.
- [3] Yasuda, H.: Plasma polymerization, Academic Press, Inc., New York, 1985.
- [4] Wróbel, A. M. And Wertheimer, M. R.: Plasma-Polymerized Organosilicones and Organometallics v Plasma Deposition Treatment, and Etching of Polymers (ed.: d'Agostino R.), Accademic Press, Inc., 1990.
- [5] Cech, V.: 8th Int. Conf. On Fiber Reinforced Composites, Newcastle upon Tyne, UK, 246
- [6] Zelentski, A.N., Gorbatkina, Y.A., Kuperman, A.M., Zelenskii, E.S., and Pirogov, O.N.: Fiber-matrix interaction in composites based on polypropylene and glass and basalt fibers, *Polymer Science, Ser. A* **39** (10) (1997) 1116–1121
- [7] Ferrante, D., Iannace, S., Monetta, T.: Mechanical strength of cold plasma treated PET fibers, *Journal of Materials Science* **34** (1999) 175-179
- [8] Moon, S.I., Jang, J.: Factors affecting the interfacial adhesion of ultrahigh-modulus polyethylene fibre-vinylester composites using gas plasma treatment, *Journal of Materials Science* **33** (1998) 3419-3425
- [9] Harris, B., Braddell, O.G., Lefebvre, C., Verbist, J.: The surface treatment of carbon fibres by electro-polymerization and plasma polymerization, *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications* **18** (1992) 221–240
- [10] Feih, S., and Schwartz.: Modification of the carbon fiber/matrix interface using gas plasma treatment with acetylene and oxygen, *J. Adhesion Sci. Technol.* **12** (5) (1998) 523–539
- [11] Kettle, A.P., Beck, A.J., Toole, L., Jones, F.R., Short, R.D.: Plasma polymerisation for molecular engineering of carbon-fibre surfaces for optimised composites, *Composites Science and Technology* **57** (1997) 1023–1032
- [12] Wróbel, A. M., Kryzsewski, M. And Gazicki M.: Mechanizm of polysilazane thin film formation during glow discharge polymerization of hexamethylcyklotrisilazane, *Polymer* **17** (1976) 673
- [13] Wróbel, A.M., Kryszewski, M., and Gazicki, M.: Oligomeric products in plasma-polymerized organosilicones, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A20(5&6) (1983) 583–618
- [14] Kim, M.T.: Deposition behavior of hexamethyldisiloxane films based on the FTIR analysis of Si-O-Si and Si-CH₃ bonds, *Thin Solid Films*, **311** (1997) 157–163
- [15] Alexander, M.R., Jones, F.R., and Short R.D.: Radio-frequency hexamethyldisiloxane plasma deposition: a comparison of plasma- and deposit-chemistry, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **18** (2) (1998) 277–299

- [16] Borreau, C., Catherine, Y., and Garcia, P.: Glow discharge deposition of silicon dioxide and aluminium oxide films: a kinetic model of the surface processes, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **10** (2) (1990) 247–260
- [17] Cech, V., Horvath, P., Jancar J., Schauer F., and Nespurek S.: Characterization of Poly(methylphenylsilane) prepared by Plasma Polymerization, *Macromolecular Symposia*, **148** (1999) 321-332
- [18] Cech, V., Horvath, P., Trchova, M., Zemek, J., Matejkova, J.: Analysis of annealed thin polymer films prepared from dichloro(methyl)phenylsilane by plasma polymerization, *J. of App. Pol. Sci.*, **82** (2001) 2106–2112
- [19] Das, B.: Cold plasma activation of continuously moving fiber glass strand, *SAMPE Journal*, **28** (2) (1992) 33–39
- [20] Bennett, S., Matthews, A.: Multi-function scratch tester, *Surface and Coatings Technology*, **74**, (1995) 869
- [21] MacGill, R. A.. At all: Poor man's scratch tester, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11(5)**, (1993) 2856
- [22] Bellido-González, V., Stefanopoulos, N., Deguilhen, F.: Friction monitored scratch adhesion testing, *Surface and Coatings Technology*, **74**, (1995) 884
- [23] Park, H. S., Kwon, D.: An energy approach to quantification of adhesion strength from critical load in scratch tests, *Thin solid films*, **307**, (1997) 156
- [24] Consiglio, R., Randall, N.X., Bellaton, B., Stebut J.: The nano-scratch tester (NTS) as a new tool for assessing the strength of ultrathin hard coatings and the mar resistance of polymer films, *Thin Solid Films*, **332** (1998) 151–156
- [25] Oliver, W.C., Pharr, G.M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* **7** (6) (1992) 1564–1583
- [26] M. J. Parker: in *Comprehensive Composite Materials*, **5**, 183–226. Elsevier Science Ltd, 2000.
- [27] M. Labronici, H. Ishida: Toughening composites by fiber coating: a review, *Compos. Interfaces*, **2** (3) (1994) 199–234
- [28] Rongzhi, L., Lin, Y., and You-Wing, M.: Application of plasma technologies in fibre-reinforced polymer composites: a review of recent developments, *Composites*, part a **28A** (1997) 73–86
- [29] Tripathi, D., Jones, F.R.: Single fibre fragmentation test for assessing adhesion in fibre reinforced composites, *J. Mater. Sci.*, **33** (1) (1998) 1-16
- [30] Rao, V., Herrea-Franco, P., Ozzello A.D., and Drzal, L.T.: a direct comparison of the fragmentation test and the microbond pull-out test for determining the interfacial shear strength, *J. Adhesion*, **34** (1991) 65–77
- [31] Standard Test Method for Apparent Interlaminar Shear Strength of Parallel Fiber Composites by Short-Beam Method, norma ASTM, D 2344/d 2344M – 00.
- [32] Adams, D.F., and Lewis, E.Q.: Experimental assessment of four composite material shear test methods, *Journal of Testing and Evaluation*, **25** (2) (1997), 174–181

ŽIVOTOPIS AUTORA

Mgr. Radek Příkryl

narozen 24.7.1976 v Brně

Vzdělání

- 1990-1994 **Středoškolské** - vyučen s maturitou
*Střední odborné učiliště elektrotechnické – SOUe Sekaninova Brno
v oboru Mechanik elektronik se zaměřením na číslicovou a řídicí
techniku*
- 1994-1998 **Vysokoškolské** - promován magistrem
*Pedagogická fakulta Masarykovy univerzity v Brně
v oboru Fyzika-Matematika*
- od 1998 **Postgraduální**
*Chemická fakulta VUT v Brně v oboru Makromolekulární chemie
téma - Plazmové polymery na bázi křemíku*

VYBRANÉ PUBLIKACE

1. **Příkryl R.**, Salyk, Vanek J., Studynka J. and Cech V. Surface processing of continuously moving fiber bundle using new helical coupled plasma system. *Czech. J. Phys.*, **52** (2002), D816
2. **Příkryl R.**, Salyk O., Kripal L., Cech V.: New Scratch Tester Developed for Plasma Polymer Characterization *Czech. J. Phys.*, **52** (2002), D824
3. Cech, V., **Příkryl, R.**, Balkova, R., Grycova, A., and Vanek, J. Plasma Surface Treatment and Modification of Glass Fibres, *Composites Part A*, **33**, Vol.10, 2002, pp. 1367-1372.
4. Balkova, R, **Příkryl, R.**, Cech, V. and Salyk, O. Plasma-Polymerized Thin Films of Hexamethyldisiloxane Prepared at Low Power. Edited by A. BOUCHOULE, J.M. POUVESLE, A. L. THOMANN, J.M. BAUCHIRE AND E. ROBERT, Proc.15th International Symposium on Plasma Chemistry, Volume V, Poster Contributions, Gremi, CNRS/ University of Orléans, 9-13 July 2001, France, pp. 1747-1753.

ABSTRACT

This work is aimed at preparation and characterization of thin plasma-polymerized films deposited by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PE CVD) on flat substrates (glass plate, IR-transparent silica wafer, polyester foil) and glass fibers.

An experimental part of this study was devoted to a development of plasma system for surface modification of glass fibers in a continuous regime. Optimization of deposition process with respect to the process reproducibility and controlled film properties was very important for this study. Microscopic and spectroscopic techniques were used to characterize chemical composition, structure, surface morphology, wettability, mechanical and optical properties of thin films.

First, we prepared and characterized plasma-polymerized films of hexamethyldisiloxane to optimize the technological apparatus and then we deposited films of vinyltriethoxysilane using continuous and pulsed plasma to find out how to influence film properties changing the deposition conditions. An influence of the effective power on mechanical, optical and chemical film properties was observed.