

STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Obor č. 2: Fyzika

Úprava povrchu Polytetrafluorethylenu s využitím plazmatu generovaného při atmosférickém tlaku

Matěj Rudolf
Jihomoravský kraj

Brno 2020

STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Obor č. 2: Fyzika

Úprava povrchu Polytetrafluorethylenu s využitím plazmatu generovaného při atmosférickém tlaku

Surface modification of Polytetrafluorethylene using plasma generated at atmospheric pressure

Autoři: Matěj Rudolf

Škola: Gymnázium Matyáše Lercha, Žižkova 55, 616 00 Brno

Kraj: Jihomoravský kraj

Konzultant: RNDr. Zlata Kelar Tučková, PhD.

Brno 2020

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou práci SOČ vypracoval samostatně a použil jsem pouze prameny a literaturu uvedené v seznamu bibliografických záznamů.

Prohlašuji, že tištěná verze a elektronická verze soutěžní práce SOČ jsou shodné.

Nemám závažný důvod proti zpřístupňování této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších předpisů.

V Brně dne 24.2.2020

Matěj Rudolf

Poděkování

Děkuji své konzultantce RNDr. Zlatě Kellar Tučkové, PhD. za celoroční vedení při mé Středoškolské odborné činnosti. Dále děkuji Bc. Zdeňce Doubkové za praktickou asistenci v průběhu roku, a nemenší dík patří Mgr. Jakobovi Kellarovi za spolupráci při měření.

Anotace

Ve své práci SOČ jsem se zabýval úpravou povrchových vlastností Polytetrafluorethylenu, známého jako teflon, v plazmatu. Cílem bylo co nejefektivněji zvýšit jeho povrchovou energii, zlepšit jeho smáčivost a prozkoumat topografické změny jeho povrchu způsobené opracováním v plazmatu za atmosférického tlaku.

Pro opracování teflonu byl zvolen Difúzní koplanární povrchový bariérový výboj. Jako pracovní plyn byl pro svou dostupnost zvolen laboratorní vzduch. Dále, pro své vysoké procentuální zastoupení ve vzduchu, byly jako pracovní plyn zvoleny dusík, kyslík a argon. Pro měření kontaktního úhlu byly použity tři různé kapaliny (voda, ethylenglykol a diiodometan) a pro určení povrchové energie Owens-Wendtova regrese. Pro zachycení mikroskopických změn v topografii povrchu byla použita rastrovací elektronová mikroskopie doplněná o analýzu chemického složení povrchu.

Výsledky měření prokázaly nejvyšší efektivitu při použití vzduchu jako pracovního plynu a objasnily důsledky působení plazmatu, generovaného v jednotlivých plynech, na povrch teflonu.

Klíčová slova

Polytetrafluorethylen ; plazma ; Difúzní koplanární povrchový bariérový výboj ; Povrchová energie ; Elektronová mikroskopie

Annotation

In my SOČ thesis, I studied the plasma modification of surface properties of the Polytetrafluorethylene, known as the Teflon. The aim of this research was to increase the surface free energy, to improve the wettability and to study topographic changes on the surface after plasma treatment at atmospheric pressure.

For the plasma modification of Teflon surface, we used the Diffuse coplanar surface barrier discharge. The ambient air was used as a working gas. Furthermore, the nitrogen, the oxygen and the argon, due to their percentual ratio in the ambient air, were tested. The three liquids (water, ethylene glycol and diiodomethane) were used for the contact angle measurement and the Owens-Wendt regression method for the surface free energy estimation. The scanning electron microscopy complemented by chemical composition analysis was used to capture the microscopic topographic changes.

The results of this measurement proved a high efficiency for the ambient air plasma treatment and clarified the effects of separated gases on the Teflon surface.

Keywords

Polytetrafluorethylene ; plasma ; Diffuse coplanar surface barrier discharge ; Surface Free Energy ; Electron microscopy

Obsah

Úvod	6
1 Teoretický úvod	7
1.1 Plazma	7
1.1.1 Definice plazmatu	7
1.1.2 Parametry plazmatu	7
1.1.3 Generace plazmatu	7
1.2 DBDs	8
1.3 DCSBD	9
1.4 Teflon	10
1.5 Elektronová mikroskopie	10
2 Experimentální část	12
2.1 Použitá aparatura a přístroje	12
2.1.1 DCSBD	12
2.1.2 SeeSystem	12
2.1.3 SEM a EDX	14
2.2 Výsledky a diskuze	15
2.2.1 Úprava teflonu ve vzduchu	15
2.2.2 Úprava teflonu v dusíku	19
2.2.3 Úprava teflonu v kyslíku	23
2.2.4 Úprava teflonu v argonu	25
2.2.5 Test smáčivosti povrchu	28
2.2.6 Diskuze	33
3 Závěr	35
4 Použitá literatura	36
5 Seznam obrázků a tabulek	37

ÚVOD

Polytetrafluorethylen (PTFE) – obchodním názvem teflon – byl vynalezen v roce 1938 Roy J. Plunkettem. Je to polymer, jehož polymerní řetězec je tvořen silnými polárními vazbami C-F. Atomy fluoru vytváří ochrannou vrstvu uhlíkového řetězce, díky čemuž je PTFE chemicky stabilní, má nízkou adhezi a nízké tření. Dále je výborným izolačním materiálem a je biokompatibilní. I když je pro své vlastnosti vhodný pro řadu aplikací, např. v medicíně jako kloubní implantáty, či ve vesmírných technologiích, pro svou nízkou adhezi, která je zapříčiněna jeho nízkou povrchovou energií, není možné jeho potenciál využívat v plném rozsahu. Povrchová úprava zvyšující povrchovou energii by rozšířila portfolio aplikací tohoto materiálu.

Vzhledem k chemické stabilitě teflonu i v přítomnosti silných chemikálií je úprava povrchu teflonu pomocí atmosférického plazmatu generovaného v běžných plynech environmentálně nejšetrnější. Zároveň odstraňuje potřebu využití drahých vakuových zařízení a filtrování škodlivých chemických látek potřebných k úpravě povrchových vlastností teflonu.

Při zahřátí na vyšší teplotu však PTFE taje (327°C) a později degraduje (440°C), proto je vhodné k úpravě použít nerovnovážné nízkoteplotní plazma. Pro jeho generaci byl v rámci této práce SOČ použit Difúzní koplánární povrchový bariérový výboj (DCSBD). DCSBD umožňuje vzorek PTFE vystavit makroskopicky homogennímu plazmatu generovaném v téměř jakémkoliv pracovním plynu při atmosférickém tlaku a má velmi vysokou objemovou hustotou výkonu. Zároveň tato úprava nevede k nežádoucím změnám objemových a optických vlastností. Jako pracovní plyn byl pro svou dostupnost zvolen laboratorní vzduch a k analýze vlivu jeho jednotlivých složek byl teflon upraven v kontrolované atmosféře dusíku, kyslíku a argonu.

Cílem předkládané práce SOČ s názvem Úprava povrchu Polytetrafluorethylenu s využitím plazmatu generovaného při atmosférickém tlaku bylo zvýšení povrchové energie teflonu, zlepšení jeho smáčivost a prozkoumání topografických změn jeho povrchu způsobených opracováním. To bylo docíleno zanalyzováním působení jednotlivých plynů na povrchové a chemické vlastnosti teflonu po působení atmosférického plazmatu.

1 TEORETICKÝ ÚVOD

1.1 Plazma

1.1.1 Definice plazmatu

Plazma je ionizovaný plyn se specifickými vlastnostmi označovaný jako čtvrté skupenství hmoty. Atomům tvořícím plazma chybí či přebývá jeden nebo více elektronů z elektronového obalu. Za částice vyskytující se v plazmatu považujeme hlavně ionty, elementární částice jako jsou elektrony a fotony, ale také metastabilní a neutrální atomy a molekuly. Nejčastěji bývá plazma definováno takto:

Plazma je kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování [1].

Kvazineutrální plyn popisuje plyn obsahující nabitě částice, který se však na venek jeví elektricky neutrální, což je zapříčiněno stejným počtem kladných a záporných nábojů. Kolektivní chování znamená, že plyn jako celek elektrická a magnetická pole jednak vytváří a druhak na ně reaguje. Nabitě částice pohybující se vysokou rychlostí zapříčiňují přítomnost velkého množství elektromagnetického záření. [2]

1.1.2 Parametry plazmatu

Důležitý parametr plazmatu je Debyeova délka (λ_D). Ta značí vzdálenost, do které jsou náboje v plazmatu nestíněné a jejich chování bude probíhat v souladu s Coulombovým zákonem. Debyeova délka je definovaná vztahem:

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

kde ϵ_0 je permitivita vakua, k je Boltzmannova konstanta, T_e je termodynamická teplota nabitých částic, n je hustota nabitých částic (N/V) a e je náboj elektronu. Ionizovaný plyn můžeme považovat za plazma pouze pokud je Debyeova délka výrazně menší než velikost systému. [2]

Dalšími parametry plazmatu jsou stupeň ionizace plazmatu a plazmová frekvence, přičemž stupeň ionizace plazmatu vyjadřuje počet nabitých částic ku celkovému počtu částic v systému a plazmová frekvence (ω) je frekvence přirozených kmitů částic v plazmatu. Aby mohl ionizovaný plyn být nazýván plazmatem, musí být součin plazmové frekvence a střední doby mezi kolizemi s neutrálními částicemi (τ) výrazně větší než 1. [2]

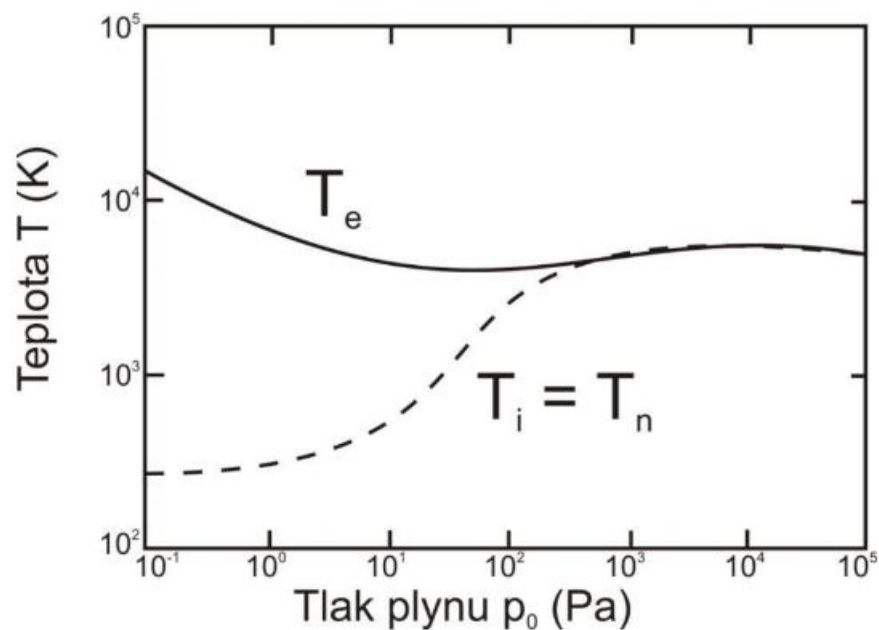
1.1.3 Generace plazmatu

Přesto že na Zemi se plazma přirozeně nevyskytuje příliš hojně, pozorujeme ho jako blesk, vznikající v úzkých kanálech za vysokého tlaku, či jako polární záři, která vzniká interakcí na bitých

částic ze Slunce s magnetosférou Země. Ve vesmíru je plazma naopak nejrozšířenější formou látky, jelikož tvoří až 99 % viditelné hmoty.

V laboratorní praxi plazma generujeme vysokonapěťovým elektrickým výbojem v plynech. Takto generované plazma dělíme na nízkoteplotní a vysokoteplotní, přičemž nízkoteplotní plazma má teplotu menší než 10^5 K, a plazma vysokoteplotní má teplotu větší než 10^6 K. Dále plazma dělíme na vysokotlaké a nízkotlaké, a to podle velikosti tlaku, za kterého bylo generováno. [3]

Obrázek 1 znázorňuje závislost teploty elektronů a těžkých částic na tlaku plynu ve výboji. Plazma při nižším tlaku ($10^{-1} - 10^2$ Pa) vykazuje nerovnovážný charakter, což znamená, že teplota elektronů (T_e) je výrazně vyšší než teplota iontů a neutrálních částic ($T_i = T_n$) v plazmatu. Při nízkém tlaku totiž nedochází k dostatečnému počtu srážek mezi elektrony a těžkými částicemi, aby se jejich teploty mohly vyrovnat. [3]



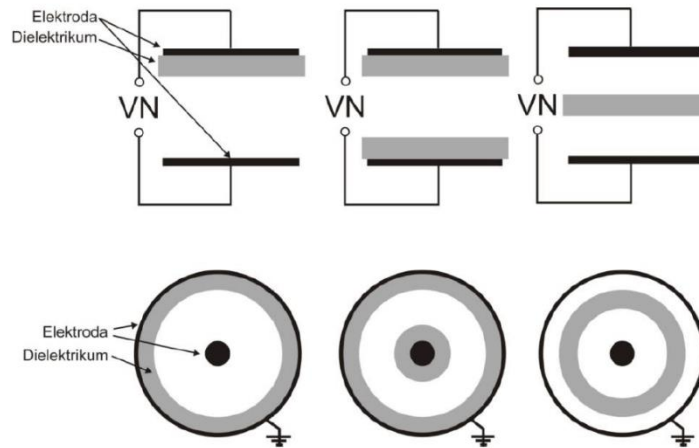
Obrázek 1: Grafické znázornění závislosti teploty částic v plazmatu na tlaku plynu [4]

1.2 DBDs

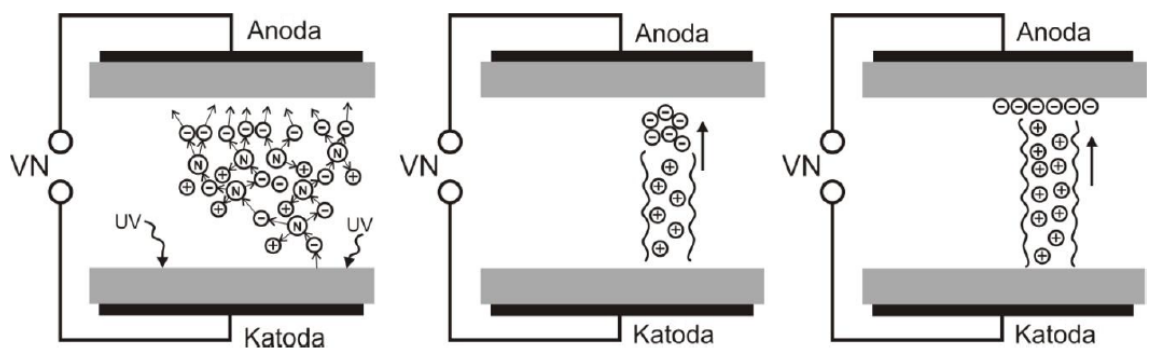
Dielektrické bariérové výboje (Dielectric barrier discharges - DBDs) mají zpravidla rovinné či cylindrické uspořádání elektrod (Obrázek 2), mezi kterými se nachází dielektrická vrstva, typicky z křemene, keramiky, skla či nějakého polymeru.

DBDs je speciální tím, že umí vytvářet teplotně nerovnovážné plazma za atmosférického tlaku (Obrázek 3). To je možné právě díky dielektriku mezi elektrodami, a díky napájení střídavým

napětím o vysoké frekvenci, které společně zabezpečují to, že výboj hoří po extrémně krátký čas. Plyn se tím pádem v jednotlivých kanálech, ve kterých hoří, netermalizuje, protože se ochlazuje o okolí. Díky tomu je ideální pro povrchovou úpravu materiálů bez nutnosti použití extrémně nízkých tlaků, což je finančně a energeticky náročné. [3]



Obrázek 2: Konfigurace elektrodových systémů DBDs [3]

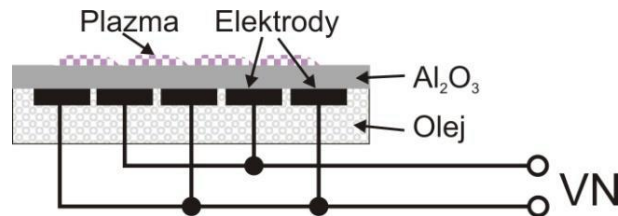


Obrázek 3: Formování výboje mezi dvěma elektrodami DBD [3]

1.3 DCSBD

Difúzní koplanární povrchový bariérový výboj (Diffuse coplanar surface barrier discharge – DCSBD) byl vyvinutý kolektivem Prof. RNDr. Mirka Černáka CSc., na Fakultě matematiky, fyziky a informatiky, Univerzity Komenského v Bratislavě, a jeho aplikační potenciál byl dlouhodobě zkoumán na Ústavu fyzikální elektroniky, Přírodovědecké fakulty MU v Brně. Tato technologie umožňuje vytvářet makroskopicky homogenní plazma s velmi vysokou objemovou hustotou výkonu. Výboj je škálovatelný, jelikož lze změnit plochu, na které výboj hoří. Tento výboj lze zapálit v přítomnosti vodivých i nevodivých materiálů, a bez potřeby speciálních plynů, proto je výhodný pro průmyslové využití.

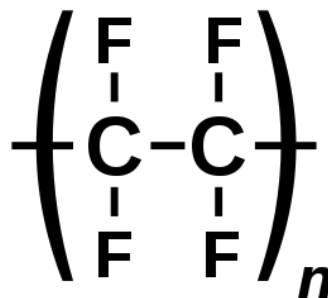
DCSBD tvoří dvojice navzájem se střídajících hřebenových pásových elektrod, které jsou vnořené těsně pod povrch dielektrického materiálu (keramika - Al_2O_3). Dále jsou chlazené syntetickým olejem s vysokou dielektrickou pevností, který proudí v přímém kontaktu s elektrodami, což zabraňuje průrazu mezi sousedními elektrodami, který by DCSBD vyřadil z provozu. Výboj tedy nejspíše vzniká na povrchu dielektrika, kde tvoří tzv. filamentární výboje. DCSBD bývá využíváno pro povrchovou úpravu různých materiálů např. čištění skla nebo křemíku, mikrobiální inaktivaci (sterilizaci) či zvyšování povrchové energie. [5]



Obrázek 4: Schéma elektrodevého systému DCSBD na bezdrážkové keramické desce [5]

1.4 Teflon

PTFE (Polytetrafluorethylen), obchodním názvem teflon, je fluorovaný polymer, jehož chemický vzorec je $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$. Má vysokou chemickou a teplotní stabilitu, tzn. že taje při 327°C a začíná degradovat až při 440°C , výborné elektroizolační vlastnosti, nízké tření a je biokompatibilní. Využíváný je například k výrobě nepřilnavých pánví, v automobilovém průmyslu, v gumárenství, či v textilním průmyslu, například jako součást nepromokavé textilní membrány Gore-Tex®). Za pokojové teploty je to bílá pevná látka. Díky vazbám C-F, které mají velkou vazebnou energii, je chemicky inertní, což jej činí vhodným pro další řadu aplikací, například v lékařství nebo ve vesmírných technologiích. [6]



Obrázek 5: Strukturální jednotka PTFE

1.5 Elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronová mikroskopie (Scanning electron microscopy – SEM) umožňuje sledovat topografii vzorku za pomoci fokusovaného svazku urychlených primárních elektronů. Za sníženého tlaku ($1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$) jsou Schottkyho elektrodou generovány elektrony, které jsou pomocí urychlovacího napětí usměrněny směrem k extraktoru a následně vysílány do komory.

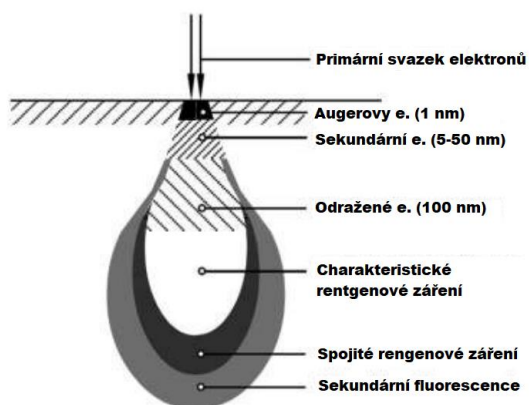
Magnetickými čočkami je svazek primárních elektronů usměrňován a fokusován na vzorek podle potřeby měření. SEM umožňuje vzorek pozorovat extrémně přiblížený s maximálním rozlišením 10^6 krát.

Primární elektrony po interakci s látkou zachytává detektor rozeznávající sekundární nebo odražené elektrony podle jejich energie a hloubky průniku do objemu vzorku (Obrázek 6). Interakce elektronů ze svazku se vzorkem přináší informace o fyzikálních a chemických vlastnostech zkoumaného objektu. Urychlovací napětí má vliv na rozlišovací schopnost mikroskopu ale i na hloubku průniku elektronů do objemu vzorku. [7]

Hloubku průniku elektronů ovlivňuje i složení vzorku, a právě díky tomu jsme schopni pomocí elektronového mikroskopu analyzovat i jeho prvkové složení. Abychom ze svazku elektronů, jehož vlastnosti známe, odhalili vlastnosti a morfologii vzorku, které hledáme, potřebujeme speciální detektory pro elektrony i záření. S pomocí odražených elektronů sledujeme materiálový kontrast, s pomocí sekundárních elektronů zase topografický kontrast.

Detekcí rentgenového záření (Obrázek 6), které je pro materiál charakteristické, jsme schopni uskutečnit pomocí Energo disperzní spektroskopie (Energo-dispersive X-ray spectroscopy - EDX). Při této analýze vycházíme z teorie, že jednotlivé elektrony se pohybují kolem jádra atomu po kruhových drahách neboli elektronových hladinách, nacházejících se v různé vzdálenosti od atomového jádra. Počet hladin závisí na druhu atomu, přesněji na jeho protonovém čísle, které udává zároveň počet elektronů v obalu. Každé hladině náleží specifická energie a přechody elektronů mezi těmito jednotlivými hladinami vedou k uvolnění energie. Tato energie v určitých případech odpovídá energiím rentgenového záření, které můžeme pomocí EDX změřit. [7]

Před pořizováním snímků na elektronovém mikroskopu jsou nevodivé a dielektrické vzorky pokoveny na naprašovačce. Nanesená velice tenká (jednotky až desítky nm) vrstva kovu umožňuje na elektronovém mikroskopu pozorovat i původně nevodivý pásek teflonu. Ten by se bez dané vrstvy při snímání pouze nabíjel, a na jeho povrchu vytvořené elektrické pole by zkreslovalo obraz topografie jeho povrchu.



Obrázek 6: Hloubka průniku primárního svazku elektronů [7]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použitá aparatura a přístroje

2.1.1 DCSBD

Všechny měřené vzorky byly vystavovány makroskopicky homogennímu plazmatu v DCSBD reaktoru. Teflonová fólie o definované tloušťce, která byla pro měření použita (0,25 mm od firmy GOODFELLOW CAMBRIDGE Ltd., England), byla zastřížena na žádanou velikost a oboustrannou lepicí páskou přichycena na držák vzorku, který za použití tří vrstev kaptonové pásky udržoval vzorek ve vzdálenosti 0,2 mm od keramické desky DCSBD reaktoru. Dále byl vzorek důkladně očištěný isopropylalkoholem a vložen do speciálního posuvného vozíku uvnitř reaktoru pro dosažení maximální možné homogenity v dynamickém režimu opracování.

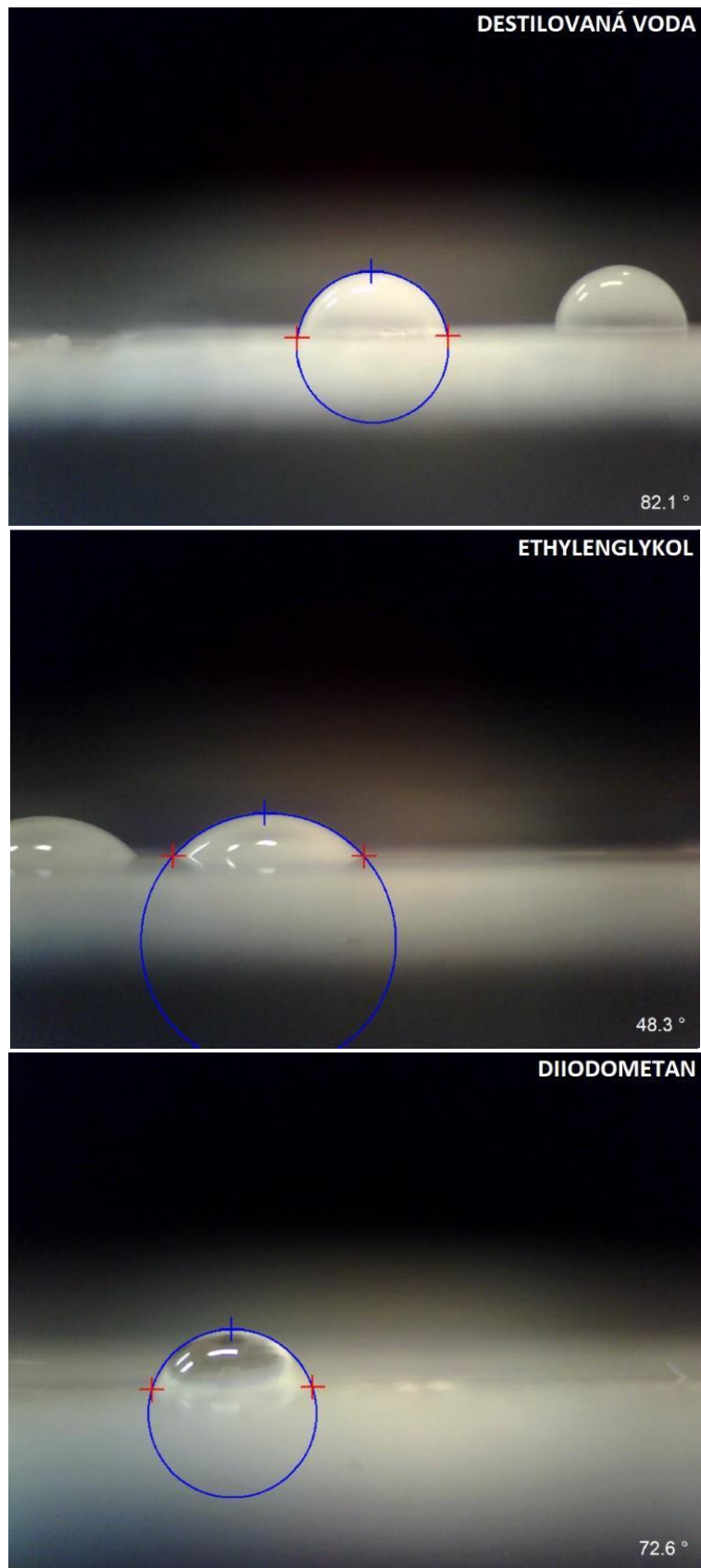
DCSBD reaktor pracující na frekvenci 15 kHz vytváří makroskopicky homogenní plazma při definované hodnotě maximálního výkonu. V našem případě pro kyslík, dusík a vzduch to bylo 400 W, v případě argonu 160 W, jelikož ve vzácných plynech hoří výboj na celé ploše keramické desky mnohem homogenněji. Před započítáním opracování byl reaktor utěsněn a byl naplněn daným pracovním plynem, čehož bylo dosaženo několikanásobným přecherpáním plynu v komoře (průtok min 2 L/min po dobu tří minut). Během samotného experimentu byl průtok plynu do komory fixován na hodnotě 1 L/min. Vzduch (AA – ambient air) byl zvolen jako pracovní plyn pro svou dostupnost a použitelnost v případných průmyslových aplikacích, dusík (N), kyslík (O) a argon (Ar) pro své majoritní zastoupení ve složení vzduchu.

Jednotlivé opracované vzorky budeme v rámci této práce dále označovat ve formátu: pracovní plyn – doba opracování, např. AA-30s značí vzorek opracovaný ve vzduchu po dobu 30s.

2.1.2 SeeSystem

Bezprostředně po opracování byly vzorky podrobeny měření povrchové energie za pomoci přístroje SeeSystem (Surface energy evaluation System od firmy Advex Instruments, Česká republika). Na materiál byly pipetou pokládány kapky různých kapalin o objemu 1 μ L. Speciální kamerou s možností zaostření byly kapky z boku vyfoceny tak, aby bylo možné při pozdější analýze určit kontaktní úhel pro každou z použitých kapalin. Destilovaná voda, ethylenglykol a diiodometan byly kapaliny z jejichž kontaktních úhlů program SeeSystem později pomocí Owens-Wendtovy regrese [8] spočítal povrchovou energii, resp. její polární a nepolární složku.

Na vzorek bylo nanášeno 20 kapek od každé kapaliny, což statisticky snížilo odchylku měření. Očividně irelevantní hodnoty kontaktních úhlů, způsobené např. nerovnostmi na povrchu, nedokonalým přichycením vzorku na lepicí pásku, či nečistotou na povrchu (prach), byly z průměru odstraněny.



Obrázek 7: Kapky jednotlivých kapalin na povrchu vzorku O-30s, snímky pořízeny v programu SeeSystem

Na Obrázek 7 pozorujeme rozdílné vzezření kapek vody, ethylenglykolu a diiodometanu aplikovaných na povrchu teflonu, který byl vystaven plazmatu po dobu třiceti sekund při použití kyslíku jako aktivního plynu.

Diiodometan se chová rozdílně kvůli tomu, že v neaktivovaném stavu má polární složka jeho povrchové energie nulovou hodnotu, zatímco voda a ethylenglykol polární složku SFE mají. Diiodometan se též chová jinak, neboť je tvořen nepolárními molekulami, zatímco vodu a ethylenglykol tvoří molekuly polární. Reaguje tedy na jiné funkční skupiny na povrchu vzorku.

2.1.3 SEM a EDX

Vzorky teflonu byly po opracování v DCSBD reaktoru upraveny na požadovanou velikost, přichyceny na stolečky a pokoveny na naprašovače Quorum Q150R-ES vrstvou směsi zlata a palladia o tloušťce 10 nm za tlaku 10^{-1} mBar. Poté byly vzorky vloženy do komory elektronového mikroskopu (Mira 3 – od firmy Tescan Česká Republika) a za pomoci olejové rotační a turbomolekulární vývěvy byl vzduch z komory vyčerpán až na pracovní tlak řádově 10^{-2} Pa. V elektronovém dělu byl pracovní tlak řádově 10^{-8} Pa a v sloupci s magnetickými čočkami řádově 10^{-3} Pa. Při urychlovacím napětí primárních elektronů 5 kV jsme pomocí detektoru sekundárních elektronů sledovali topografii vzorku teflonu před a po opracování DCSBD plazmatem.

Snímky ze SEM budeme značit ve formátu: pracovní plyn při opracování – čas opracování – aktuální přiblížení (např. AA-30s-20kx znamená, že snímek zachycuje vzorek opracovaný ve vzduchu po dobu 30s přiblížený 20 000 krát).

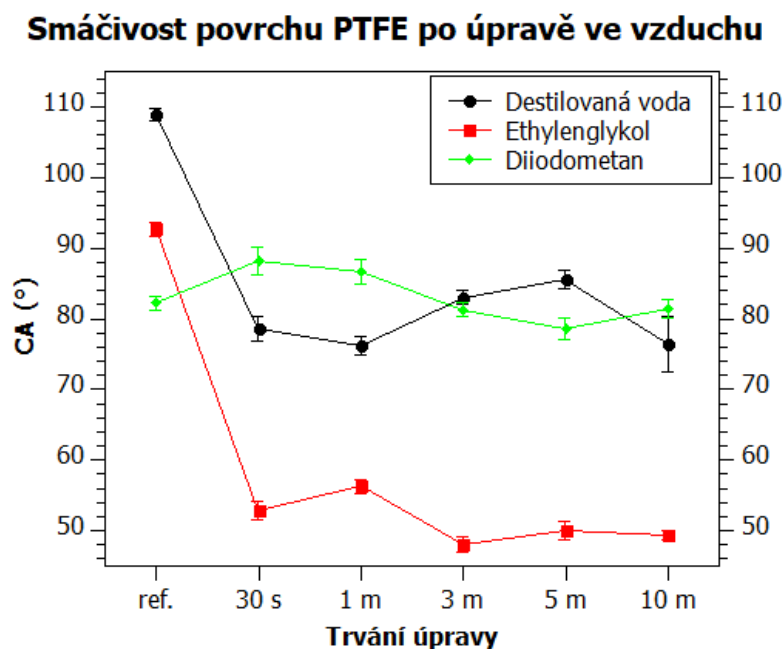
Spektroskopie EDX jsme prováděli pomocí přídavného detektoru k elektronovému mikroskopu (X-MAX 50 – od firmy Oxford Instruments Velká Británie).

2.2 Výsledky a diskuze

2.2.1 Úprava teflonu ve vzduchu

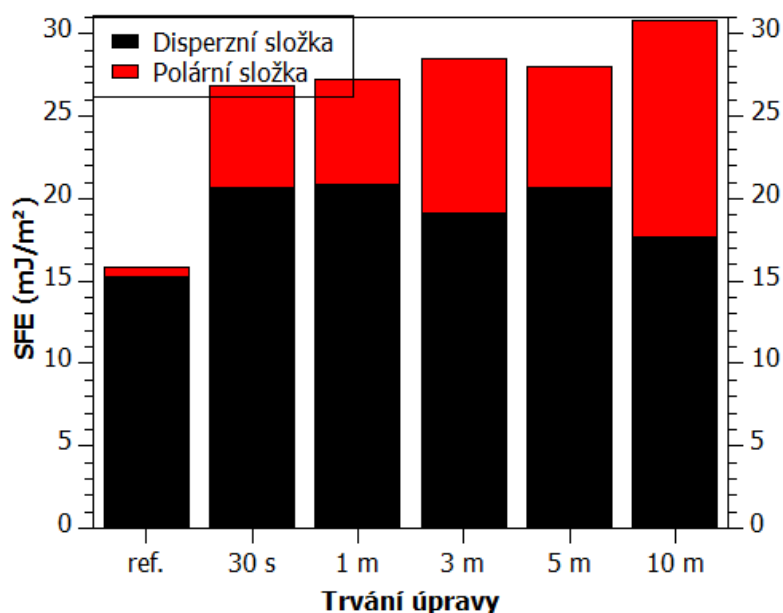
Při opracování ve vzduchu jsme pozorovali rapidní pokles kontaktního úhlu (CA) vody a ethylenglykolu (Obrázek 8) již po třiceti sekundách, což značí, že povrch teflonu začal být hydrofilnější. Naopak u diiodometanu nejdříve pozorujeme nepatrný nárůst, který je následován poklesem poblíž k hodnotě pozorované u referenčního vzorku. Toto chování bylo způsobeno nepolárním charakterem molekul diiodometanu.

Po změření kontaktního úhlu všech tří kapalin byl program SeeSystem schopen spočítat volnou povrchovou energii (Surface free energy - SFE) pomocí Owens-Wendtovy regrese. Již po třiceti sekundách pozorujeme výrazný nárůst povrchové energie (Obrázek 9). Polární složka povrchové energie nasvědčuje přibývání polárních vazeb vytvořených bombardováním inertních C-F vazeb elektrony a excitovanými částicemi použitého plynu (v tomto případě vzduch), a následnému navázání těchto částic na povrch. Dále pozorujeme nárůst disperzní složky povrchové energie zhruba o třetinu vůči referenční hodnotě.



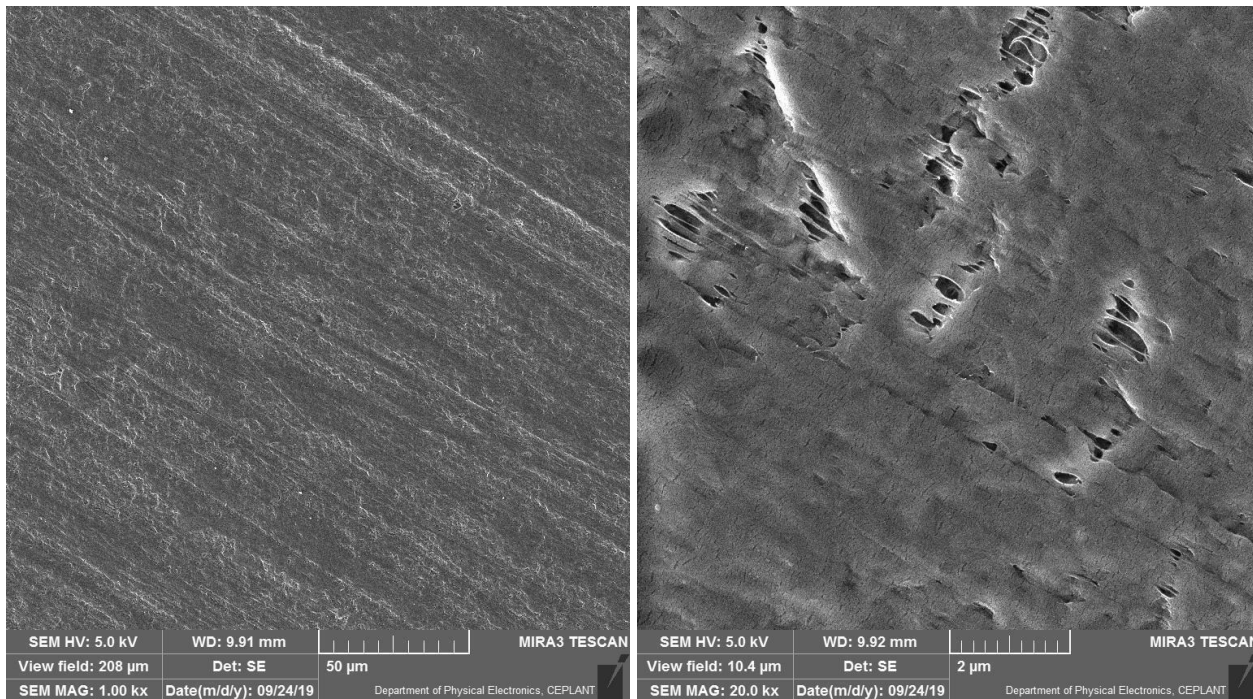
Obrázek 8: Graf časové závislosti smáčivosti povrchu PTFE na trvání úpravy provedené ve vzduchu (QtiPlot)

Povrchová energie PTFE po úpravě ve vzduchu



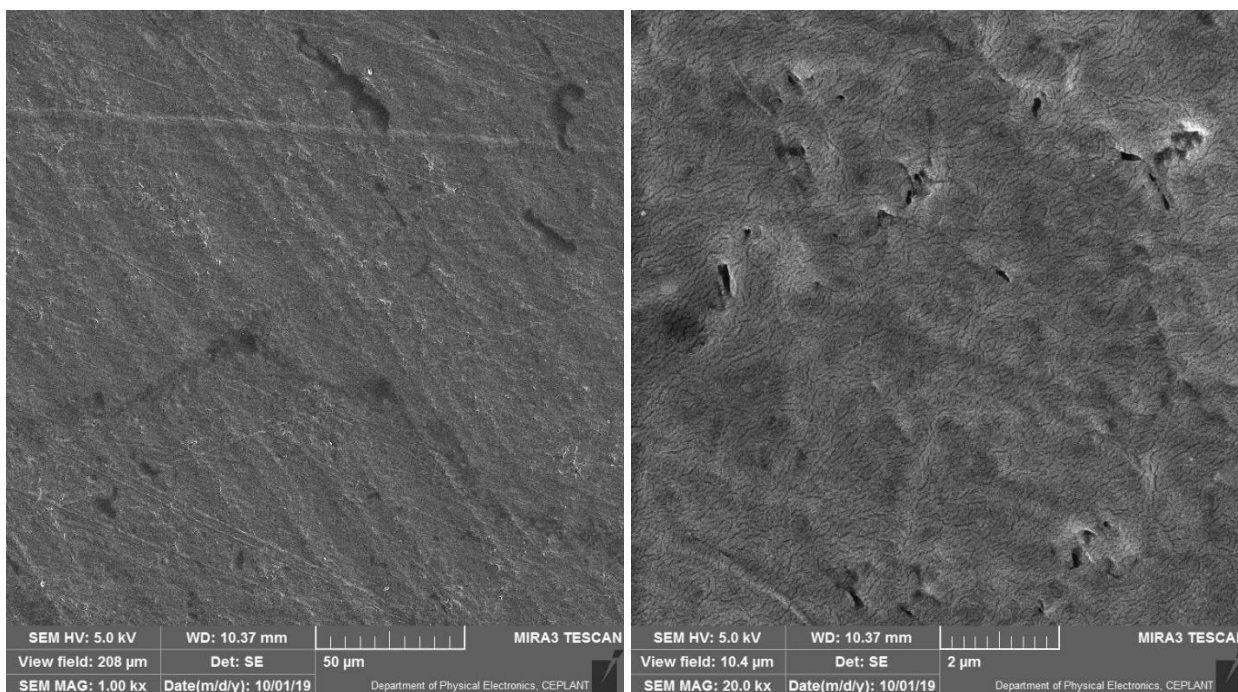
Obrázek 9: Graf časové závislosti povrchové energie PTFE na trvání úpravy provedené ve vzduchu (QtiPlot)

Po naměření časové závislosti smáčivosti povrchu PTFE jsme přistoupili ke sledování případných změn topografie povrchu PTFE pomocí elektronové mikroskopie. Jako první byly nasnímané fotografie referenčního vzorku neupravené PTFE fólie (Obrázek 10).



Obrázek 10: Snímky referenčního vzorku s přiblížením 1kx (vlevo) a 20kx (vpravo)

Na neupraveném teflonu pozorujeme rýhování z výrobního procesu, a při větším přiblížení pozorujeme drobné trhlinky na povrchu, které též pochází z výroby.



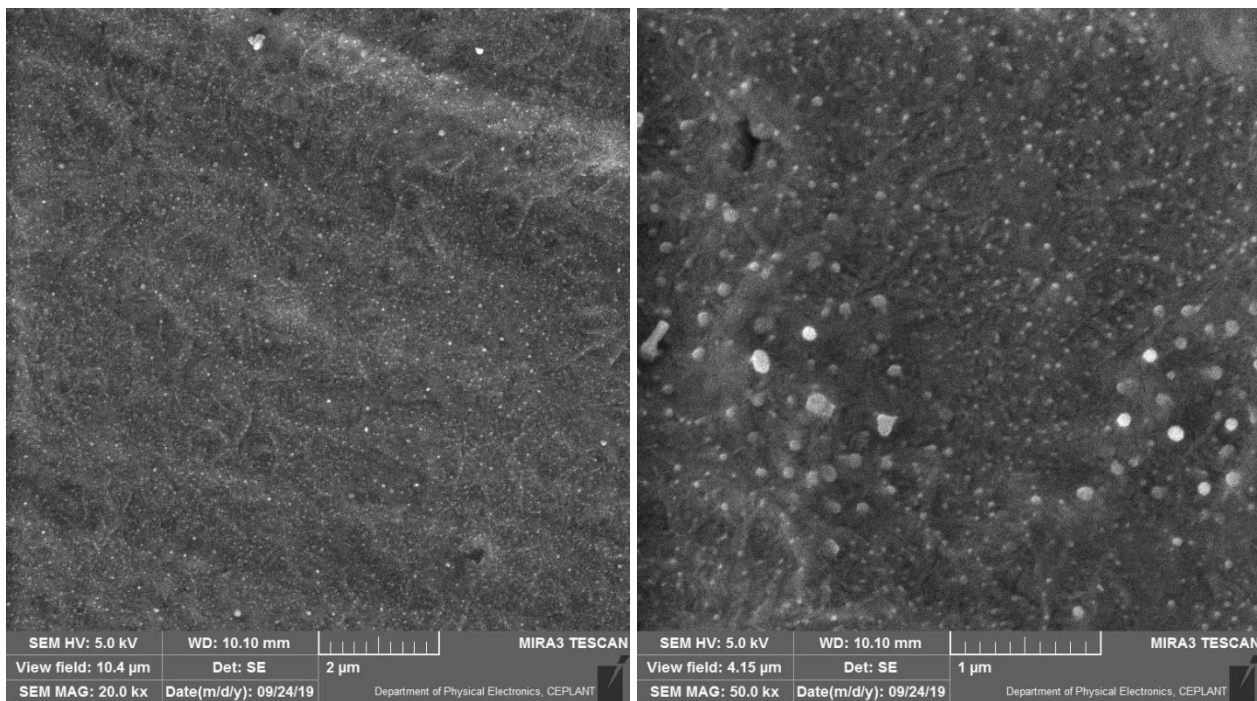
Obrázek 11: Snímky AA-30s-1kx (vlevo) a AA-30s20kx (vpravo)

Po třiceti sekundách opracování pozorujeme mírné vyhlazení rýhování z výroby (Obrázek 11). Na snímku s větším zvětšením jsme sledovali detail povrchu, na němž pozorujeme velice jemné tmavé rýhování. To kopíruje popraskání pokovení způsobené bombardováním povrchu elektrony během pořizování snímků – nejedná se o praskliny teflonu samotného.

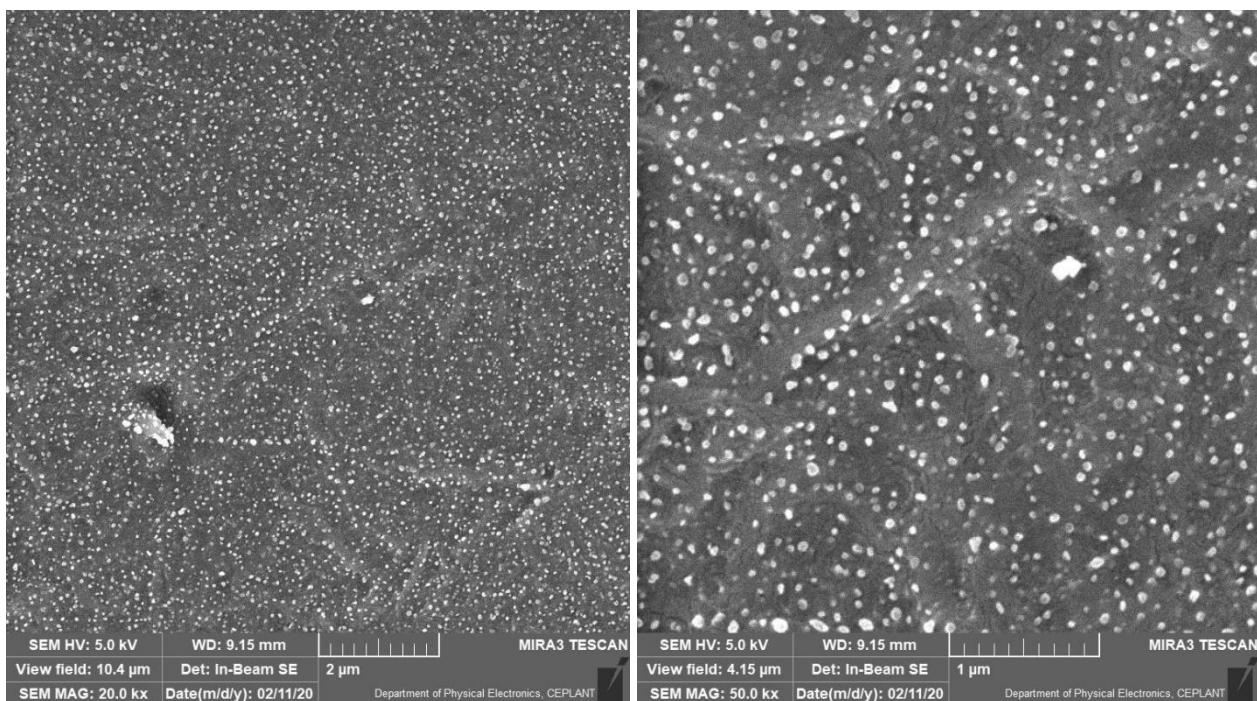
Po třech minutách opracování pozorujeme shluky kulatého tvaru náhodně se objevující napříč vzorkem (Obrázek 12). Po deseti minutách opracování četnost kulatých útvarů ještě více narůstá a objevuje se kořenovité zvrásnění povrchu (Obrázek 13).

Při pořizování snímků při zvětšení alespoň 5×10^4 je svazek elektronů natolik koncentrovaný, že sám začíná vzorek modifikovat (nechtěný efekt), tudíž je zapotřebí snímky pořizovat v co nejkratším časovém úseku a fotit místa nepoškozená elektronovým bombardováním.

Snímky ze SEM nám odhalily závislost tvorby a přibývání shluků kulatého tvaru na povrchu teflonu na čase opracování. Čím déle byl teflon opracován, tím více útvarů jsme pozorovali.



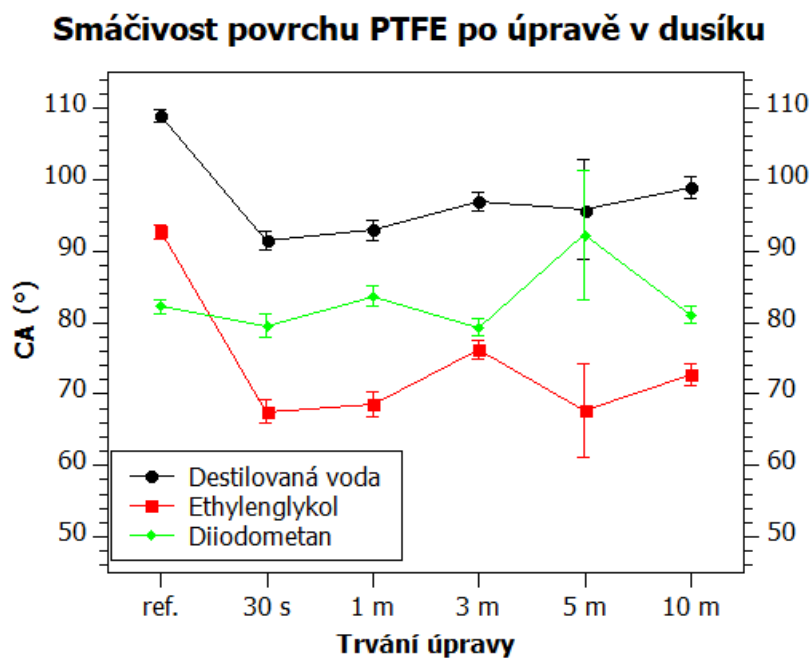
Obrázek 12: Snímky AA-3m-20kx (vlevo) a AA-3m-50kx (vpravo)



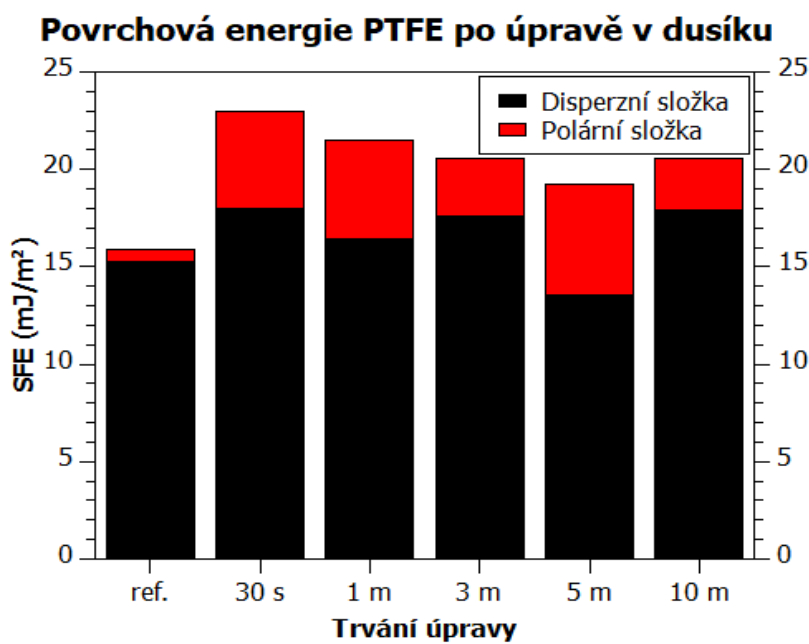
Obrázek 13: Snímky AA-10m-20kx (vlevo) a AA-10m-50kx (vpravo)

2.2.2 Úprava teflonu v dusíku

Dusík jako aktivní plyn projevuje značnou alternaci hodnot CA (Obrázek 14) i SFE (Obrázek 15). Při opracování se na povrchu mohly utvářet různé dusíkaté funkční skupiny (např. $-NH_2$, $=NH$ či $=N$).

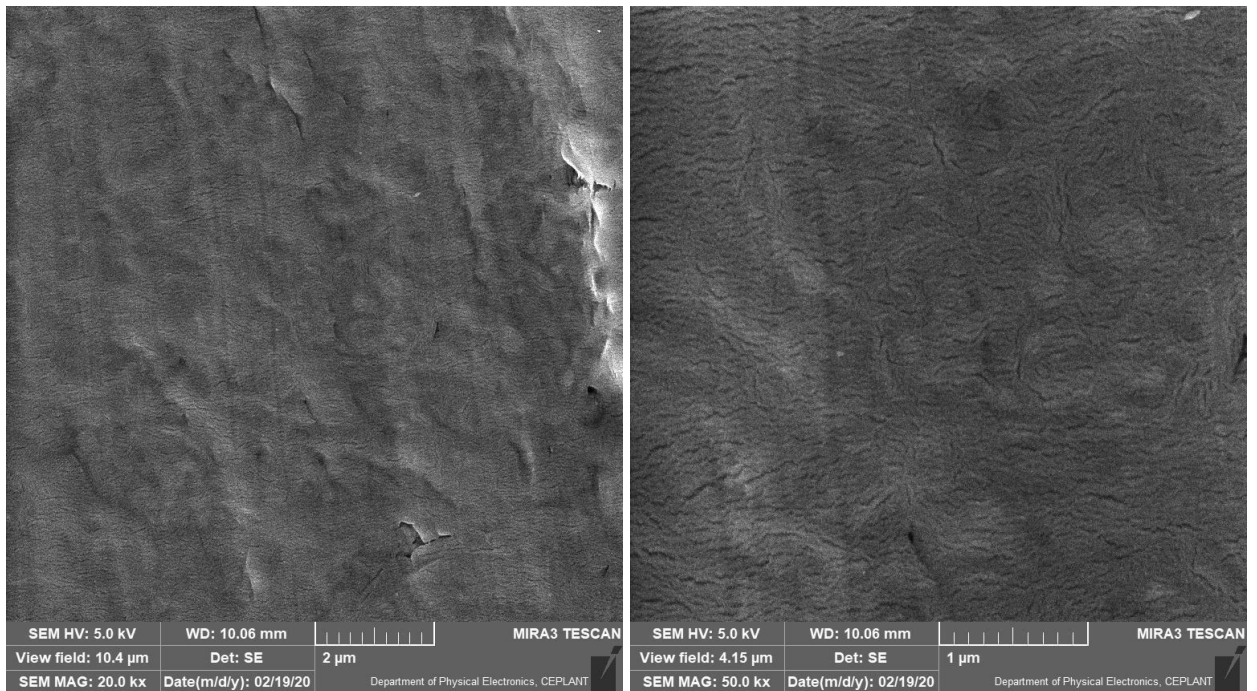


Obrázek 14: Graf časové závislosti smáčivosti povrchu PTFE na trvání úpravy provedené v dusíku (QtiPlot)

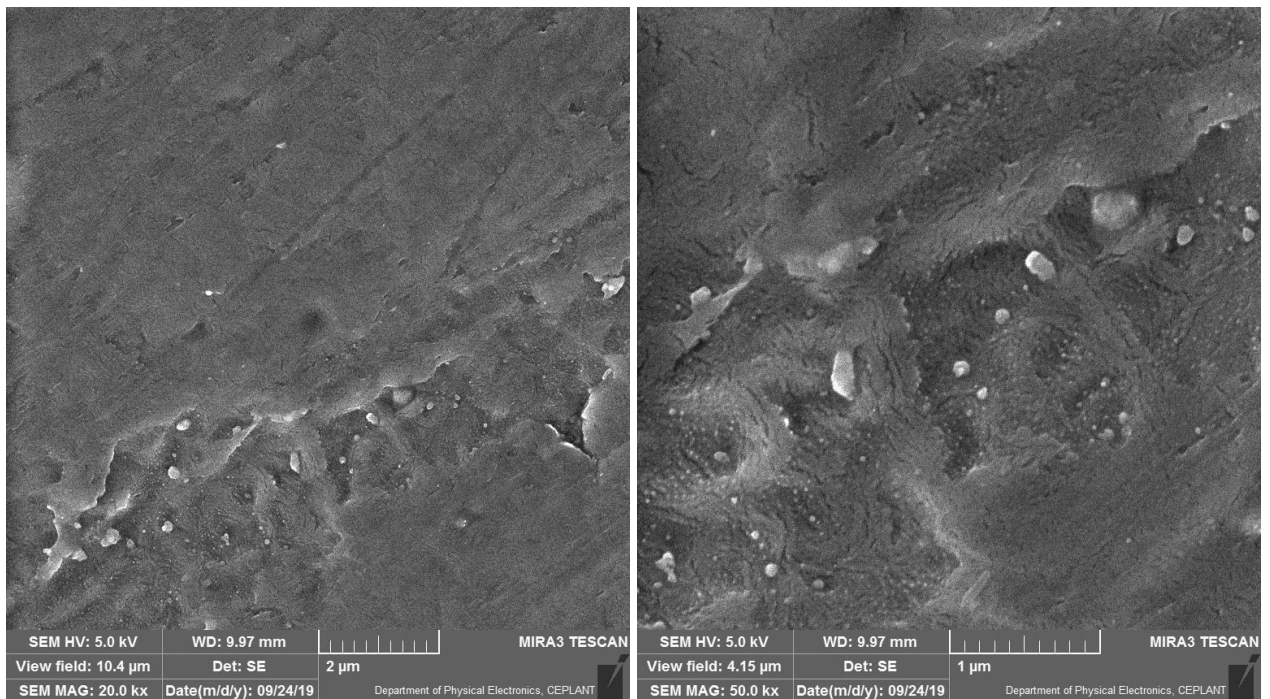


Obrázek 15: Graf časové závislosti povrchové energie PTFE na trvání úpravy provedené v dusíku (QtiPlot)

Po třiceti sekundách opracování pozorujeme pouze vyhlazení rýhování z výroby (Obrázek 16). Při opracování po dobu jedné minuty začínáme pozorovat nové kulaté útvary podobné těm na vzorku opracovaném na vzduchu (Obrázek 17).

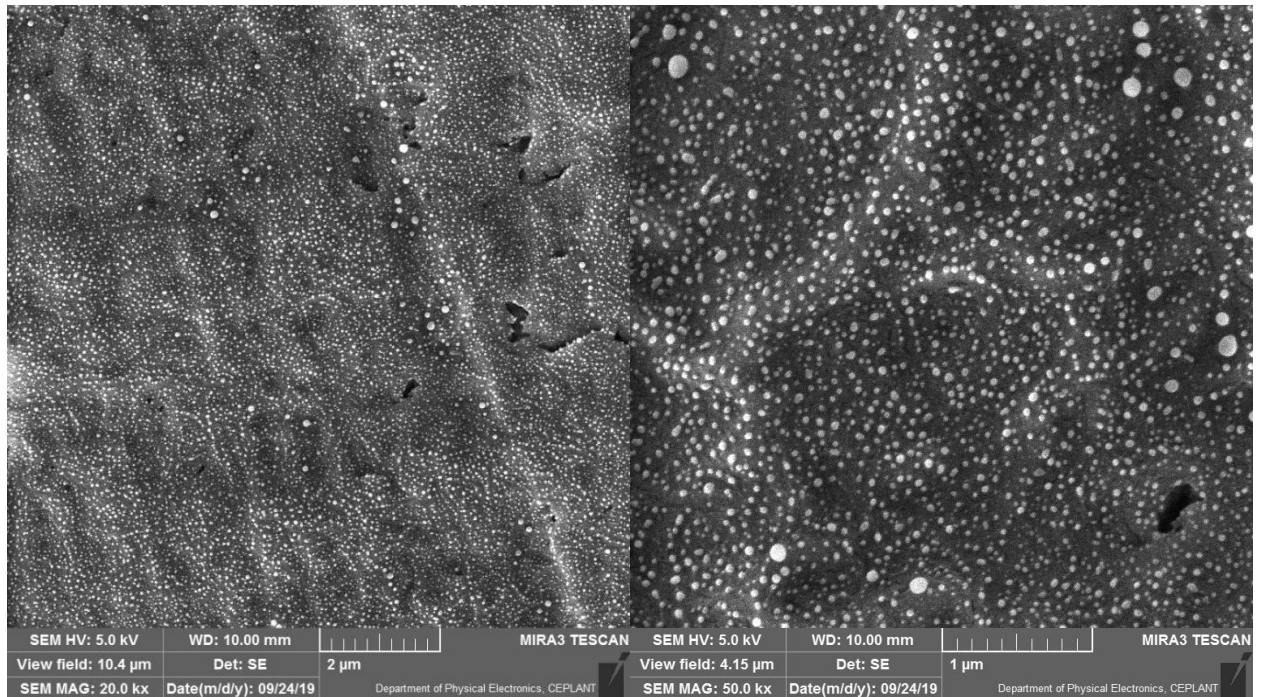


Obrázek 16: Snímek N-30s-20kx (vlevo) a N-30s-50kx (vpravo)

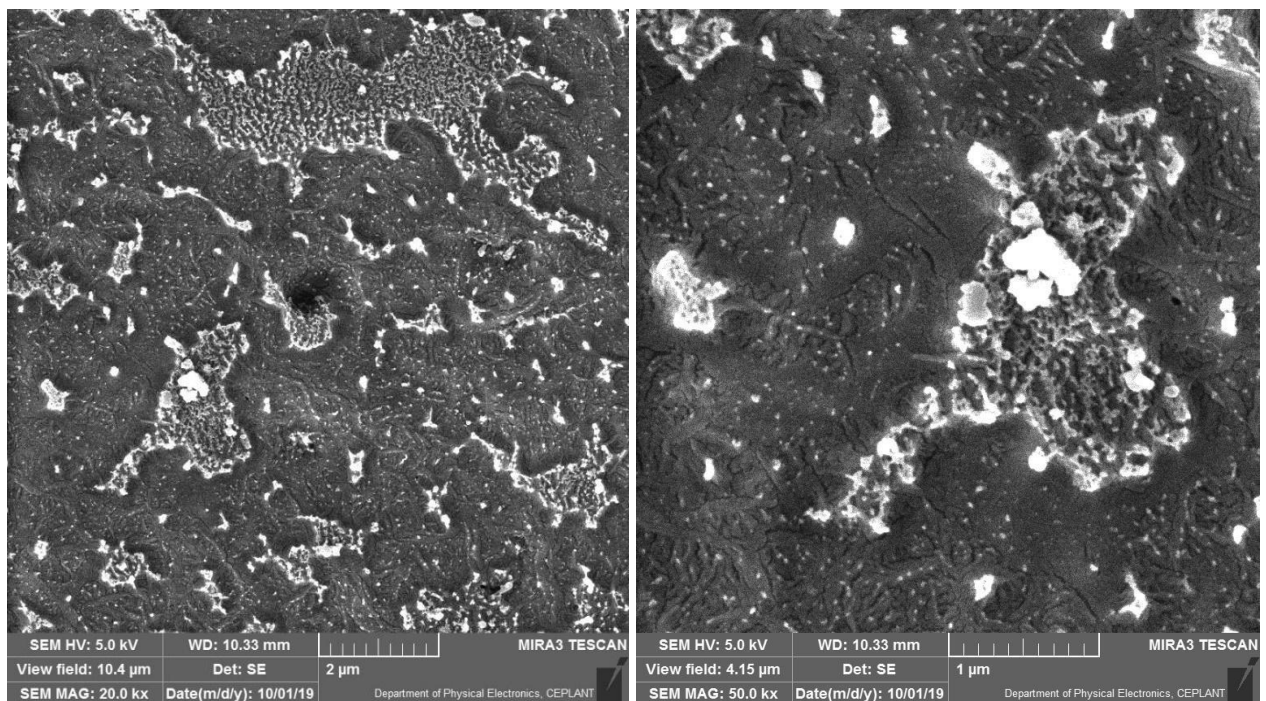


Obrázek 17: Snímek N-1m-20kx (vlevo) a N-1m-50kx (vpravo)

Snímek vzorku opracovaného po dobu tří minut v dusíku skýtá pohled na velké množství nepravidelně uspořádaných útvarů napříč vzorkem (Obrázek 18). Četnost výskytu těchto útvarů je srovnatelná se vzorkem opracovaným ve vzduchu po dobu 10 minut. Na pětiminutovém vzorku se kulaté útvary utvořené na povrchu začínají spojovat do ostrůvkovitých shluků (Obrázek 19).

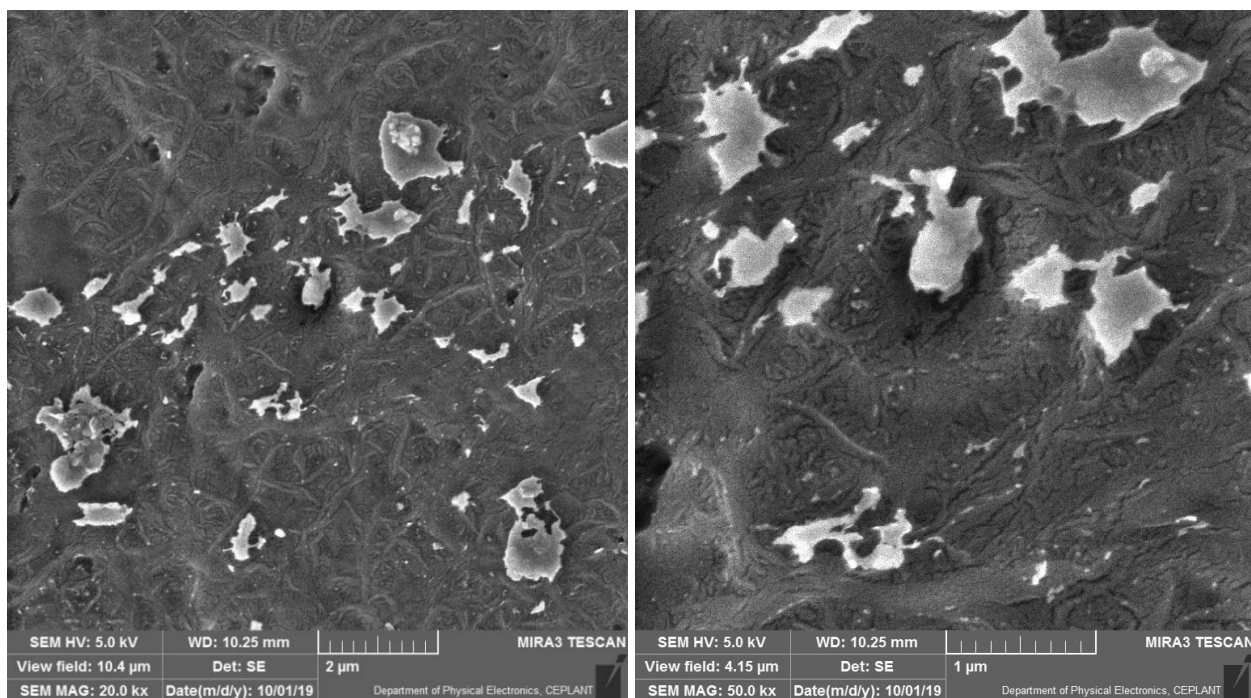


Obrázek 18: Snímek N-3m-20kx (vlevo) a N-3m-50kx (vpravo)



Obrázek 19: Snímek N-5m-20kx (vlevo) a N5m-50kx (vpravo)

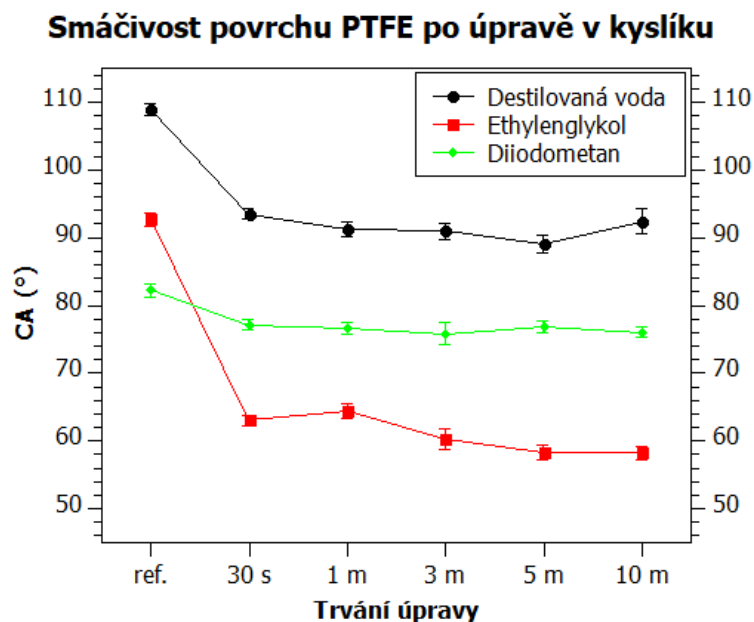
Na desetiminutovém vzorku pozorujeme stejné zvrásnění typické pro vzorky vystavené plazmatu ve vzduchu po delší dobu (zhruba 5 min a více), a ostrůvky pozorované na Obrázek 19 působí dojmem, že se slily a utvořily lokální jednolitě vrstvy (Obrázek 20). Prostor mezi těmito vrstvami naopak zůstává téměř prázdný.



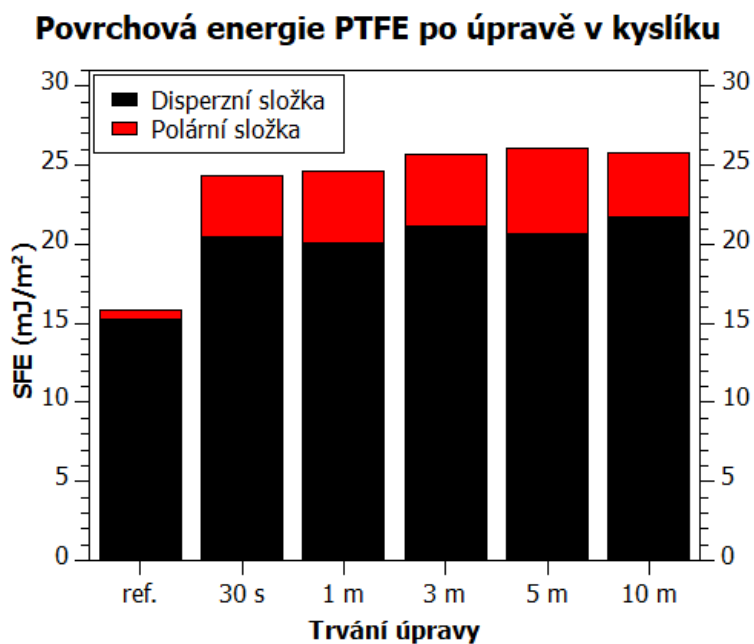
Obrázek 20: Snímek N-10m-20kx (vlevo) a N-10m-50kx (vpravo)

2.2.3 Úprava teflonu v kyslíku

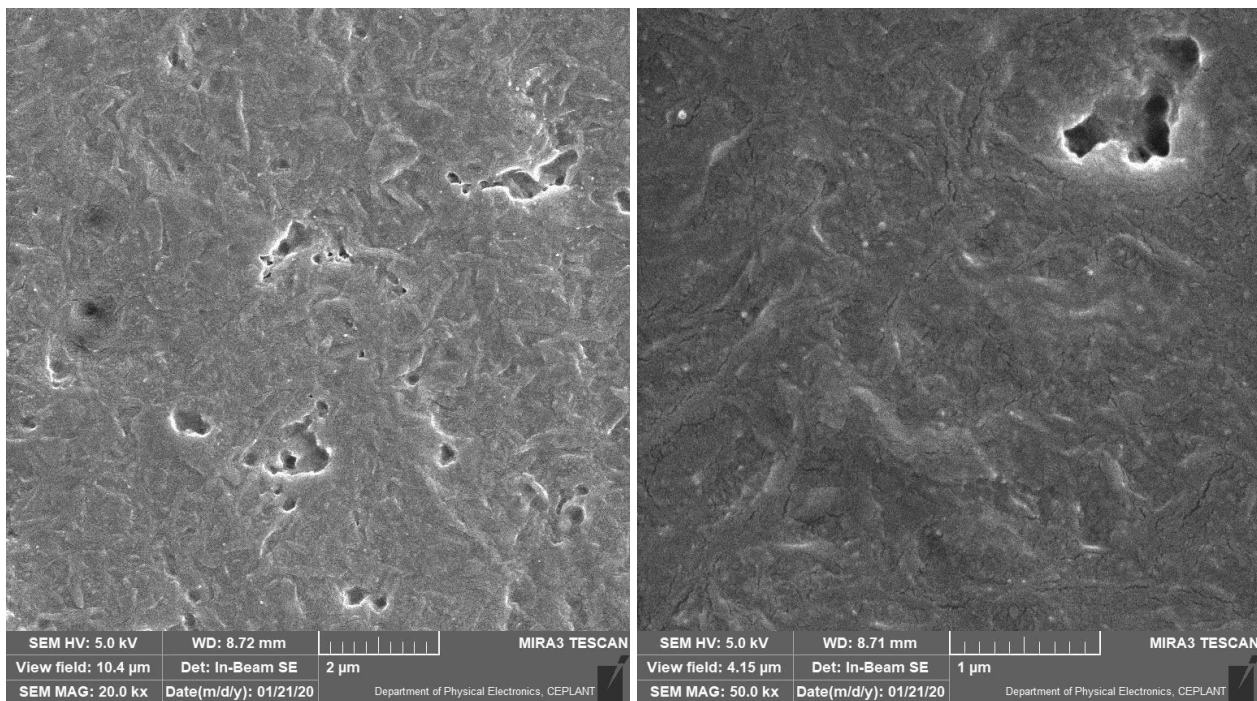
Při použití kyslíku jako aktivního plynu pozorujeme ustálení hodnoty jak CA (Obrázek 21) tak SFE (Obrázek 22) již po třiceti sekundách opracování. Kyslík je jeden z nejreaktivnějších prvků, proto dochází k nasycení povrchu jeho funkčními skupinami již po 30 sekundách. Nepozorujeme tedy pro delší časy výrazné změny v CA ani SFE.



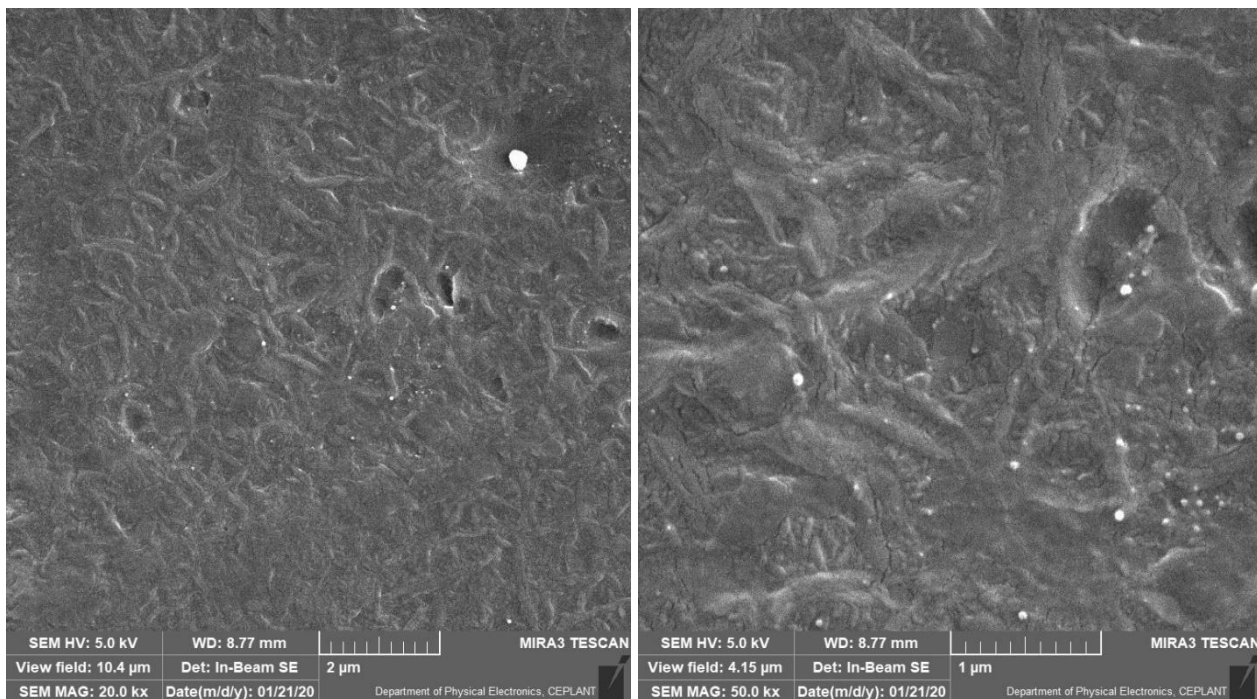
Obrázek 21: Graf časové závislosti smáčivosti povrchu PTFE na trvání úpravy provedené v kyslíku (QtiPlot)



Obrázek 22: Graf časové závislosti a povrchové energie PTFE na trvání úpravy provedené v kyslíku (QtiPlot)



Obrázek 23: Snímek O-5m-20kx (vlevo) a O-5m-50kx (vpravo)

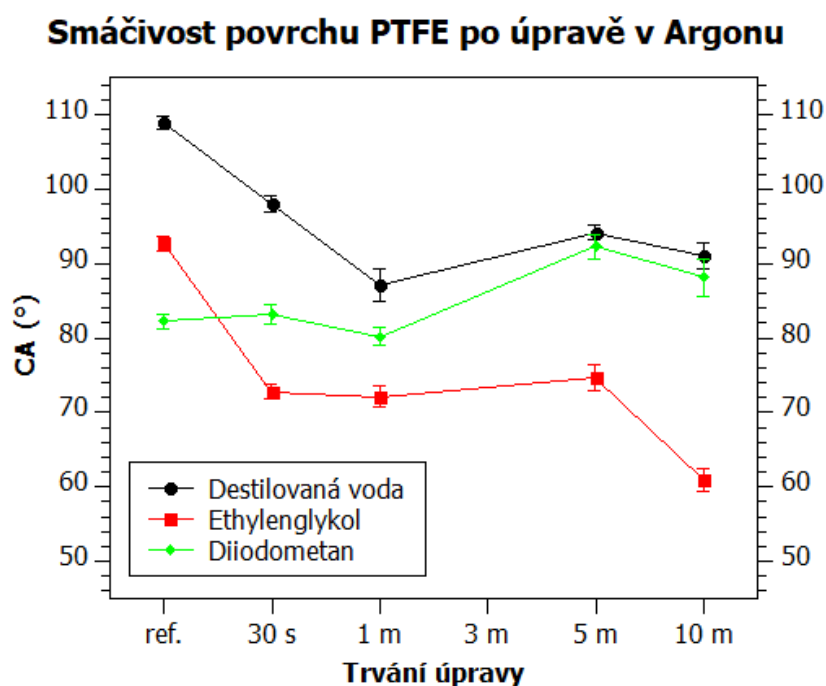


Obrázek 24: Snímek O-10-20kx (vlevo) a O-10m-50kx (vpravo)

Na snímku opracovaném v kyslíku po dobu pěti minut v kyslíku (Obrázek 23) na rozdíl od vzorků opracovaných po dobu 5 minut ve vzduchu a v dusíku (Obrázek 19) nepozorujeme takřka žádné kulaté útvary. Po deseti minutách opracování pozorujeme změny v topografii povrchu teflonu. Tvoří se na něm kořenovitá struktura. Kulaté útvary pozorované na vzorcích AA a N se zde nachází spíše nahodile.

2.2.4 Úprava teflonu v argonu

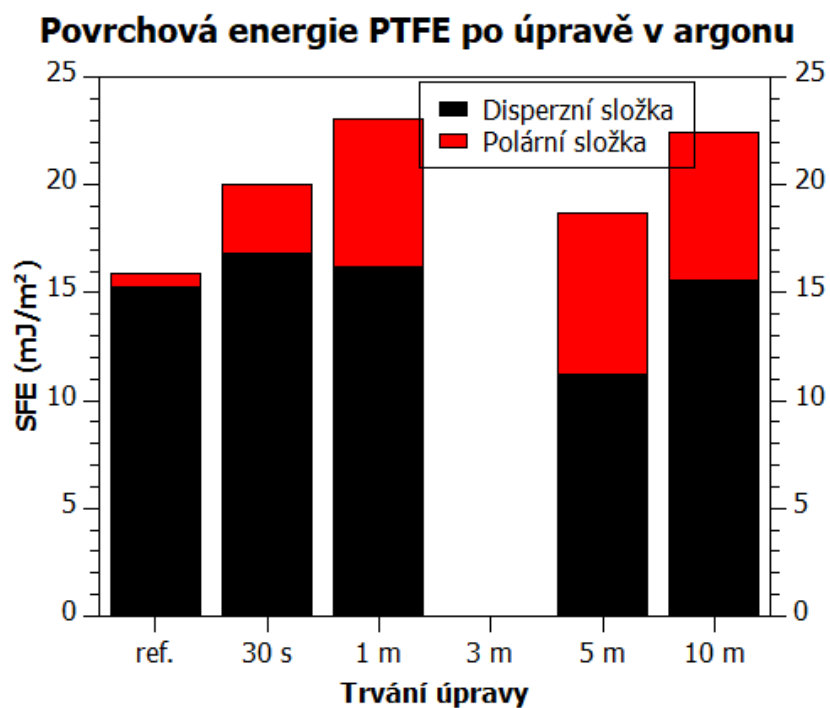
Při použití argonu jako aktivního plynu pozorujeme rozdílný vývoj měřených hodnot. Kontaktní úhel (Obrázek 25) i povrchová energie (resp. její polární složka, Obrázek 26) se stabilizují až po minutě opracování. Tříminutový vzorek při opakovaném měření vykazoval abnormální chování. Kapky se na něm rozpíjely do všech směrů, tudíž nebylo možné je vyfotit a změřit jejich kontaktní úhel ani vyhodnotit povrchovou energii. Stejně chování teflonu při opracování plazmatem za použití argonu pozorovala i kolegyně Mgr. Petra Šrámková, PhD. ve své stávající publikaci “Cold atmospheric pressure plasma: simple and efficient strategy for preparation of poly(2oxazoline)based coatings designed for biomedical applications”[9].



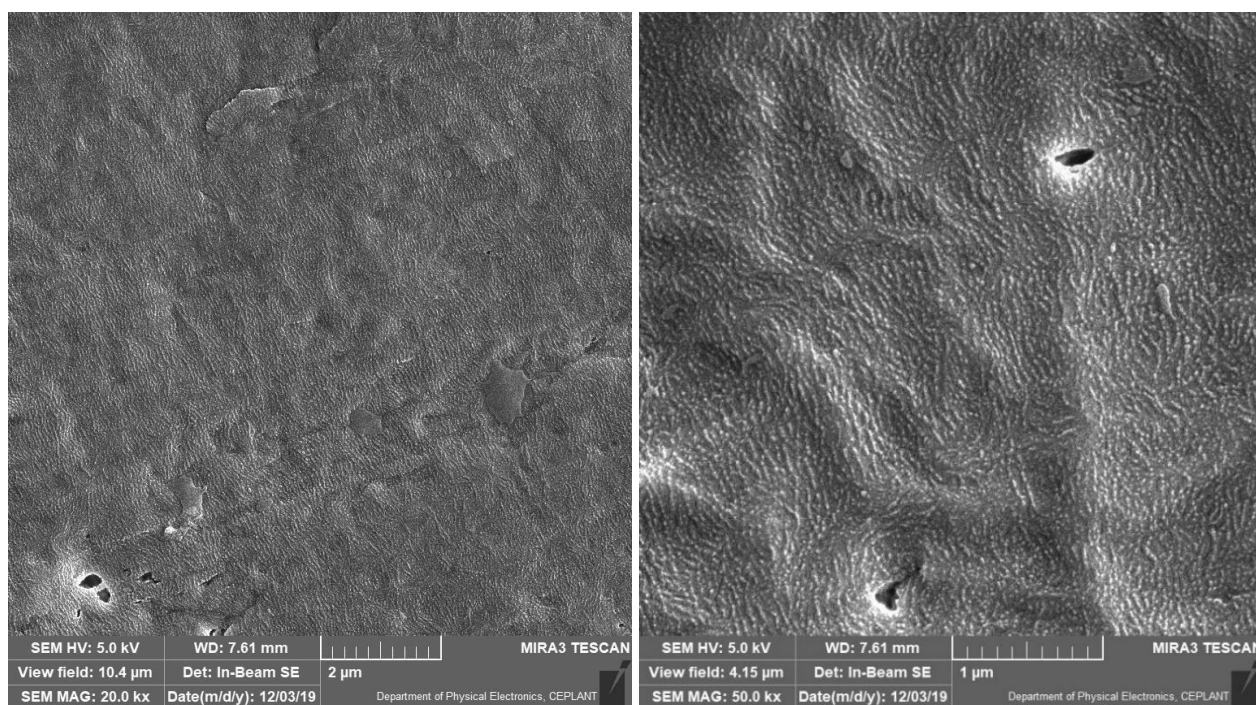
Obrázek 25: Graf časové závislosti smáčivosti povrchu PTFE na trvání úpravy provedené v argonu (QtiPlot)

Již po jedné minutě opracování se na povrchu objevuje struktura připomínající otisk prstu (Obrázek 27). Po pěti minutách opracování se rýhování prohlubuje a na povrchu se nahodile objevují kulaté útvary (Obrázek 28). Na vzorku opracovaném po dobu deseti minut je rýhování výraznější. v povrchu se také vytváří útvary podobné jeskyním (Obrázek 29).

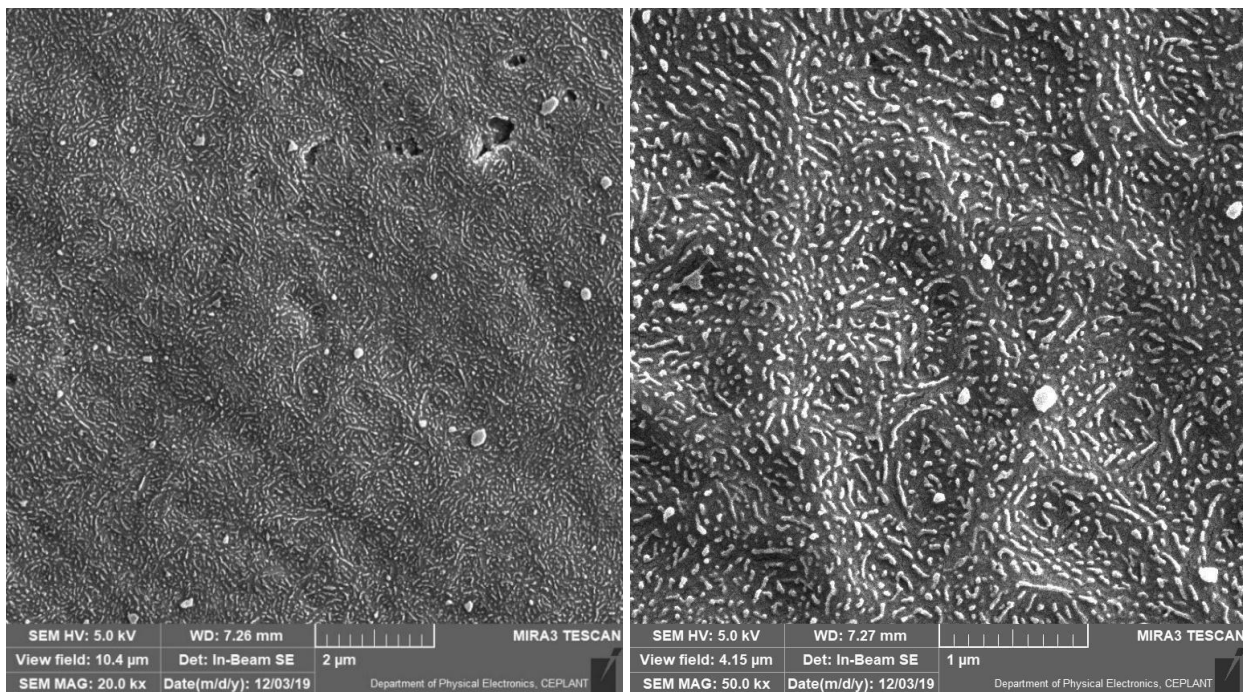
Absence kulatých útvarů na vzorcích opracovaných v argonu je zapříčiněna tím, že argon je vzácný plyn vykazující inertní povahu, tudíž ani sám se sebou ani s teflonem netvoří vazby. Výrazné rýhování je pro argon typické, již při nižším výkonu v němž výboj hoří homogenně a odprašování teflonu je výraznější než v jiných plynech.[10]



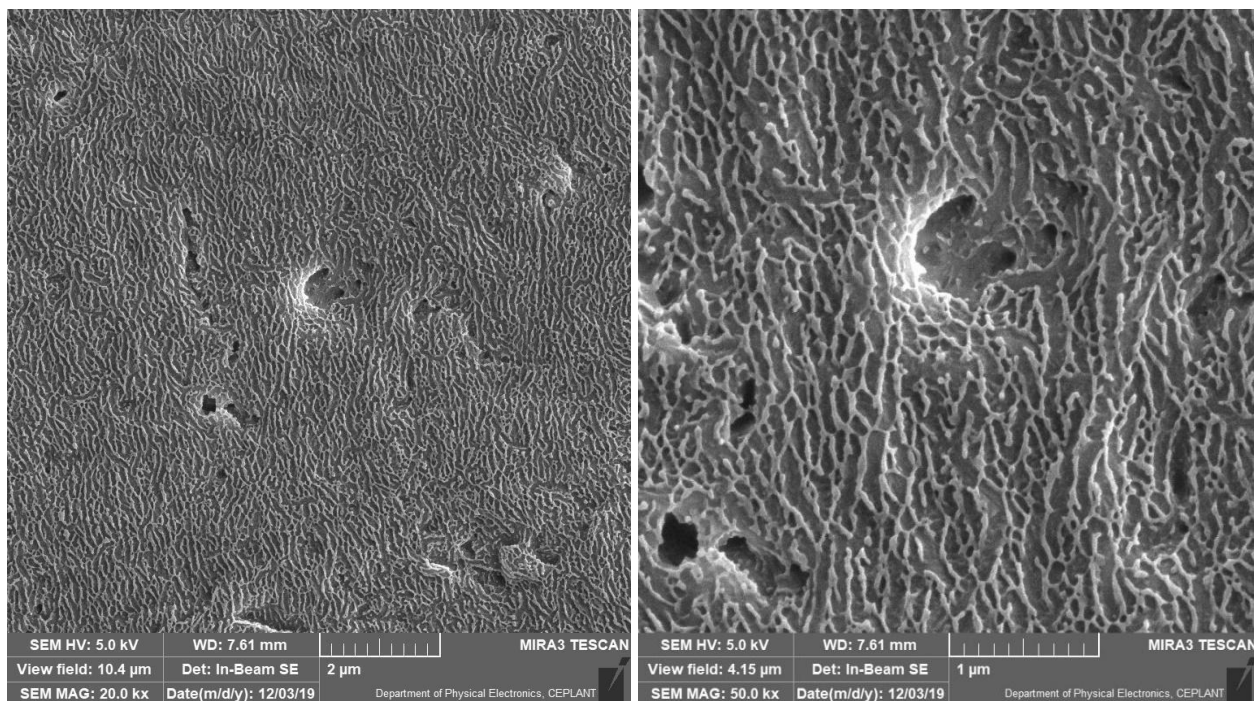
Obrázek 26: Graf časové závislosti povrchové energie PTFE na trvání úpravy provedené v argonu (QtiPlot)



Obrázek 27: Snímek Ar-1m-20x (vlevo) a Ar-1m-50kx (vpravo)



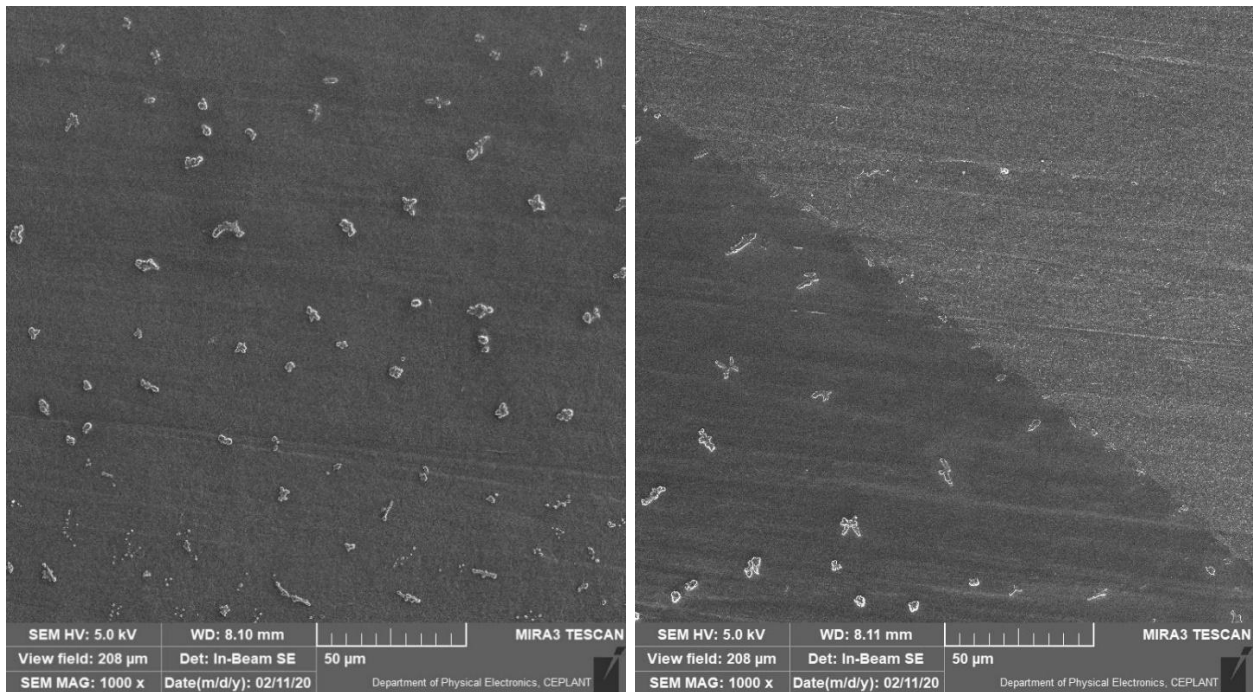
Obrázek 28: Snímek Ar-5m-20kx (vlevo) a Ar-5m-50kx (vpravo)



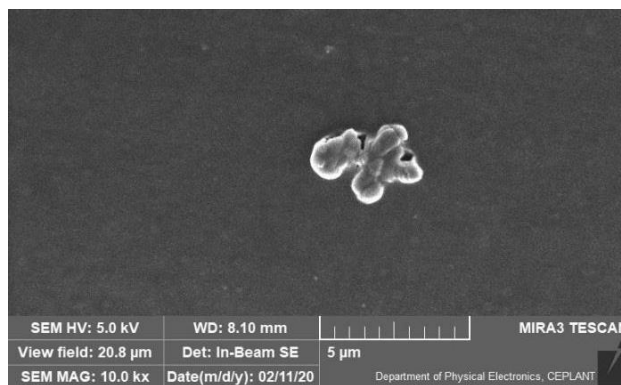
Obrázek 29: Snímek Ar-10m-20kx (vlevo) a Ar-10m-50kx (vpravo)

2.2.5 Test smáčivosti povrchu

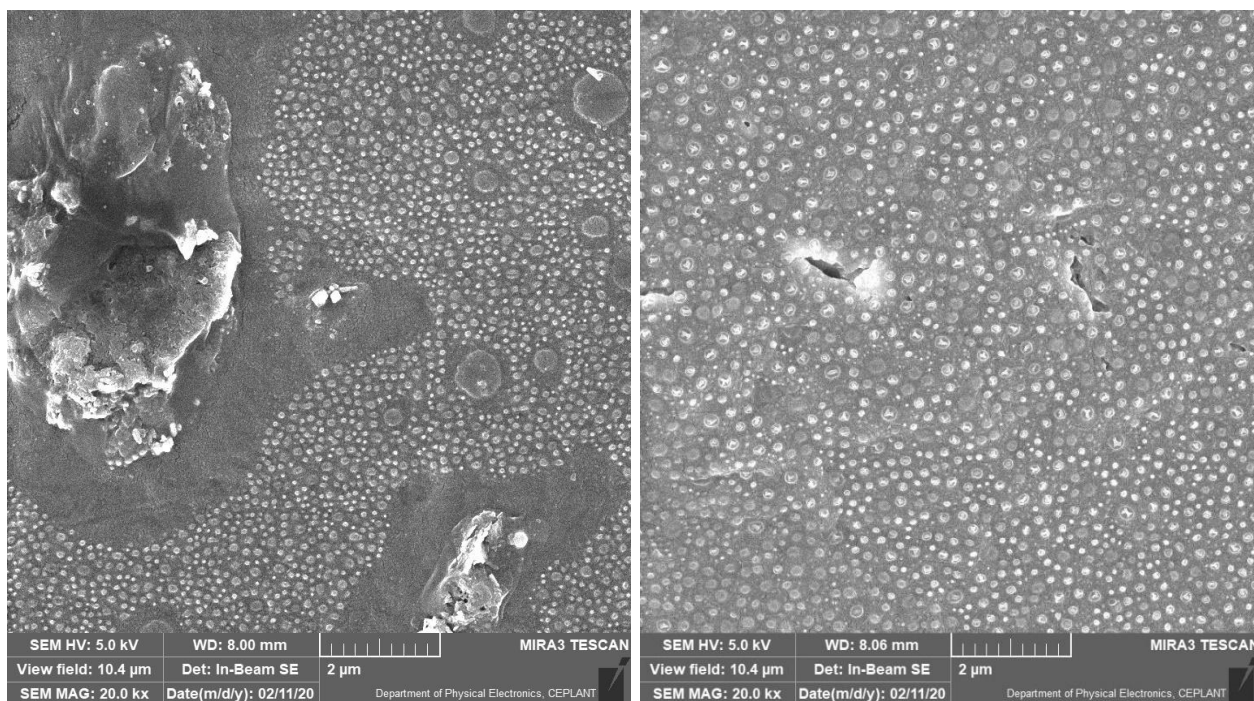
Na snímcích vzorků se vzduchem jako aktivním plynem, stejně tak u kyslíku a dusíku které vzduch z valné většiny tvoří, bylo možné spatřit přibývání kulatých útvarů, jejichž povahu bylo možné blíže prozkoumat smáčením povrchu různými kapalinami. Na jednominutový a desetiminutový vzorek byly nanесeny kapky o objemu zhruba 5 μL . Po deseti minutách byly zbytky kapaliny, které se nestihly vypařit, vysušeny. Je patrné, že shluky se ve vodě rozpustily (Obrázek 30) a při jejím vypaření se tyto shluky molekul ve formě menších útvarů usadily na povrchu teflonu (Obrázek 31).



Obrázek 30: Snímky AA-1 m-1 kx „uprostřed kapky“ vody (vlevo) a na „okraji kapky“ vody (vpravo)



Obrázek 31: Detailní snímek shluků "uprostřed kapky" vody na vzorku AA-1 m-10kx



Obrázek 32: Snímek AA-1m-20kx "uprostřed kapky" ethylenglykolu (vlevo) a diiodometanu (vpravo)

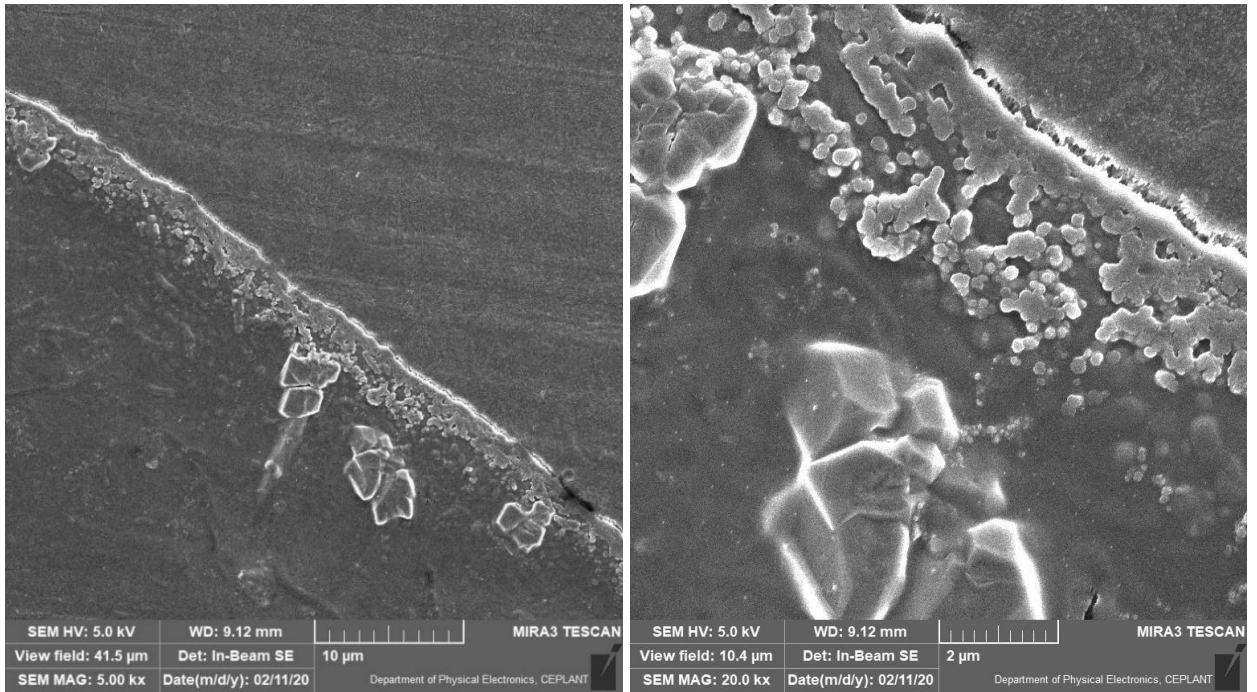
Na Obrázek 32 vlevo identifikujeme proběhlou chemickou reakci neznámého charakteru mezi ethylenglykolem a původními shluky, které se na jednodominutovém vzorku původně nacházely ve formě malých kulatých útvarů. Nově vzniklé útvary jsou buď ve formě většího nánosu (Obrázek 32, vlevo nahoře) nebo ve formě rovnoměrně rozprostřených útvarů diskovitěho tvaru.

Stejně tak diiodometan s povrchem reagoval chemicky (Obrázek 32, vpravo) a utvářel při tom útvary diskovitěho tvaru, nikde na vzorku však nebyly nalezeny větší útvary podobné těm vzniklým při reakci s ethylenglykolem.

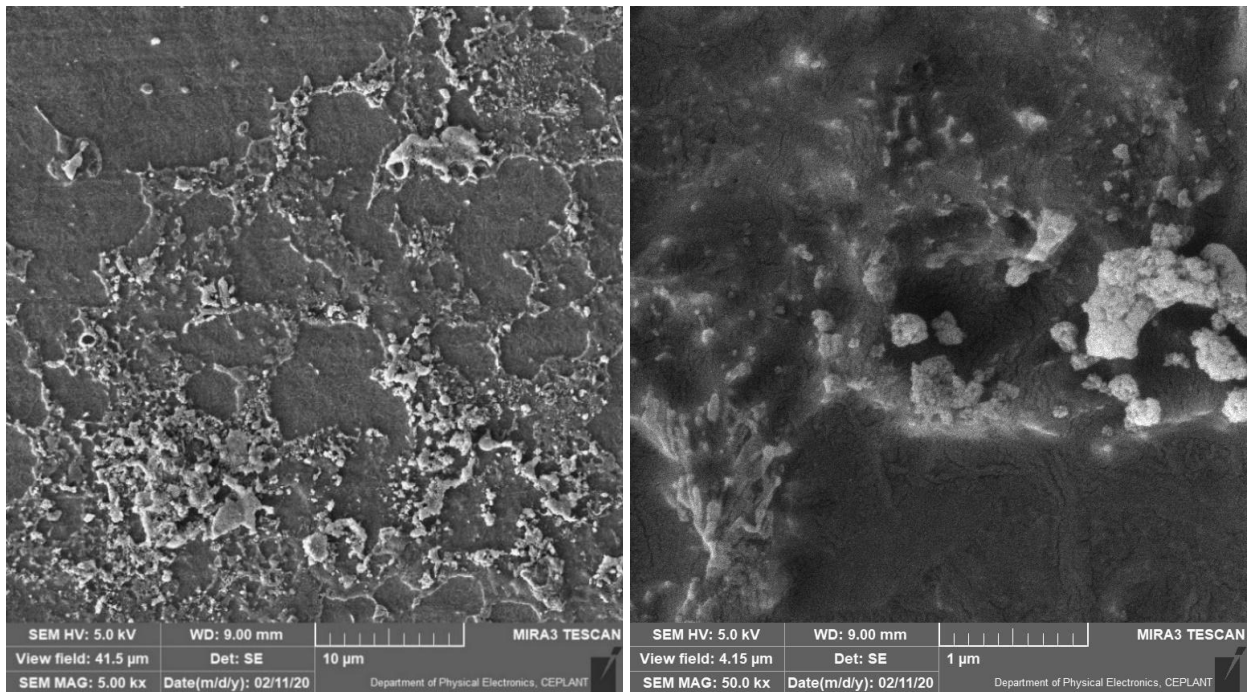
Na snímku z SEM (Obrázek 33) spatřujeme, že voda měla více materiálu k rozpuštění a následnému zanechání na okraji plochy zasažené její kapkou. Nezasažená plocha je dobře viditelná na Obrázek 33 vpravo nahoře.

Na Obrázek 34 pozorujeme, že na desetiminutovém vzorku utvořil ethylenglykol objemnější plastickou strukturu neznámého složení. Zároveň na Obrázek 35 pozorujeme, že diiodometan při smáčení povrchu utvářel plastické útvary málo podobné těm na jednodominutovém vzorku.

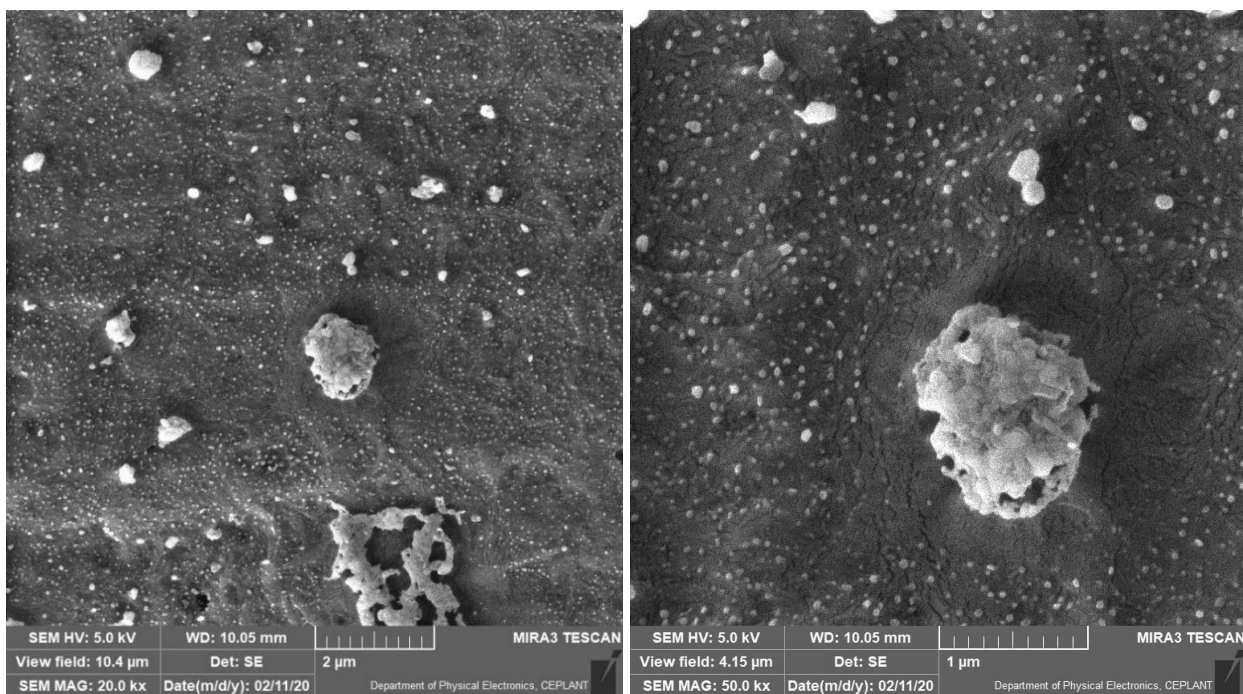
Experiment se smáčením ve vzduchu upraveném povrchu teflonu nám odhalil rozpustnost kulatých útvarů, které se objevují po opracování teflonu na jeho povrchu, ve všech třech kapalinách použitých pro měření kontaktního úhlu a povrchové energie. Díky tomuto poznání můžeme s určitostí tvrdit, že tyto kulaté útvary nejsou hlavními činiteli zvýšení smáčivosti opracovaného teflonu.



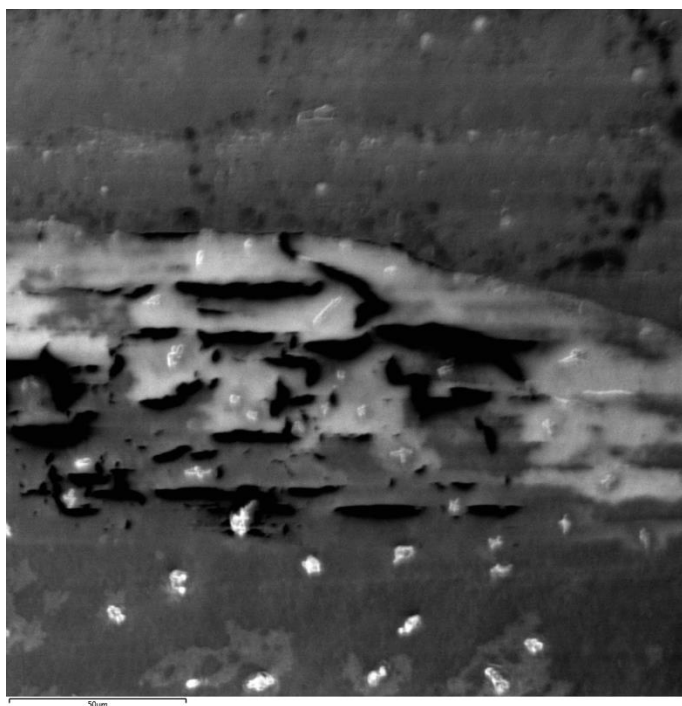
Obrázek 33: Snímek AA-10m-20kx (vpravo) a AA-10m-50kx (vpravo) "na okraji kapky" vody



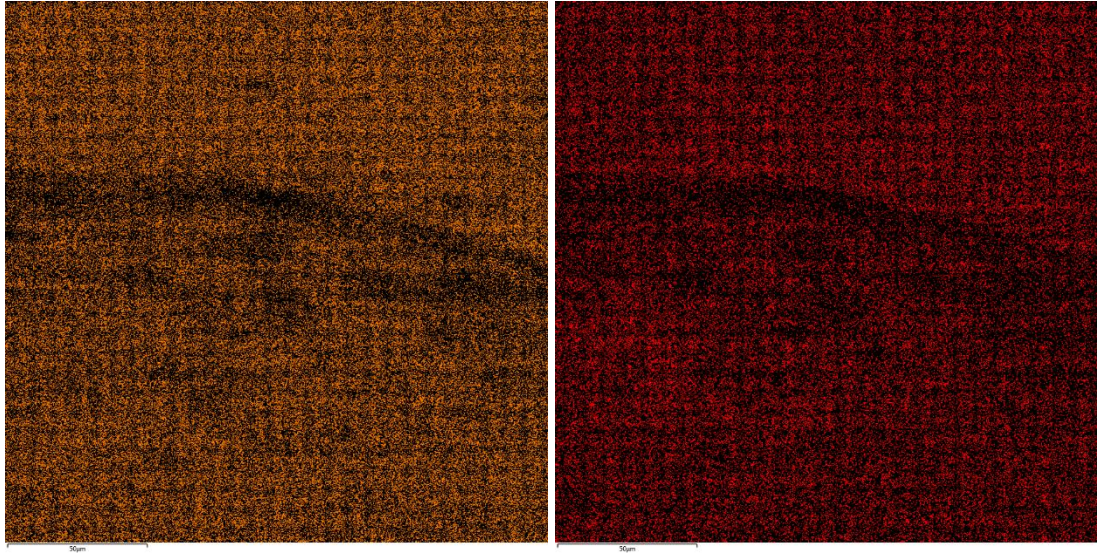
Obrázek 34: Snímek AA-10m-20kx (vlevo) a AA-10m-50kx (vpravo) "uprostřed kapky" ethylenglykolu



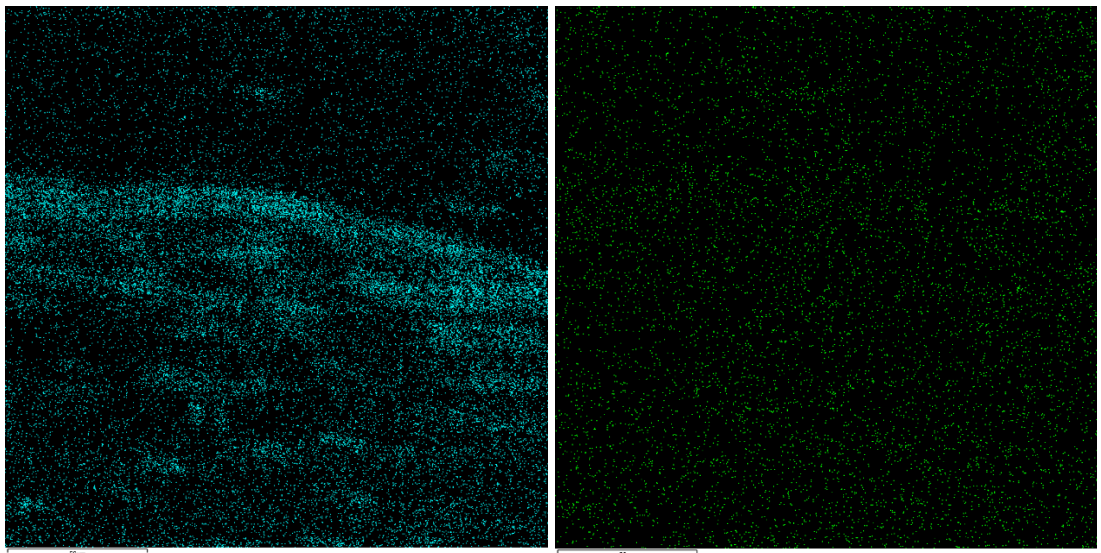
Obrázek 35: Snímek AA-10m-20kx (vlevo) a AA-10m-50kx (vpravo) "uprostřed kapky" diiodometanu



Obrázek 36: Snímek AA-10m-20kx použitý pro analýzu EDX



Obrázek 37: Grafické znázornění četnosti prvků fluoru (vlevo) a uhlíku (vpravo), snímky pořízeny v programu EDX



Obrázek 38: Grafické znázornění četnosti prvků kyslíku (vlevo) a dusíku (vpravo), snímky pořízeny v programu EDX

Pomocí analýzy EDX je patrné, že shluky usazených útvarů na okraji kapky viditelné na Obrázek 36 jsou tvořeny převážně kyslíkem (Obrázek 38, vlevo), který zakrývá atomy uhlíku a fluoru (Obrázek 37), které tvoří samotný povrch teflonu. Dusík na okraji těchto shluků nepozorujeme ve zvýšené míře (Obrázek 38, vpravo).

Tato namátková EDX analýza sloužila k objasnění složení a rozpustnosti kulových útvarů ve vodě. Jelikož jsou sloučeniny fluoru a dusíku (např. krystalický fluorid amonný) dobře rozpustné ve vodě, výsledné mapy prvkového zastoupení přímo nepotvrdili jejich vytváření na povrchu teflonu.

2.2.6 Diskuze

Při opracování teflonu pozorujeme ve všech plynech pokles kontaktního úhlu vody (tzn. zlepšení smáčivosti) a nárůst povrchové energie. Polární složka SFE narůstá kvůli tvorbě polárních funkčních skupin na povrchu teflonu.

Ve stávající publikaci Mgr. Petry Šrámkové, PhD. je zdokumentovaná chemická analýza (metoda XPS) teflonu pro krátké časy úpravy ve vzduchu. Již po třech sekundách zde byla naměřena větší četnost vazeb... C-O/C-OH, C=O/O-C-O i O-C=O/COOH. Tyto funkční skupiny na povrchu přibývaly až do doby opracování 30 s. Po 50s opracování autoři publikace pozorovali výrazný pokles četnosti těchto vazeb. [9]

V případě opracování ve vzduchu a v kyslíku se tyto skupiny vytváří přímo v reaktoru, v případě dusíku a argonu se tak stane pravděpodobně až po otevření komory reaktoru, kdy leptáním obnažená místa interagují s velmi reaktivním vzdušným kyslíkem, či méně reaktivním dusíkem z atmosféry.

Na povrchu teflonu se ve vzduchu, v kyslíku, a v malé míře v kyslíku objevovaly kulaté útvary složené převážně z kyslíku. Tyto útvary by měly snižovat kontaktní úhel vody, zlepšovat smáčivost daného vzorku, a zvyšovat jeho povrchovou energii [11]. Experiment se smáčením povrchu však prokázal jejich rozpustnost ve všech třech kapalinách použitých pro měření CA a SFE, což má za následek vypuštění jejich role v úpravě smáčivosti teflonu.

Disperzní složka SFE narůstala kvůli zvyšování drsnosti povrchu teflonu. Drsnost se zvyšuje odprašováním molekul na povrchu teflonu během opracování plazmatem. Toto odprašování molekul je viditelné na snímcích ze SEM. Jedná se o obnažování polymerních řetězců na povrchu teflonového substrátu tvořícím zmiňované kořenovité struktury. Nejvýraznější kořenové struktury pozorujeme na vzorcích v argonu.

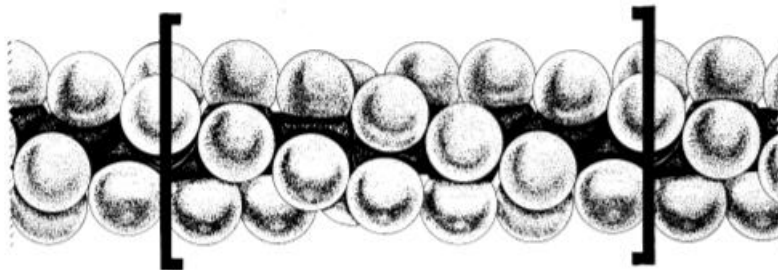
Pokles kontaktního úhlu vody a nárůst povrchové energie byl nejvýraznější u desetiminutového vzorku ve vzduchu. Můžeme předpokládat, že hlavními činiteli zlepšení smáčivosti jsou funkční polární skupiny vytvořené na teflonu spolu s výrazným rýhováním povrchu. U tohoto vzorku se nám podařilo snížit kontaktní úhel vody z původních $108,9 \pm 0,9^\circ$ na $76,4^\circ \pm 3,9^\circ$.

Po prvotním poklesu (30 s – 1 m opracování) byl u všech plynů pozorován opětovný nárůst hodnoty kontaktního úhlu vody (3 – 5 m opracování). Domnívám se, že toto může být zapříčiněno jevem změny uspořádání stavebních buněk teflonu. Při opracování po dobu několika minut keramická deska DCSBD v pracovním režimu dosahuje maximální teploty $\sim 50^\circ\text{C}$. [3]

Při překročení teploty 30°C teflon mění svou molekulovou konformaci z šroubovice 13_6 (Obrázek 39) na neuspořádanou šroubovici 15_7 . Tato změna je doprovázena změnou úhlu mezi jednotlivými uhlíky v řetězci z $166,2^\circ$ na 168° přičemž se celé vlákno pootáčí. [12]

Teflon se v reaktoru desky přímo nedotýká, ale byl zahříván tím stejným výbojem, který zahřívá keramiku reaktoru. Tudíž můžeme s jistotou říci, že již při opracování v řádu minut vzorek

dosahuje teploty 30°C a vyšší. Možným důsledkem mohlo být, že vlákna opracované z vrchní strany se po vyjmutí z reaktoru a ochlazení o okolní atmosféru potočily opačným směrem než při zahřívání. Hydrofilní funkční skupiny navázané místo jednotlivých fluorů se tak částečně zanořily pod povrch teflonu, což zapříčinilo růst kontaktního úhlu vody na povrchu teflonu.



Obrázek 39: Opakující se jednotka vřetenovitého teflonového vlákna uspořádaného do šroubovice 13_6 [13]

3 ZÁVĚR

Zlepšení smáčivosti povrchu jinak hydrofobního teflonu, snížení kontaktního úhlu vody či zvýšení povrchové energie, jsou všechno efekty úpravy teflonu plazmatem. Hlavním činitelem změny povrchových vlastností jsou navázané funkční polární skupiny a zvrásnění povrchu v důsledku odprašování molekul z povrchu. V rámci mé práce SOČ se ukázalo, že nejefektivnější je teflon opracovávat řádově několik minut ve vzdušném plazmatu za pomoci DCSBD výboje.

Kulaté útvary, které se s přibývajícím časem opracování častěji objevují na vzorcích opracovaných ve vzduchu, v dusíku a v menší míře i v kyslíku, zlepšují smáčivost daného vzorku, prokazatelně snižují kontaktní úhel vody a zvyšují jeho povrchovou energii. Tyto útvary vznikaly pravděpodobně chemickou reakcí obnažených konců polymerního řetězce s funkčními skupinami a ionizovanými částicemi plynu nacházejícími se v plazmatu.

Test smáčivosti povrchu prokázal rozpustnost vznikajících kulatých útvarů ve vodě související s polárním charakterem vytvořené vrstvy na povrchu. Pro uchování efektu zlepšení smáčivosti by však bylo zapotřebí post-procesní úpravy dané teflonové pásky v podobě nanesení žádané (např. biokompatibilní) vrstvy, protože tyto útvary jsou snadno rozpustné ve vodě i v jiných kapalinách a snadno by se při kontaktu s nimi smyly. Pro případnou konkrétní aplikaci nanášení vrstev v průmyslu by tento fenomén vyžadoval detailní výzkum.

4 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Definice plazmatu, základní charakteristiky plazmatu. 2010; Available from: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/plazmochemie/PCH_02.pdf.
- [2] Z. Doubková, Bakalářská práce Studium multidutinového dielektrického bariérového výboje pro povrchové úpravy polymerních materiálů, Masarykova univerzita přírodovědecká fakulta ústav fyzikální elektroniky, Brno, 2018, str. 42
- [3] Z. Tučeková, Bakalářská práce: Testovanie spoľahlivosti a životnosti DCSBD výboja v režime nepretržitej prevádzky, Univerzita Komenského, Bratislava, Slovensko, 2010, str. 58.
- [4] A. Schutze, J.Y. Jeong, S.E. Babayan, Park J., G.S. Selwyn, R.F. Hicks: The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 26 (6) 1998, 1685– 1693.
- [5] Z. Tučeková, Diplomová práce: Štúdium vlastností DCSBD výboja s rôznou geometriou elektródového systému, Univerzita Komenského, Bratislava, Slovensko, 2012, str. 58.
- [6] B. Hergelová, Rigorózní práce: Aktivácia a čistenie rovinného PTFE prostredníctvom nerovnovážnej plazmy, Univerzita Komenského, Bratislava, Slovensko, 2013, str. 48.
- [7] Z. Tučeková, Rigorózní práce: Štúdium využitia difúzneho koplanárneho povrchového bariérového výboja na inaktiváciu escherichie coli, Univerzita Komenského, Bratislava, Slovensko, 2015, str. 55.
- [8] D.K. OWENS and R.C. WENDT: Estimation of the surface free energy of polymers, *Journal of Applied Polymer Science.* 13 (8) 1969, 1741-1747
- [9] Ústní sdělení, Manuskript publikace Mgr. Petry Šrámkové, PhD. :“Cold atmospheric pressure plasma: simple and efficient strategy for preparation of poly(2oxazoline)based coatings designed for biomedical applications” – nepublikované.
- [10] H.H. Chien, K.J. Ma, C.H. Kuo, S.W. Huang: Effects of plasma power and reaction gases on the surface properties of ePTFE materials during a plasma modification process, *Surf. Coatings Technol.* 228, 2013, 477–481.
- [11] K. Ellinas, A. Tserepi, E. Gogolides: Durable superhydrophobic and superamphiphobic polymeric surfaces and their applications: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 250, 2017, 132 – 157
- [12] S. K. Biswas, K. Vijayan: Friction and wear of PTFE — a review. *Wear* 158 (1-2) 1992, 193–211.
- [13] E. S. Clark: The molecular conformations of polytetrafluoroethylene: forms II and IV. *Polymer* 40, 1999, 4659-4665.

5 SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Obrázek 1: Grafické znázornění závislosti teploty částic v plazmatu na tlaku plynu [4].....	8
Obrázek 2: Konfigurace elektrodových systémů DBDs [3]	9
Obrázek 3: Formování výboje mezi dvěma elektrodami DBD [3].....	9
Obrázek 4: Schéma elektrodového systému DCSBD na bezdrážkové keramické desce [5].....	10
Obrázek 5: Strukturní jednotka PTFE.....	10
Obrázek 6: Hloubka průniku primárního svazku elektronů [7]	11
Obrázek 7: Kapky jednotlivých kapalin na povrchu vzorku O-30s, snímky pořízeny v programu SeeSystem.....	13
Obrázek 8: Graf časové závislosti smáčivosti povrchu PTFE na trvání úpravy provedené ve vzduchu (QtiPlot).....	15
Obrázek 9: Graf časové závislosti povrchové energie PTFE na trvání úpravy provedené ve vzduchu (QtiPlot)	16
Obrázek 10: Snímky referenčního vzorku s přiblížením 1kx (vlevo) a 20kx (vpravo)	16
Obrázek 11: Snímky AA-30s-1kx (vlevo) a AA-30s20kx (vpravo).....	17
Obrázek 12: Snímky AA-3m-20kx (vlevo) a AA-3m-50kx (vpravo)	18
Obrázek 13: Snímky AA-10m-20kx (vlevo) a AA-10m-50kx (vpravo)	18
Obrázek 14: Graf časové závislosti smáčivosti povrchu PTFE na trvání úpravy provedené v dusíku (QtiPlot)	19
Obrázek 15: Graf časové závislosti povrchové energie PTFE na trvání úpravy provedené v dusíku (QtiPlot)	19
Obrázek 16: Snímek N-30s-20kx (vlevo) a N-30s-50kx (vpravo)	20
Obrázek 17: Snímek N-1m-20kx (vlevo) a N-1m-50kx (vpravo)	20
Obrázek 18: Snímek N-3m-20kx (vlevo) a N-3m-50kx (vpravo)	21
Obrázek 19: Snímek N-5m-20kx (vlevo) a N5m-50kx (vpravo).....	21
Obrázek 20: Snímek N-10m-20kx (vlevo) a N-10m-50kx (vpravo)	22
Obrázek 21: Graf časové závislosti smáčivosti povrchu PTFE na trvání úpravy provedené v kyslíku (QtiPlot)	23
Obrázek 22: Graf časové závislosti a povrchové energie PTFE na trvání úpravy provedené v kyslíku (QtiPlot).....	23
Obrázek 23: Snímek O-5m-20kx (vlevo) a O-5m-50kx (vpravo)	24
Obrázek 24: Snímek O-10-20kx (vlevo) a O-10m-50kx (vpravo)	24
Obrázek 25: Graf časové závislosti smáčivosti povrchu PTFE na trvání úpravy provedené v argonu (QtiPlot)	25
Obrázek 26: Graf časové závislosti povrchové energie PTFE na trvání úpravy provedené v argonu (QtiPlot)	26
Obrázek 27: Snímek Ar-1m-20x (vlevo) a Ar-1m-50kx (vpravo).....	26
Obrázek 28: Snímek Ar-5m-20kx (vlevo) a Ar-5m-50kx (vpravo).....	27
Obrázek 29: Snímek Ar-10m-20kx (vlevo) a Ar-10m-50kx (vpravo).....	27
Obrázek 30: Snímky AA-1m-1kx „uprostřed kapky“ vody (vlevo) a na „okraji kapky“ vody (vpravo).....	28

Obrázek 31: Detailní snímek shluků "uprostřed kapky" vody na vzorku AA-1m-10kx	28
Obrázek 32: Snímek AA-1m-20kx "uprostřed kapky" ethylenglykolu (vlevo) a diiodometanu (vpravo).....	29
Obrázek 33: Snímek AA-10m-20kx (vpravo) a AA-10m-50kx (vpravo) "na okraji kapky" vody	30
Obrázek 34: Snímek AA-10m-20kx (vlevo) a AA-10m-50kx (vpravo) "uprostřed kapky" ethylenglykolu.....	30
Obrázek 35: Snímek AA-10m-20kx (vlevo) a AA-10m-50kx (vpravo) "uprostřed kapky" diiodometanu.....	31
Obrázek 36: Snímek AA-10m-20kx použitý pro analýzu EDX.....	31
Obrázek 37: Grafické znázornění četnosti prvků fluoru (vlevo) a uhlíku (vpravo), snímky pořízeny v programu EDX.....	32
Obrázek 38: Grafické znázornění četnosti prvků kyslíku (vlevo) a dusíku (vpravo), snímky pořízeny v programu EDX.....	32
Obrázek 39: Opakující se jednotka vřetenovitého teflonového vlákna uspořádaného do šroubovice 13 ₆ [8].....	34