

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM FOTOCHEMICKÉHO SÍŤOVÁNÍ METHAKRYLOVANÉHO
PVAL

DIPLOMOVÁ PRÁCE

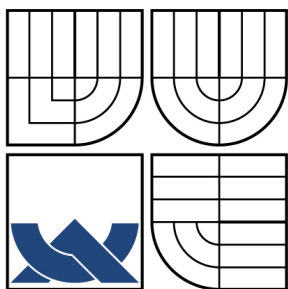
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

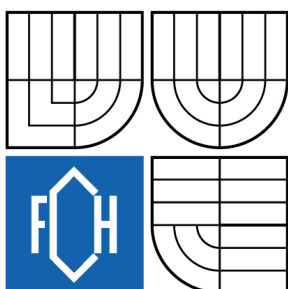
AUTHOR

MARCELA ČERNÁ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM FOTOCHEMICKÉHO SÍŤOVÁNÍ METHAKRYLOVANÉHO PVAL

INVESTIGATION OF METHACRYLATED PVAL PHOTOCHEMICAL CROSSLINKING

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

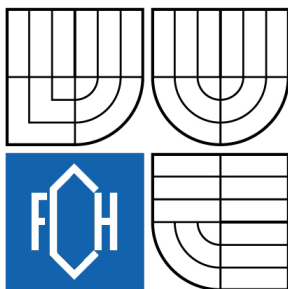
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MARCELA ČERNÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. PETR DZIK, Ph.D.

BRNO 2008



Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce	FCH-DIP0119/2007	Akademický rok: 2007/2008
Ústav	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka)	Černá Marcela	
Studijní program	Spotřební chemie (M2806)	
Studijní obor	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí diplomové práce	Ing. Petr Dzik, Ph.D.	
Konzultanti diplomové práce	doc. Ing. Michal Veselý, CSc.	

Název diplomové práce:

Studium fotochemického síťování methakrylovaného PVAI

Zadání diplomové práce:

- 1) Vypracujte literární rešerši na téma radikálové polymerace makromerů odvozených od polyvinylalkoholu.
- 2) prostudujte polymeraci methakrylovaného PVAI: sledujte vliv koncentrace iniciátoru, síťujících skupin a případně dalších pomocných látek na rychlost polymerace, resp. fotochemickou citlivost.
- 3) prostudujte vlastnosti vzniklých 3D polymerních sítí

Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Marcela Černá
student(ka)

Ing. Petr Dzik, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce se zabývá studiem radikálové fotoiniciované polymerace makromerů založených na polyvinylalkoholu obsahujícím postranní glycidylmethakrylátové skupiny. Tématem práce je zejména vliv koncentrace iniciátoru, síťujících skupin a případně dalších pomocných látek na rychlost polymerace, studium tepelných vlastností polymerujících makromerů, možnost ovlivnění skelného přechodu pomocí změkčovadel, kompatibilita s radikálovými fotoiniciátory atd. Pozornost je také věnována studiu vlastností připravených 3D polymerních sítí.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with a detailed study of photoinitiated radical polymerization of macromers base on PVAI containing lateral GMA moieties. The main goal is the evaluation of the influence of photoinitiator concentration, polymerisable group content and/or other additives on the polymerisation rate. Other goals include the study of possible influencing the photochemical speed by lowering the glass transition temperature, compatibility with various photoinitiators etc. Attention is also paid to the study of prepared 3D polymeric networks properties.

KLÍČOVÁ SLOVA

Makromery odvozené od PVAI, fotoiniciovaná radikálová polymerizace, citlivost rezistů, polymerní síť, skelný přechod

KEYWORDS

PVAI based on macromers, photoinitiated radical polymerization, resist speed, polymeric networks, glass transition

ČERNÁ, M. Studium fotochemického síťování methakrylovaného PVAI. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 75 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Dzik, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování

Velmi děkuji Ing. Petru Dzikovi, Ph.D. za jeho podporu a vstřícnost při vedení diplomové práce. Rovněž bych chtěla poděkovat Doc Ing. Michalu Veselému, CSc. za ochotu a poskytnutí cenných rad při měření. Na závěr bych také ráda poděkovala všem ostatním, bez nichž by tato práce nemohla vzniknout.

OBSAH

1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Příprava polymerů	8
2.1.1 Polyadice	8
2.1.2 Polykondenzace	8
2.1.3 Řetězové polymerizace	9
2.2 Modifikace polymerů	17
2.2.1 Fyzikální modifikace	18
2.2.2 Mechanochemická modifikace	18
2.2.3 Chemická modifikace	18
2.3 Botnění polymerů	19
2.3.1 Omezené botnění	19
2.3.2 Neomezené botnění	19
2.3.3 Stupeň nabotnění	20
2.3.4 Vliv různých podmínek na průběh botnění	20
2.4 Rozpouštění polymerů	21
2.4.1 Typy rozpouštědel	22
2.4.2 Termodynamika rozpouštění polymerů	22
2.4.3 Flory–Hugginsův interakční parametr χ	24
2.5 Síťování polymerů	25
2.5.1 Polykondenzace a polyadice troj- a více-funkčních monomerů	25
2.5.2 Kopolymerizace monomerů, z nichž alespoň jeden je více než dvou-funkční	27
2.5.3 Zabudování příčných vazeb mezi lineární makromolekulární řetězce	29
2.5.4 Elektronovým paprskem či γ -zářením	30
2.6 Negativní fotorezisty	31
2.6.1 Typické příklady negativních fotorezistů	33
2.6.2 Zpracování fotorezistů	35
2.6.3 Stanovení citlivosti fotorezistů	36
2.7 Fázové chování polymerů	37
2.7.1 Skelný přechod	37
2.7.2 Vliv chemické struktury a fyzikálních podmínek na T_g	38
2.8 Analytické metody	40
2.8.1 Ultrafialová a viditelná spektroskopie (UV-VIS)	40
2.8.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)	40
2.8.3 Infračervená spektroskopie (IR)	41
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	44
3.1 Použitá zařízení, chemikálie a software	44
3.1.1 Chemikálie	44
3.1.2 Zařízení a vybavení laboratoře	44
3.1.3 Použitý software	45
3.2 Příprava modifikovaného polyvinylalkoholu	45
3.3 Stanovení stupně konverze připraveného mPVA1	46
3.4 Síťování modifikovaného PVA1	47

3.5	Síťování nad teplotou skelného přechodu	51
3.5.1	Vizuální zkoumání vlivu změkčovačla.....	51
3.5.2	Zjišťování citlivosti fotorezistu nad T_g	51
3.6	Diferenční kompenzační kalorimetrie	52
3.7	Infračervená spektroskopie.....	52
3.8	Studium vlastností 3D polymerních sítí	52
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	54
4.1	Modifikace PVAI	54
4.2	Vliv iniciátoru na citlivost fotorezistu	55
4.3	Stanovení teploty při síťování	59
4.4	Síťování nad teplotou skelného přechodu	60
4.4.1	Vizuální zkoumání vlivu změkčovačla.....	60
4.4.2	Zjišťování citlivosti fotorezistu nad T_g	60
4.5	Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)	63
4.6	Infračervená spektroskopie.....	65
4.7	Studium vlastností 3D polymerních sítí	67
4.7.1	Studium vlastností tenkých polymerních sítí.....	67
4.7.2	Studium vlastností tlustých polymerních sítí.....	68
5	ZÁVĚR.....	71
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	72
7	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ.....	75

1 ÚVOD

Klíčovým bodem této diplomové práce je polyvinylalkohol (PVAI) – jeden z nejvýznamnějších průmyslových polymerů. Světová produkce tohoto polymeru se blíží 500 000 tun za rok.¹ Rozsah využití PVAI je díky jeho speciálním vlastnostem opravdu značný.

Z jeho nejvýznamnějších fyzikálních vlastností lze uvést rozpustnost ve vodě, specifický koloidní charakter vodných roztoků PVAI, schopnost tvorby filmů. Z chemických vlastností je velmi důležitá reaktivita hydroxylových skupin.

PVAI je vysoce používaný pro výrobu vláken (vinylon), filmů, lepidel, v papírenském průmyslu, v textilním průmyslu aj. Finální vlastnosti PVAI značně závisí na vlastnostech původního polymeru, dále na vlastnostech polyvinylacetátu, ze kterého byl daný PVAI připraven, na polymerizačních podmínkách a stupni hydrolýzy PVAI. Sítování, stejně tak jako modifikace, otevírá cestu k možnostem nového využití tohoto polymeru.

Esterifikace PVAI vede k vytvoření ve vodě nerozpustného vinylalkoholového-vinylesterového kopolymeru, který je využíván jako látka postupně uvolňující ve vodě rozpustné bioaktivní sloučeniny. PVAI deriváty jsou také využívány jako ve vodě vyvolatelné fotorezisty.²

Vlastnosti modifikovaných polymerních materiálů či jejich struktury mohou být charakterizovány některou z analytických metod jako je – UV-VIS spektroskopie, IR spektroskopie či Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC).

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Příprava polymerů

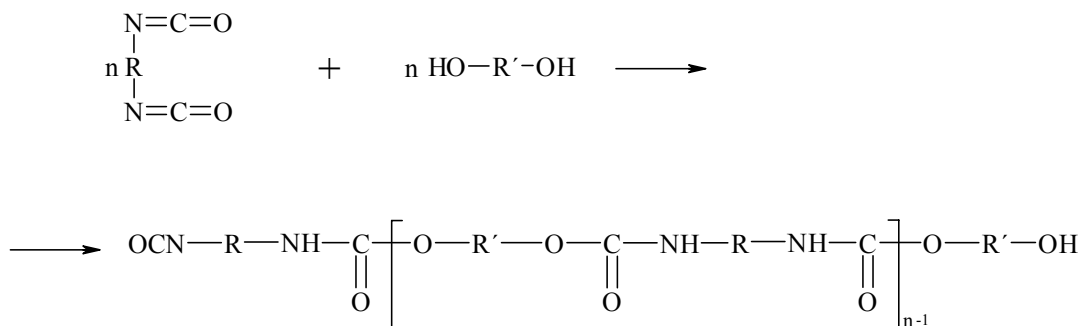
Polymerní látky vznikají v průběhu reakcí, při kterých dochází ke spojování malých molekul ve větší celky. Aby se tyto nízkomolekulární látky mohly seskupovat v makromolekuly, musí obsahovat určité reaktivní skupiny, prostřednictvím kterých se tyto molekuly potom spojují v delší řetězce.

Příprava vysokomolekulárních látek může obecně probíhat třemi různými reakčními mechanismy:

- ◆ Polyadici
- ◆ Polykondenzací
- ◆ Řetězovou polymerizací

2.1.1 Polyadice

Pod pojmem polyadice rozumíme stupňovitou reakci, při které probíhá tvorba makromolekul adicí dvoj-funkčních nebo více-funkčních reakčních partnerů, aniž by docházelo k odštěpování nízkomolekulárních produktů. Při této polyreakci se nemění sumární složení produktu, ale mění se složení základní stavební jednotky. Oligomerní nebo polymerní produkty vznikající v jednotlivých stupních mají stejné funkční skupiny a stejnou reaktivitu jako výchozí monomery.³



Obr. 1 Schéma průběhu polyadice

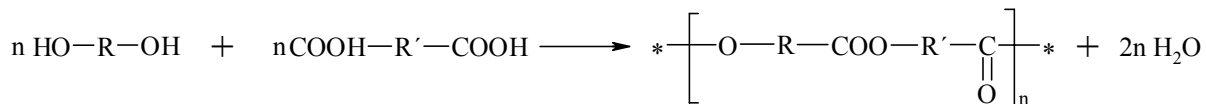
Při polyadici bifunkčních sloučenin různého typu je růst řetězce určen molárním poměrem obou složek. Polyadiční produkty s nejvyššími relativními molekulovými hmotnostmi vznikají při použití ekvimolárních směsí obou složek.

2.1.2 Polykondenzace

Polykondenzací rozumíme stupňovitou reakci probíhající na funkčních charakteristických skupinách výchozích monomerů za vzniku nových vazeb. Růst jednotlivých molekul probíhá

reakcí monomeru s dalším vhodným monomerem, s rostoucím řetězcem i vzájemnou reakcí rostoucích řetězců.

Pro polykondenzaci je typické, že ji lze v libovolně zvoleném stádiu zastavit a později v ní opět pokračovat. Této vlastnosti se v praxi často využívá při přípravě zesíťovaných polymerů.



Obr. 2 Schéma průběhu polykondenzační reakce

2.1.3 Řetězové polymerizace

Řetězovými polyreakcemi, které se běžně označují jako polymerizace, vznikají makromolekuly mnohonásobně opakovanou adicí molekul monomeru na růstová centra. Růstovými centry jsou vysoce reaktivní meziprodukty, radikály, ionty nebo komplexní sloučeniny.⁴

2.1.3.1 Radikálová polymerizace

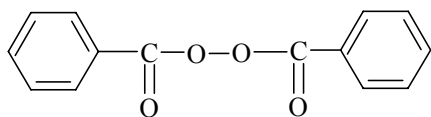
Aktivním centrem při polymerizaci řetězovým radikálovým mechanismem je molekula s nepárovým volným elektronem, tzv. volný radikál. Primární volné radikály mohou vznikat více způsoby:

- ◆ Termickým štěpením kovalentních vazeb ve vhodných sloučeninách – iniciátorech
- ◆ Oxidačně-redukční reakcí, při níž vznikají volné radikály
- ◆ Spontánní termickou polymerizací bez přítomnosti iniciátoru
- ◆ Elektrochemickou iniciací
- ◆ Štěpením kovalentních vazeb ve vhodných sloučeninách účinkem záření s vysokou energií
- ◆ Fotolytickým rozkladem kovalentních vazeb ve vhodných sloučeninách

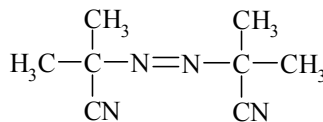
Platí zde obecné pravidlo, které říká, že čím menší je energie potřebná ke vzniku radikálu, tím stabilnější a zároveň méně reaktivní radikál vzniká.

A) Termický rozklad iniciátorů

Teplem rozpadající se iniciátory jsou používány zpravidla v teplotním rozmezí 40–140 °C. Tento typ iniciátoru je za běžné teploty stabilní a bezpečně skladovatelný a při zvýšení teploty dojde k jeho rozkladu za vzniku radikálů. Mezi nejběžnější radikály tohoto typu patří peroxidy, azosloučeniny, disulfidy a diazoestery.



dibenzoylperoxid



2,2'-azo-bis(isobutyronitril)

Obr. 3 Příklad sloučenin, ze kterých mohou vznikat radikály termickým rozkladem

B) Oxidačně-redukční iniciace

Zde radikály vznikají chemickou reakcí, při níž se peroxidické sloučeniny redukují vhodnými redukčními činidly. Redukující komponentou v tomto typu reakce bývají soli kovů, terc. aminy, kyselina askorbová či fruktóza. Aktivační energie redoxní reakce je ve srovnání s termickým rozpadem peroxidů velmi nízká, a proto lze tento způsob iniciace využít pro polymerizace při nízkých teplotách.

C) Termická polymerizace

Několik monomerů polymerizuje při zahřátí i bez přítomnosti iniciátoru. Nejdůležitějšími monomery, schopnými při zahřívání polymerizovat spontánně, bez vlivu iniciátoru, jsou styren a methyl-methakrylát.

D) Elektrochemická polymerizace

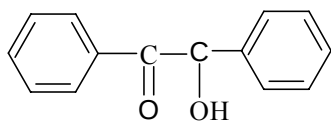
K iniciaci radikálové polymerizace může být využita elektrolýza roztoku, který obsahuje monomer a elektrolyt. Na katodě dochází k přenosu elektronu na molekulu monomeru za vzniku radikál-aniontu. Na anodě molekula monomeru elektron odevzdá a vzniká radikál-kation.

E) Polymerizace účinkem záření o vysoké energii

Energeticky bohaté záření (α , β , γ , neutronové a RTG záření) vybudí při působení na vinylové monomery elektrony na energeticky vyšší hladiny. Z takto excitovaných molekul pak disproportionací vznikají radikály, a to jak v kapalně, tak i v pevné fázi.⁴

F) Fotoiniciace

Při tomto typu reakce vznikají radikály nejčastěji působením ultrafialového (UV) či viditelného (VIS) záření. Sloučeniny s příslušnými funkčními skupinami absorbují světelnou energii nutnou pro disociaci vazby a v důsledku této absorpce se rozpadají na radikály. Tyto látky se pak nazývají fotoiniciátory. Mezi nejtypičtější fotoiniciátory patří aromatické ketony, aldehydy, alkyhalogenidy disulfidy a další.⁴



benzoin

Obr. 4 Příklad sloučeniny, ze které může vzniknout radikál fotoiniciací

UV-záření

UV záření je elektromagnetické záření s vlnovou délkou menší než vlnová délka modrého světla viditelného spektra. S rostoucí vlnovou délkou klesá energie záření, kdežto hloubka průniku záření do materiálu roste.

UV záření způsobuje rychlou, téměř okamžitou reakci. Reakční čas je redukován a při reakci není vyžadováno zahřívání sloučeniny. Celková energie je tady nižší, než kdyby tato reakce byla iniciována teplem. Z ekonomického hlediska je proto výhodnější fotoiniciovaná polymerizace.

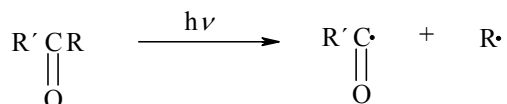
UV záření se používá pro vytvrzování relativně tenkých polymerních filmů. Toho se využívá v aplikacích rychle schnoucích laků, tiskařských inkoustů, dále pak jako UV tvrditelná adheziva, k produkci tiskařských desek, mikroobvodů a optických disků.⁵

Fotoiniciátory

Fotoiniciátory jsou molekuly a systémy molekul, které jsou vhodné pro vznik radikálů ozářením.⁶ Většina fotoiniciátorů je založena na dvou mechanismech: α -rozpadu či fotoindukované abstrakci vodíku.

α -rozpad

Tento typ štěpení se vyskytuje hlavně u karbonylových sloučenin. Elektronová energie nestabilního excitovaného stavu se může za vhodných podmínek přetransformovat na vibrační energii vazeb v soustavě karbonylové sloučeniny. Při fotochemických reakcích alifatických karbonylových sloučenin v plynné fázi se tento přenos lokalizuje na vazbu v α -poloze vzhledem k C=O skupině, přičemž se excituje některá z vyšších vibračních hladin α -vazby. Když je tento vybuzený vibrační stav blízký disociační hladině, nastává rozpad vazby a vznikají dva radikály – Norrishova reakce typu I (Obr. 5). V karbonylových sloučeninách s dvěma rozdílnými α -vazbami se přednostně štěpí slabší z nich.⁷



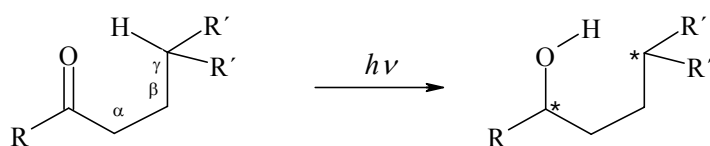
Obr. 5 Norrishova reakce I typu

Fotoindukovaná abstrakce vodíku

Při fotoindukované abstrakci vodíku dochází k reakci excitovaného iniciátoru s molekulou, která je donorem vodíku (koiniciátorem), za vzniku volných radikálů.⁸

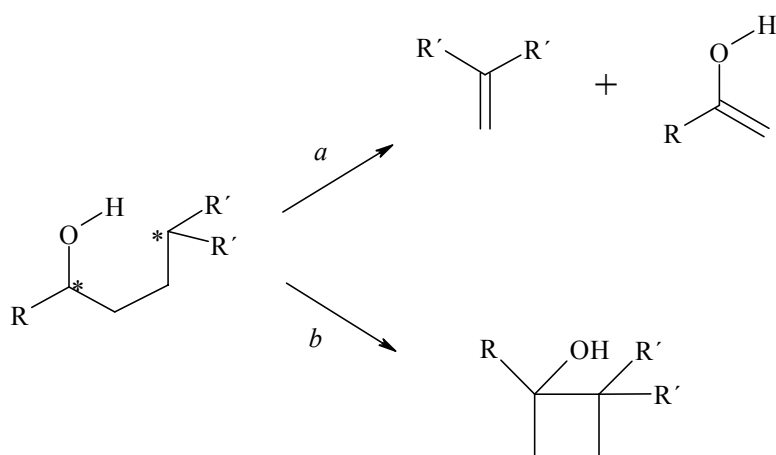


Intramolekulové fotoredukci podléhají v plynné fázi a v roztoku karbonylové sloučeniny, které mají v γ -poloze atom vodíku. Prvním reakčním krokem je přenos atomu vodíku na excitovanou karbonylovou skupinu a vznik biradikálové struktury.



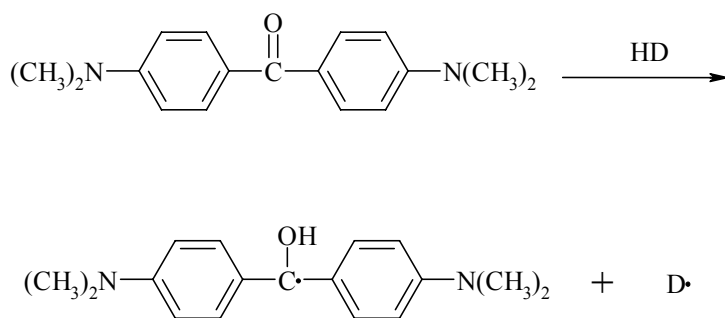
Obr. 6 Vznik biradikálové struktury

Primární biradikál se stabilizuje rozpadem vazby v α -, β -poloze nebo cyklizací.



Obr. 7 Stabilizace biradikálu: *a* – Norrishovou reakcí typu II, *b* – cyklizací

Příkladem tohoto typu fotoiniciátoru jsou např. antrachinon, tetrahydrofuran, benzofenon, terciální aminy, Michlerův keton, ...



Obr. 8 Rozklad Michlerova ketonu pomocí fotoindukované abstrakce vodíku

Tato práce se zabývá srovnáváním účinku tří komerčně dostupných fotoiniciátorů na rychlost fotopolymerizace. Těmito iniciátory jsou:

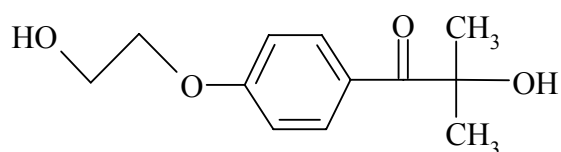
Irgacure 2959

Je to vysoce efektivní radikálový fotoiniciátor sestávající z nenasycených monomerů a prepolymerů. Komerční forma má podobu bílého prášku.

K jeho hlavním výhodám patří rozpustnost ve vodě a v řadě dalších polárních rozpouštědlech (acetonu, ethanolu, methanolu, toluenu, butylacetátu...). Ve srovnání s jinými komerčními fotoiniciátory se Irgacure 2959 vyznačuje velmi nízkou těkavostí a zápachem. Nevýhodou tohoto fotoiniciátoru je jeho absorpce v daleké ultrafialové oblasti (UVC = 200 nm–290 nm). Má poměrně nízký bod tání ($T_f = 86,5\text{ °C}–89,5\text{ °C}$). Strukturní vzorec I 2959 je uveden na obrázku (Obr. 9).⁹

Irgacure 2959

4-(2-hydroxyethoxy) fenyl-(2-hydroxy-2-propyl) keton



Obr. 9 Strukturní vzorec Irgacure 2959

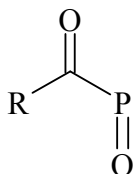
Irgacure 2100

Je to vysoce účinný fotoiniciátor používající se k iniciaci radikálové polymerizace nenasycených pryskyřic (převážně akrylátových a polyesterových). Komerční forma má podobu viskózní žluté kapaliny.

I 2100 se dobře mísí s většinou organických rozpouštědel, ve vodě je téměř nerozpustný. Tento typ iniciátoru může být použit pro iniciaci samostatně, ale ve většině případech se

kombinuje ještě s dalšími typy iniciátorů (většinou s α -hydroxyketony nebo fenylglyoxyláty). Výhodou tohoto fotoiniciátoru je citlivost na vyšší vlnové délky (absorpční spektrum se přesouvá do oblasti UVB (290 nm–330 nm)). Strukturní vzorec I 2100 můžeme vidět na obrázku (Obr. 10).¹⁰

Irgacure 2100
(acyl fosfin oxid)



Obr. 10 *Strukturní vzorec Irgacure 2100*

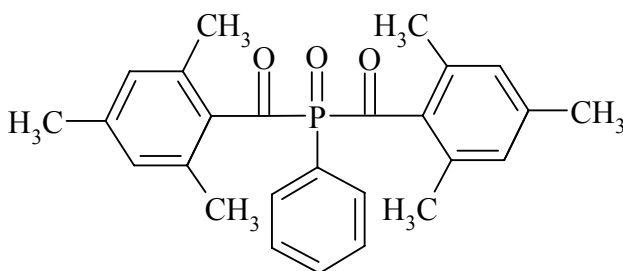
Irgacure 819

Je to fotoiniciátor používaný pro iniciaci radikálové polymerizace nenasycených pryskyřic pomocí UV záření. Komerční forma má podobu žlutého prášku.

Irgacure 819 je dobře rozpustný v řadě organických rozpouštědel jako např. toluen, aceton, methanol, butylacetát atd. Irgacure 819 je většinou používán v kombinaci s dalšími typy iniciátorů jako je Irgacure 184 a Irgacure 651. Výhodou tohoto fotoiniciátoru je opět citlivost na vyšších vlnové délky (absorpční spektrum se přesouvá do oblasti UVB (290 nm–330 nm) a částečně až do UVA (330 nm–380 nm) oblasti). Strukturní vzorec I 819 můžeme vidět na obrázku (Obr. 11).¹¹

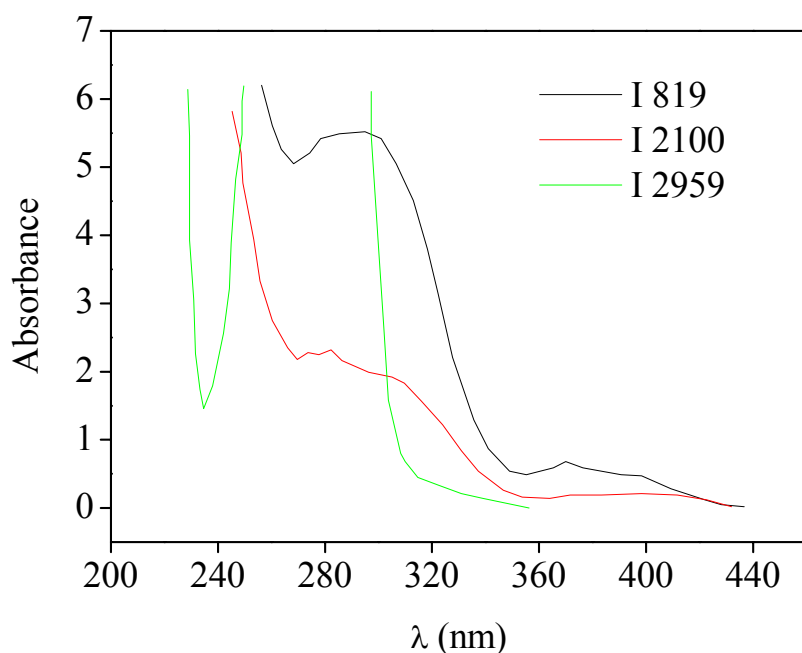
Irgacure 819

bis (2, 4, 6-trimethylbenzoyl)-fenylfosfin oxide



Obr. 11 *Strukturní vzorec Irgacure 819*

Na obrázku (Obr. 12) můžeme vidět srovnání absorpčních spekter všech tří iniciátorů.



Obr. 12 Srovnání absorpčních spekter I 2959, I 2100 a I 819

Mechanismus radikálové polymerizace

Obecně radikálová polymerizace sestává ze tří základních kroků:

- ♦ Iniciační krok
- ♦ Propagační krok
- ♦ Terminační krok

V iniciačním kroku je fotoiniciátor rozložen na radikály obsahující nepárový elektron. Tyto radikály se mohou vázat na další sloučeninu v místě nepárového elektronu za vzniku nového radikálu (2). Poté nastává další krok reakce.

Propagační krok polymerizace je krok, v průběhu kterého dochází k navazování dalších monomerů. To také zahrnuje spojování volných radikálů s dvojnou vazbou monomeru a vznik dalšího radikálu (3). Aktivní centra se kontinuálně posouvají na konec rostoucího polymerního řetězce.

Třetím krokem reakce je tzv. terminační fáze. V této fázi dochází k zastavení růstu polymerního řetězce. Toto ukončení nastává reakcí dvou radikálů (4).

Kinetika radikálových polymerizací





Rychlost iniciace

Obecně rozhodují o rychlosti iniciace dvě reakce, rychlost vzniku iniciujícího radikálu $\text{R} \bullet$ z iniciátoru a rychlost vzniku aktivního centra $\text{RM} \bullet$ z $\text{R} \bullet$ a monomeru M . Při určování rychlosti řetězových reakcí platí tzv. princip řídícího děje. Ten tvrdí, že ta ze simultánně probíhajících reakcí, jejíž rychlost má rozhodující vliv na rychlost přírůstku produktu, se nazývá řídící reakcí nebo řídícím dějem. U následných reakcí je řídícím dějem reakce nejpomalejší.¹²

Při posuzování rychlosti iniciace mohou nastat dva základní případy:¹³

- ♦ $k_d < k_i$, toto nastává ve většině případů, rychlost iniciace je zde přímo úměrná rychlosti úbytku iniciátorů (5), f je tzv. koeficient účinnosti iniciace.

$$v_{\text{inic.}} = -\frac{d[\text{I}]}{dt} = f \frac{k_d}{2} [\text{I}].
 \tag{5}$$

- ♦ $k_d > k_i$, jestliže vznikají rozpadem iniciátoru málo reaktivní primární radikály. V tomto případě pro rychlost iniciace platí vztah (6).

$$v_{\text{inic.}} = k_i [\text{R} \bullet][\text{M}]
 \tag{6}$$

Rychlost propagace

V průběhu propagačního procesu dochází k ubývání monomerů. Obecně tedy pro rychlost propagace platí vztah (7).

$$v_{\text{prop.}} = -\frac{d[\text{I}]}{dt} = k_p [\text{RM} \bullet][\text{M}]
 \tag{7}$$

Rychlost terminace

Terminace je konečným krokem polymerizační reakce, při kterém dochází k rekombinaci radikálů, což vede k jejich zániku. Rychlost terminační reakce je dána rovnicí (8).

$$v_{\text{term.}} = k_t [\text{RM}_m \bullet][\text{RM}_n \bullet]
 \tag{8}$$

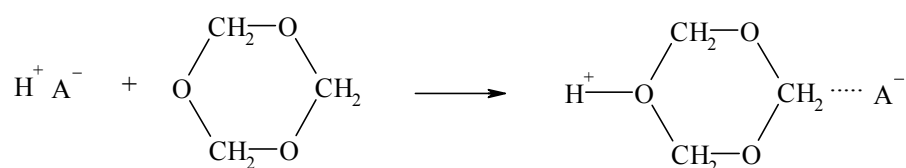
2.1.3.2 Iontové polymerizace

Na rozdíl od radikálové polymerizace jsou polymerizace iontové vysoce selektivní. V naprosté většině případů, se iontové polymerizace provádějí v přítomnosti rozpouštědel. Rychlost iontových polymerizací je zpravidla vyšší než rychlost polymerizací radikálových. Jejich průběh je ovlivněn hlavně charakterem reakčního prostředí. Tyto reakce mohou mít

buďto kationtový průběh, kde růstovými centry jsou částice s kladným nábojem, anebo aniontový průběh, kde růstovými centry jsou částice se záporným elektrickým nábojem.

Kationtové polymerizace

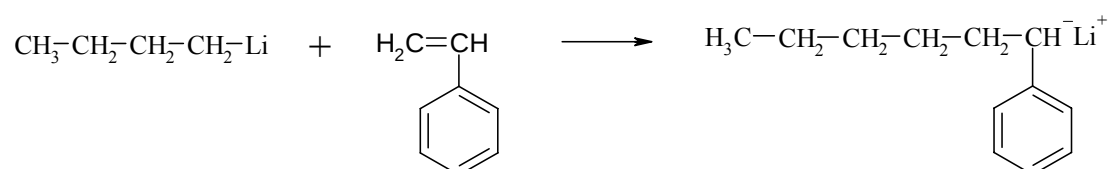
Aktivním centrem v kationtové polymerizaci je pozitivně nabitý iont. Kationtově lze polymerizovat jen ty monomery, které mají skupiny odpuzující elektrony. Takovými monomery jsou isobutylen, alkylvinylethery, butadien, styren, propylen, ethylen.... Iniciátory, které zahajují kationtovou polymerizaci jsou protonové kyseliny (sírová, chlorovodíková, chlorečná ...), Lewisovy kyseliny (SnCl_4 , BF_3 , TiCl_4 , SbCl_5 ...).



Obr. 13 Schéma kationtové polymerizace

Aniontové polymerizace

V aniontové polymerizaci roste polymerní makromolekula prostřednictvím záporně nabitého konce. Aniontově polymerizovat lze pouze takové monomery, v nichž pod vlivem iniciátoru a rozpouštědla vznikne aniontové růstové centrum. Iniciátory aniontové polymerizace jsou báze a Lewisovy báze různého typu (alkalické kovy, alkoholáty, aminy, alkylmagnesiumbromidy...). Tímto typem mechanismu lze polymerizovat deriváty olefinů, laktany, isokyanáty, anhydridy některých kyselin...



Obr. 14 Schéma průběhu aniontové polymerizace

2.2 Modifikace polymerů

Modifikace makromerů je velmi široký pojem. Jedná se o záměrnou fyzikální či chemickou přeměnu makromerů, která se provádí za účelem získání polymerního materiálu s jinými, lépe vyhovujícími vlastnostmi. Modifikované polymery můžeme získat třemi základními způsoby:

- ◆ Fyzikální modifikací
- ◆ Mechanochemickou modifikací
- ◆ Chemickou modifikací

2.2.1 Fyzikální modifikace

Je to nejjednodušší způsob modifikace polymerů. Princip spočívá v míšení dvou nebo více polymerů. Touto cestou mohou být získány směsi s vynikajícími mechanickými vlastnostmi.

2.2.2 Mechanochemická modifikace

Při tomto typu modifikace dochází ke vzniku reaktivních úseků polymerních řetězců, které se buďto navzájem propojí, nebo zreagují s přítomným polymerizace schopným monomerem. Aktivní částice uplatňující se při této modifikaci vznikají při mechanické destrukci makromolekulárních řetězců. Existují dvě základní metody vzniku těchto částic:

- ◆ Mechanická degradace směsi polymerů
- ◆ Mechanická degradace polymeru v přítomnosti monomeru

V prvním případě vznikají modifikované polymery kombinací makroradikálů, případně reakcí makroradikálů s mechanicky aktivovanými polymerními řetězci. V druhém případě vznikající makroradikály iniciují polymerizaci přítomného monomeru.¹⁴

2.2.3 Chemická modifikace

Chemickou modifikací polymerů rozumíme úmyslnou přeměnu chemické struktury působením účinných chemických látek nebo reakčních podmínek. Z hlediska délky makromolekulárních řetězců (střední molekulové hmotnosti) lze chemické reakce polymerů rozdělit na:

- ◆ Reakce probíhající při zachování střední molekulové hmotnosti polymeru, označovány jako polymer-analogické přeměny
- ◆ Reakce vedoucí ke změnám střední molekulové hmotnosti polymeru, k nim patří i reakce probíhající při mechanochemické modifikaci a reakce probíhající při síťování

2.2.3.1 Polymer-analogické přeměny

Tomuto typu přeměn podléhají převážně makromolekulární látky se stabilními hlavními řetězci, nejlépe jen čistě uhlíkatými. Proto pro polymer-analogické přeměny jsou vhodné vinylové a akrylové polymery. Díky tomu, že rozpouštědla umožňují snadnější styk látek rozpouštěných v těchto systémech, polymer-analogické přeměny probíhají nejlépe v roztocích nebo alespoň ve zbotnalých polymerech.

2.3 Botnání polymerů

Botnání gelů (polymerů) je první fází rozpouštění, kdy pouze molekuly rozpouštědla difundují do daného polymeru, nikoliv však molekuly vysokomolekulární látky do rozpouštědla. Botnáním gelů tudíž rozumíme pohlcování nízkomolekulárního rozpouštědla daným systémem. Z důvodu vázání makromolekul do polymerních sítí zde není pozorováno rozplývání rozhraní mezi oběma fázemi. Fázové rozhraní zůstává po celou dobu ostré, pouze je patrný jeho posun. Je možné zaznamenat zvětšování objemu rozpouštěného systému.

Rozlišujeme dva základní typy botnání. Za prvé je to omezené botnání, což je botnání, které se zastaví ve stadiu elastického lyogelu. Dále pak máme botnání neomezené, které vede až k úplnému rozpuštění daného gelu. O tom, který typ botnání bude probíhat, rozhoduje především pevnost makromolekulární sítě, dále pak afinita polymeru k rozpouštědлу a struktura gelu. Jistý vliv mají také fyzikální podmínky, jako je teplota, tlak či přítomnost jiných rozpuštěných látek. Při změně fyzikálních podmínek může dojít k tomu, že látky tvořící gelovou strukturu mohou volně přecházet z omezeného botnání na neomezené a naopak.

Rychlost botnání závisí na teplotě a to tak, že se vzrůstající teplotou děj zvyšuje svou rychlost. Celý proces může být buď exotermní, nebo endotermní. Závisí to na polaritě rozpouštědla i botnajícího polymeru. Při exotermním botnání se rovnovážný stupeň nabotnání s rostoucí teplotou snižuje, kdežto při endotermním pochodu se naopak zvyšuje.¹⁵

2.3.1 Omezené botnání

Omezeným botnáním se rozumí pohlcování kapaliny daným systémem, které se zastaví ve stadiu elastického lyogelu. Další kapalina již nebude přijímána, i kdyby byla v přebytku. Tento typ botnání může nastat ve dvou základních případech.

- ♦ Pokud je polymer s daným rozpouštědlem omezeně mísitelný. V soustavě se v tomto případě vytvářejí dvě fáze, nasycený roztok polymeru v rozpouštědle (je velmi zředěný nebo to může být až téměř čisté rozpouštědlo) a nasycený roztok rozpouštědla v polymeru (nabotnalý gel).
- ♦ Dále může omezené botnání nastat u gelů, které mají zesíťování zprostředkované prostřednictvím kovalentních vazeb. Tyto vazby brání uvolňování jednotlivých makromolekul ze systému a jejich volný přechod do roztoku. Síť v tomto případě má funkci membrány, která je prostupná jen pro malé molekuly. Pro molekuly polymeru, které se v systému vyskytují volně (nejsou zesíťované), je tato membrána neprostupná.

2.3.2 Neomezené botnání

Neomezené botnání je pohlcování kapaliny gelem, které se nezastaví ve stadiu lyogelu. Podmínkou je dostatečné množství rozpouštědla, jehož přítomnost způsobí, že systém po určitém čase dosáhne daného stupně nabotnání. Při tomto stupni nabotnání dochází k zániku

uzlů polymerní sítě, které způsobují soudržnost sítě, a jednotlivé makromolekuly přecházejí do roztoku. Dalšími přísadami rozpouštědla můžeme roztok více a více ředit. Neomezeně mohou botnat xerogely s fyzikálními spoji.

Ke kvantitativnímu popisu botnání xerogelů se používá stupeň nabotnění Q , objemový koeficient botnání Φ a botnací tlak. Uvedené charakteristiky jsou jednoznačné pouze u omezeného botnání. Při neomezeném botnání jsou jejich hodnoty zkresleny současným rozpouštěním gelů.

2.3.3 Stupeň nabotnění

Stupněm nabotnění rozumíme relativní přírůstek hmotnosti gelu při botnání. Je definován jako hmotnost kapaliny pohlcené jednotkou suchého xerogelu. Matematické vyjádření stupně nabotnění je

$$Q = \frac{m_t - m_0}{m_0} = \frac{\rho \cdot \Delta V}{m_0} \quad (9)$$

kde m_t je hmotnost botnajícího gelu v čase t od počátku botnání, m_0 počáteční hmotnost botnajícího gelu a ρ je hustota kapaliny, která způsobí nabotnění daného polymeru. Stupeň nabotnění závisí na čase, po který daný gel botná. Je možné ho stanovit jako přírůstek hmotnosti vážením nebo měřením objemu pohlcené kapaliny ΔV . Měřením objemu lze sledovat kinetiku botnání až do případného dosažení rovnovážného stavu.

2.3.4 Vliv různých podmínek na průběh botnání

2.3.4.1 Vliv teploty

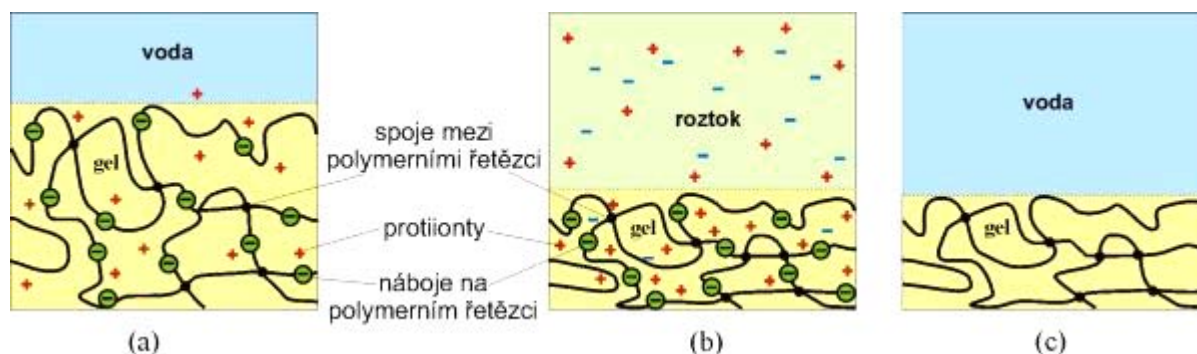
Rychlost botnání s rostoucí teplotou vždy vzrůstá. Děj může být jak exotermní tak endotermní. To, který proces bude probíhat, závisí na polaritě rozpouštědla i botnajícího polymeru. Při exotermním botnání se rovnovážný stupeň nabotnění s rostoucí teplotou snižuje, při endotermním pochodu se naopak zvyšuje.¹⁵

2.3.4.2 Vliv elektrolytů

Botnání gelů, které vznikly z roztoků vysokomolekulárních elektrolytů, je do značné míry ovlivňováno přítomností elektrolytů a hodnotou pH. Tyto gely botnají jak ve vodě, tak i v roztocích elektrolytů. Při tomto způsobu botnání se uplatňují membránové rovnováhy. Nabotnalý gel je v podstatě od vodné fáze (rozpouštědla) oddělen polopropustnou membránou. Tato polopropustná membrána je představována síťovitou strukturou polymeru. Roli vysokomolekulárního iontu zde hraje řetězec mezi dvěma spoji.

V čisté vodě jsou v síťovité struktuře botnajícího gelu přítomny malé ionty, které vznikly disociací postranních skupin řetězce (Obr. 15a). Z důvodu podmínky elektroneutality, může do vody přecházet velmi malé množství protiiontů. Velký rozdíl koncentrací protiiontů v gelu a ve vodě zvyšuje snahu molekul vody přecházet do gelu. Botnavost tohoto gelu je mnohem

vyšší než u gelu stejné struktury, který nedisociuje (Obr. 15c). Botnací tlak se zvyšuje o osmotický tlak odpovídající přítomnosti protiiontů v gelu.



Obr. 15 Botnání gelu vysokomolekulárního elektrolytu (a) v čisté vodě, botnací tlak se zvyšuje o osmotický tlak oddisociovaných protiiontů; (b) v roztoku nízkomolekulárního elektrolytu; (c) nedisociovaný gel stejné struktury v čisté vodě

Je-li ve vodné fázi přítomen nízkomolekulární elektrolyt, (Obr. 15b), uplatňují se membránové rovnováhy opačně. V rovnováze je koncentrace nízkomolekulárního elektrolytu v gelu menší, než jaká zůstává v okolním kapalném roztoku a celková hodnota botnacího tlaku se zmenšuje. Při velké koncentraci nízkomolekulárního elektrolytu klesne botnací tlak až na hodnotu odpovídající nedisociovanému gelu (Obr. 15c). Stejně je ovlivněna i afinita k botnání a rovnovážný stupeň nabotnění.

2.4 Rozpouštění polymerů

Rozpouštění polymerů je složitý proces, v průběhu kterého většina lineárních polymerů nejprve zbotnává. Při tomto procesu se mění objem daného polymeru (zvětšuje se) a jeho modul (zmenšuje se). U pórovitých polymerů dochází v první fázi k nasávání rozpouštědla, přičemž nedochází ke změně objemu polymeru. Teprve po zbotnání polymeru může dojít k samotnému rozpouštění těchto makromolekulárních látek.

Rozpouštění polymerů bývá většinou velmi pomalý proces. Jeho rychlost je ovlivněna působením mezimolekulových sil, jejichž vliv v průběhu procesu klesá. Polymery poté zaujímají více napřímené konformace. Tyto síly mohou být nakonec omezeny natolik, že makromolekula může difundovat do roztoku. Obecně pro rozpouštění polymerů platí, že rychlost reakce klesá s rostoucím polymerizačním stupněm.

Ovšem, ne každé botnání musí končit rozpouštěním. Někdy dochází k tomu, že při určitém stupni nabotnění je dosaženo rovnovážného stavu, při němž jsou v rovnováze roztok polymeru v rozpouštědle s roztokem rozpouštědla v polymeru (tzv. gelem). Změnou rozpouštědla, teploty či snížením polymeračního stupně, lze až na některé výjimky dosáhnout úplného rozpouštění.

Toho ovšem u zesíťených polymerů nikdy nedosáhneme. Je to dáno tím, že u těchto systémů nelze omezit vliv kovalentních mezimolekulových vazeb natolik, aby došlo k rozpuštění. Nedochází ke štěpení mezimolekulových vazeb vyskytujících se v dané struktuře. V takových případech daný systém pouze zbotná.

Konečný stupeň zbotnání závisí na vlastnostech sítě, interakčním parametru χ_1 , na hustotě síťovacích vazeb a na tlaku. Vnější tlak totiž může zabránit difúzi dalších molekul do zbotnalého polymeru, čímž se vnější tlak a botnací tlak způsobený elastickým chováním segmentů polymerní molekuly dostávají do rovnováhy. Zejména vysoce zbotnalé polymery jsou v tomto smyslu citlivé a k vyjádření části rozpouštědla (tzv. odbotnání) může stačit i vlastní tíha zbotnalého polymeru. Stupeň zbotnání polymeru je funkcí zesíťování polymeru, čehož se využívá k určení hustoty síťových vazeb.

Pro stupeň zbotnání, hustotu vazeb podílejících se na zesíťování a interakční parametr platí vztah uvedený v rovnici (10)

$$\rho = \frac{1}{V_1} \frac{\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2}{(\varphi_2^{1/3} - 2\varphi_2) / f} \quad (10)$$

kde ρ je hustota zesíťování (molární koncentrace molekul v síti vztažená na jednotku objemu) V_1 je potom molární objem rozpouštědla, φ_2 je objemový zlomek zesíťeného polymeru ve zbotnalé síti, χ_1 je interakční parametr a f je funkčnost uzlů (počet větví vycházejících z větvících bodů).

Jednou z největších překážek pro rozpouštění polymerů je přítomnost krystalické mřížky. Tyto polymery se rozpouštějí velmi obtížně a to jen v blízkosti T_i (teploty tání). K rozrušení krystalické mřížky a tudíž k rozpouštění dochází pouze při velmi silných interakcích mezi rozpouštědlem a polymerem.

2.4.1 Typy rozpouštědel

Z hlediska kvality mohou být rozlišena dvě základní rozpouštědla. Jednak je to rozpouštědlo dobré, které bývá vysoce kompatibilní s polymerem. V tomto typu rozpouštědla dochází k zřetelnému zvětšení klubka polymeru vzniklého z ohebné makromolekuly. K tomuto zvětšení dochází v důsledku vzájemného působení mezi makromolekulou a molekulou rozpouštědla. Zvětšení rozměrů klubka při srovnání s tzv. neporušenými rozměry klubka je úměrné úrovni vzájemného působení mezi rozpouštědlem a makromolekulou. Dále existují rozpouštědla špatná, která nejsou již tak kompatibilní s daným polymerem. V těchto rozpouštědlech už nejsou tak zřetelné interakce mezi molekulami rozpouštědla a makromolekulou polymeru a dochází k mnohem menší expanzi klubka.

2.4.2 Termodynamika rozpouštění polymerů

Rozpouštění polymerů se řídí termodynamickým zákonem vyjádřeným rovnicí pro Gibbsovu molární energii (11).

$$G = H - TS \quad (11)$$

Pokud dochází k rozpouštění polymeru za teploty T a je-li při míšení obou složek, které mají vytvořit daný roztok (polymer a rozpouštědlo) $\Delta G \leq 0$, pak je tento proces úspěšný. To nastává tehdy, je-li hodnota členu (TS) co největší

$$\Delta G = G_{(roztok)} - (n_A G_A^* + n_B G_B^*) \quad (12)$$

kde G_A^* , G_B^* , jsou Gibbsovy molární energie čistých složek A, B a n_A , n_B jsou látková množství složek A a B. Roztoky polymerů se velmi liší od ideálních roztoků. V rovnici

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (13)$$

má většina roztoků nepolárních polymerů $\Delta H_I > 0$, ale $\Delta S_I > -R \ln x_I$. Ideální roztoky mají hodnotu $\Delta H_I = 0$, a $\Delta S_I = -R \ln x_I$. Index I označuje rozpouštědlo a x_I je molární zlomek rozpouštědla. Pro dobrá rozpouštědla nacházíme velké odchylky od ideálního stavu a ΔG je záporného charakteru. Pro horší rozpouštědla se odchylky zmenšují. U některých rozpouštědel se za určité teploty dosáhne pseudoideálních nebo také tzv. theta (Θ) podmínek, při nichž $\Delta H_I = T\Delta S_I$. V takovém případě má polymerní klubko tzv. neporušené rozměry, charakterizované druhou mocninou průměru střední vzdálenosti konců. Velikost neporušeného klubka s takovými rozměry lze vypočítat statisticky. Mírou změny rozměrů klubka je expanzní koeficient α , který vyjadřuje poměr rozměru klubka v rozpouštědle k neporušenému rozměru klubka. Odchylky od ideálního chování zahrnuté do změny entalpie ΔH jsou způsobeny nutností překonat při směšování vzájemné přitahování mezi molekulami rozpouštědla a vzájemné působení mezi segmenty makromolekuly polymerů.³

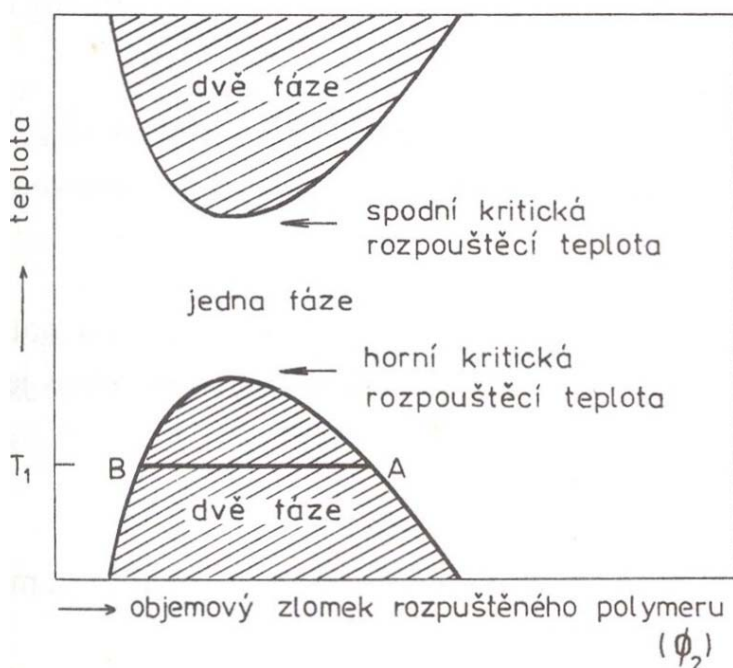
Při rozpouštění polymerů ve špatných rozpouštědlech může dojít k situaci, že se v daném systému vytváří dvě oddělené kapalně fáze. To nastává tehdy, dojde-li k překročení tzv. meze rozpustnosti polymeru. Teplota, při které k tomuto rozpadu dochází, se nazývá kritickou teplotou. Jsou rozeznávány dvě kritické teploty, spodní a horní.

Chování takového systému je znázorněno na obrázku (Obr. 16). Z něho je patrné, že při teplotě T_I koexistují v soustavě dvě fáze. Jejich složení je pak určeno body A a B. Při postupném zvyšování teploty dojde časem až k dosažení horní kritické teploty rozpouštění T_{kH} , při které vzniká pouze jediná fáze (roztok). V průběhu tohoto zvyšování dochází k postupné změně ve složení systému.

Dolní kritická teplota rozpouštění je pozorována pouze u některých systémů polymer – rozpouštědlo. Je to např. u těch systémů, kde vodíkové můstky mezi polymerem a rozpouštědlem zvyšují rozpustnost. Jelikož H-můstky nejsou teplotně stálé, při dalším zvyšování teploty jejich množství klesá, což způsobuje snížení rozpouštěcích schopností polymeru. Může dojít až k opětovnému rozdělení systému na dvě kapalně fáze. Dolní kritická teplota rozpouštění je též pozorována u některých méně polárních polymerů.

Při ochlazování roztoku, který má horní kritickou rozpouštěcí teplotu, budeme v těsné blízkosti této teploty i vizuálně pozorovat tzv. kritickou opalescenci (cloud point) vzniklou

rozptylem světla na maličkých oblastech s mírně odlišnou hustotou, jež se v roztoku tvoří na začátku vzájemného oddělování fází.



Obr. 16 Kvalitativní fázový diagram roztoku polymeru pro separaci fází při zahřívání nebo ochlazování

2.4.3 Flory–Hugginsův interakční parametr χ

Flory a Huggins odvodili v roce 1942 teorii rozpouštění polymerů na základě mřížkového modelu (Obr. 17). Z ní vyplývá, že změna entropie pro směšování ΔS je

$$\Delta S = -k(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2) \quad (14)$$

kde k je Boltzmanova konstanta, N_1 , N_2 je počet molů rozpouštědla a polymeru a φ_1 , φ_2 jsou objemové zlomky rozpouštědla a polymeru. Změna entalpie je dána vztahem

$$\Delta H = \chi_1 k T N_1 \varphi_2 \quad (15)$$

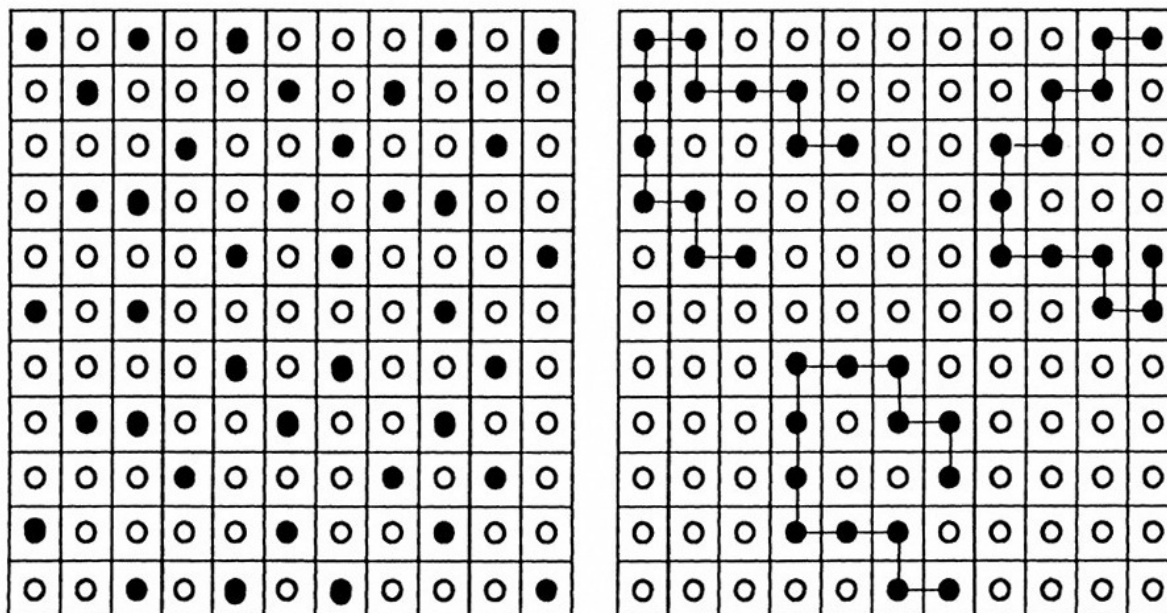
kde χ_1 charakterizuje velikost vzájemného působení molekul rozpouštědla a molekul polymeru.

Změna Gibbsovy molární energie při rozpouštění polymerů je pak vyjádřena Flory-Hugginsovou rovnicí

$$\Delta G = kT(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2 + \chi_1 N_1 \varphi_2) \quad (16)$$

Interakční parametr χ_1 je bezrozměrný a jeho hodnota charakterizuje rozpouštěcí účinek rozpouštědla pro daný polymer. Špatná rozpouštědla mají hodnoty interakčního parametru okolo 0,5 a více. Lepší rozpouštědla mají interakční parametry menší. Interakční parametr závisí na teplotě. Hodnota interakčního parametru má např. blízký vztah k druhému

virialnímu koeficientu A_2 vypočítanému z koligativních vlastností, nebo ji lze získat měřením rozptylu světla roztoků polymerů.



Obr. 17 Dvourozměrné znázornění polymerní molekuly v mřížce molekul rozpouštědla (o)

2.5 Sít'ování polymerů

Pod tímto pojmem se rozumí vzájemné spojování polymerních řetězců za vzniku prostorové sítě. Vzhledem k ohromné délce makromolekulárních řetězců stačí přidavek zcela malého množství síťovacího činidla, aby molekulová hmotnost polymeru vzrostla nekonečně.

Zesít'ováním ztrácejí polymery rozpustnost (v rozpouštědlech pouze botnají), tavitelnost a termoplasticitu a naopak získávají tvarovou stálost za zvýšených teplot a někdy i vyšší odolnost vůči chemikáliím. Čím hustěji je polymer zesít'ován, tím obtížněji do něj vnikají nízkomolekulární látky, tím více klesá jeho botnavost a navlhavost. Ke vzniku prostorové sítě polymeru může dojít různými způsoby:

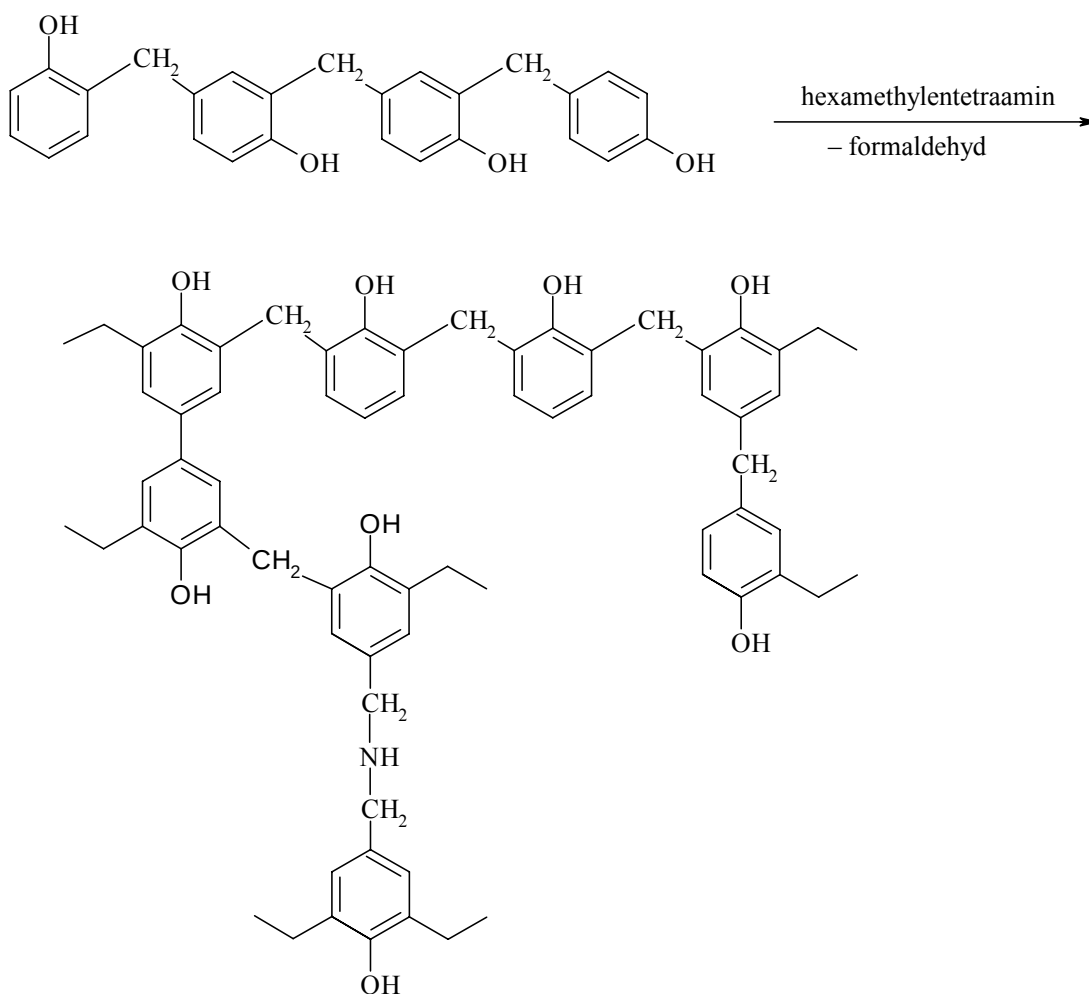
- ♦ Polykondenzací či polyadací tří a více funkčních monomerů
- ♦ Radikálovou kopolymerizací monomerů, z nichž alespoň jeden je dvou- nebo více-funkční
- ♦ Zabudováním příčných vazeb mezi lineární makromolekulární řetězce
- ♦ Elektronovým paprskem či γ -zářením

2.5.1 Polykondenzace a polyadice troj- a více-funkčních monomerů

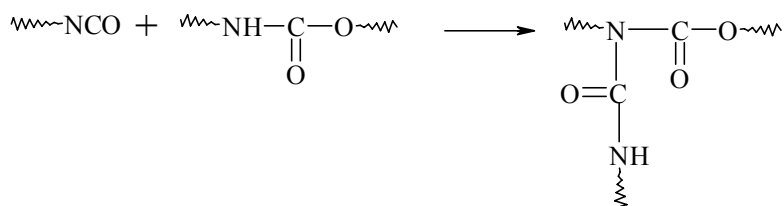
Při polykondenzaci (Obr. 18) troj- nebo více-funkčních monomerů, případně polykondenzaci dvoj-funkčních monomerů v přítomnosti více-funkčních vznikají zesít'ované

polymery. Jejich vzniku logicky předchází větvení rostoucích polymerních řetězců. Při určité konverzi funkčních skupin, závislé na koncentraci troj- či více-funkčního monomeru, se rozvětvené řetězce vzájemně spojí a vznikne zesíťovaná struktura – gel. Konverze, při níž dochází k tomuto spojování, se označuje jako bod gelace.

U polyadice (Obr. 19) dochází při reakci funkčních skupin zúčastněných monomerů k charakteristickému přesunu atomu vodíku z funkční skupiny jednoho typu na heteroatom funkční skupiny druhého typu. Vzniká tak nový typ chemické vazby, ovšem elementární složení reakčního produktu je shodné se složením výchozí směsi monomerů. Polyadiční reakce jsou uváděny jako speciální případ polykondenzací.



Obr. 18 Vznik zesíťované struktury polykondenzací

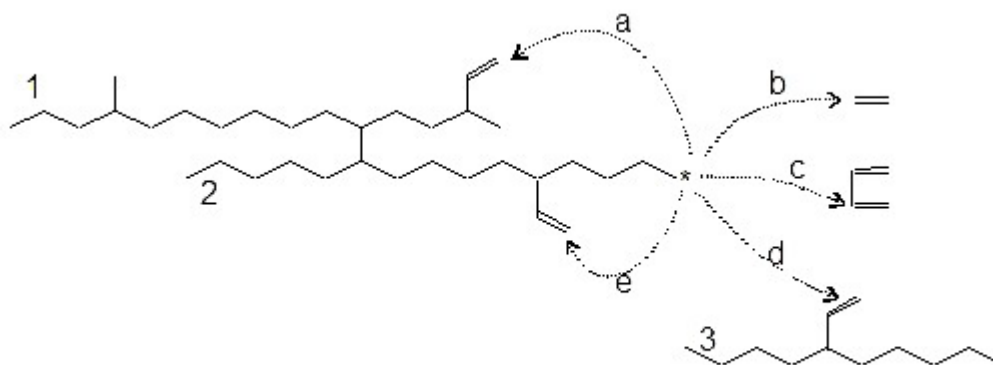


Obr. 19 Sítování polyuretanu polyadičním mechanismem

2.5.2 Kopolymerizace monomerů, z nichž alespoň jeden je více než dvou-funkční

Vneseme-li aktivní centra do prostředí, v němž se nalézají dva nebo více druhů monomerů schopných vázat se na tato centra, zabudovávají se monomery do rostoucích řetězců a vzniká kopolymer nebo směs různých homopolymerů. Prvý z těchto procesů se nazývá kopolymerizací.¹⁶ Vlastnosti polymerů a kopolymerů jsou předurčeny druhem monomerů, z nichž jsou sestaveny, a způsobem vazby jednotlivých monomerů tvořících makromolekulu.¹⁷ Kopolymery se připravují různými chemickými reakcemi. Mohou vznikat jak iontovým tak radikálovým mechanismem.

Na následujícím obrázku (Obr. 20) je možné vidět různé možnosti sítování tímto typem mechanismu.



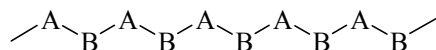
Obr. 20 Schéma intra a inter-molekulárního sítování¹⁸

- ♦ Písmena *a* a *e* nám znázorňují reakci aktivního konce polymerního řetězce s násobnou vazbou v rámci jedné molekuly. V případě *e* jde o zacyklení v rámci jednoho řetězce, kdežto v případě *a* jde pouze o zacyklení v rámci jedné molekuly, kdy funkční skupina je součástí jiného řetězce než aktivní konec. V obou těchto případech jde o tzv. intramolekulární sítování.
- ♦ V případě písmen *b*, *c* jde o polymerizační reakci, v průběhu které dochází k prodlužování polymerizujícího řetězce makromolekuly. V případě *b* se jedná o lineární prodloužení, kdežto v případě *c* dochází k větvení rostoucího řetězce.

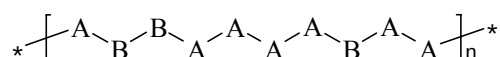
- ♦ V příkladu *d* jde o tzv. intermolekulární síťování. Zde aktivní konec reaguje s funkční skupinou jiného polymerního řetězce, přičemž dojde k zesíťování daného systému.

Dle uspořádání konstitučních jednotek dělíme kopolymery do několika skupin:¹⁹

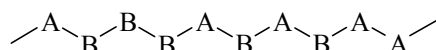
- ♦ Alternující kopolymer – jednotky A a B se u tohoto typu kopolymeru pravidelně střídají



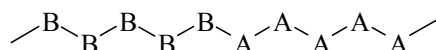
- ♦ Periodický kopolymer – jednotky A a B tohoto kopolymeru jsou uspořádány do pravidelně se opakujících celků



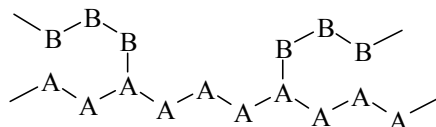
- ♦ Náhodně uspořádaný kopolymer – uspořádání jednotek A a B u tohoto kopolymeru je zcela náhodné



- ♦ Statistický kopolymer – uspořádání jednotek A a B tohoto kopolymeru se řídí určitými statistickými pravidly
- ♦ Blokový kopolymer – kopolymer sestávající z dvou či více bloků homopolymerního charakteru, spojených kovalentními vazbami



- ♦ Roubovaný kopolymer – je to příklad rozvětveného kopolymeru, kdy hlavní řetězec je tvořen monomerními jednotkami určitého typu (A) a k tomuto řetězci je kovalentní vazbou připojen boční řetězec sestávající z jiného typu monomerních jednotek (B)



2.5.2.1 Mayo-Lewisova rovnice

Mayo-Lewisova rovnice nebo-li rovnice kopolymerizace vyjadřuje distribuci monomerů v daném kopolymeru.²⁰ Pro jednoduchost bereme v úvahu směs dvou kopolymerů M_1 a M_2 . V tomto případě může dojít ke čtyřem růstovým reakcím,



kde M_1^* a M_2^* jsou aktivní centra reagujícího řetězce a k_{11} , k_{12} , k_{21} a k_{22} jsou rychlostní konstanty jednotlivých růstových reakcí. Podíly rychlostních konstant nazýváme kopolymerizačními parametry a značíme je r_1 a r_2 (21), (22). Prostřednictvím těchto podílů je možné charakterizovat pravděpodobnost vzniku různých kopolymerů.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (21)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (22)$$

Za těchto předpokladů je potom kopolymerizační rovnice definována jako

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])}, \quad (23)$$

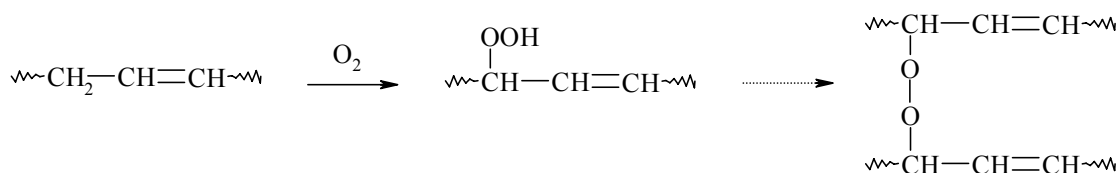
kde hranaté závorky ve vztahu nám udávají koncentraci jednotlivých komponent. Rovnice nám vyjadřuje okamžité složení kopolymerární směsi v průběhu polymerizace.²¹

2.5.3 Zabudování příčných vazeb mezi lineární makromolekulární řetězce

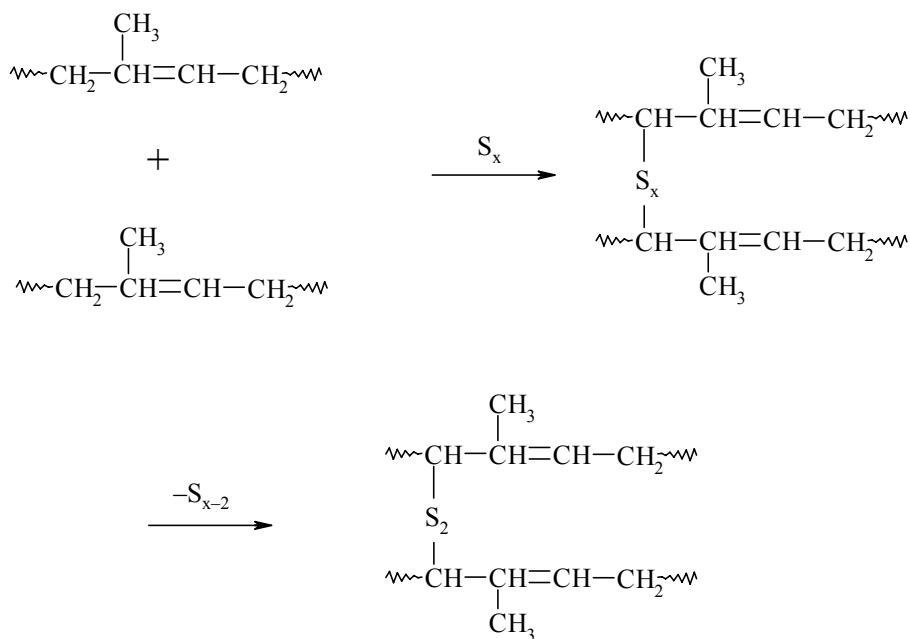
Termínem zabudovávání příčných vazeb mezi lineární makromolekulární řetězce rozumíme vytváření můstků mezi těmito řetězci, v důsledku kterých dochází k zesíťování daného systému. Tyto můstky mohou být různého charakteru. Mezi nejvýznamnější ovšem patří disulfidické můstky vznikající v průběhu procesu zvaného vulkanizace a kyslíkové můstky vznikající v důsledku síťování kyslíkem.

Vulkanizace spočívá v reakci nenasyčených řetězců polydienových kaučuků se sírou za tepla, přičemž mezi těmito řetězci vznikají sírné můstky (Obr. 22). Tato reakce bývá ovšem velmi málo účinná, pouze asi každý padesátý atom síry vnesený do polymeru způsobuje zesíťování. Vulkanizace bývá často uskutečňována v přítomnosti aktivátoru (př. ZnO) a urychlovače (př. tetrametylthiuram disulfid (TMTD)).²²

Síťování kyslíkem probíhá přes stupeň hydroperoxidu, který se rozpadá na radikály a sérií následných reakcí umožňuje zesíťování.



Obr. 21 Schéma síťování prostřednictvím kyslíku



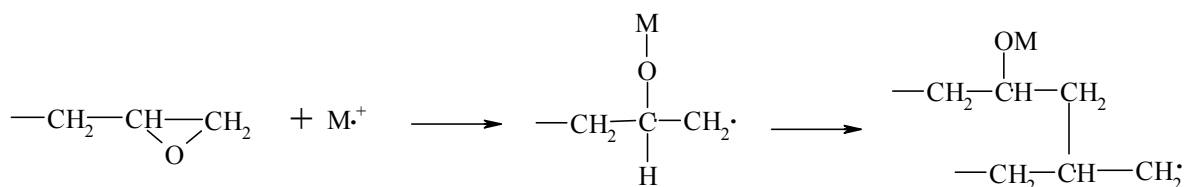
Obr. 22 Reakce nenasycených řetězců se sírou za vzniku disulfidického můstku

2.5.4 Elektronovým paprskem či γ -zářením

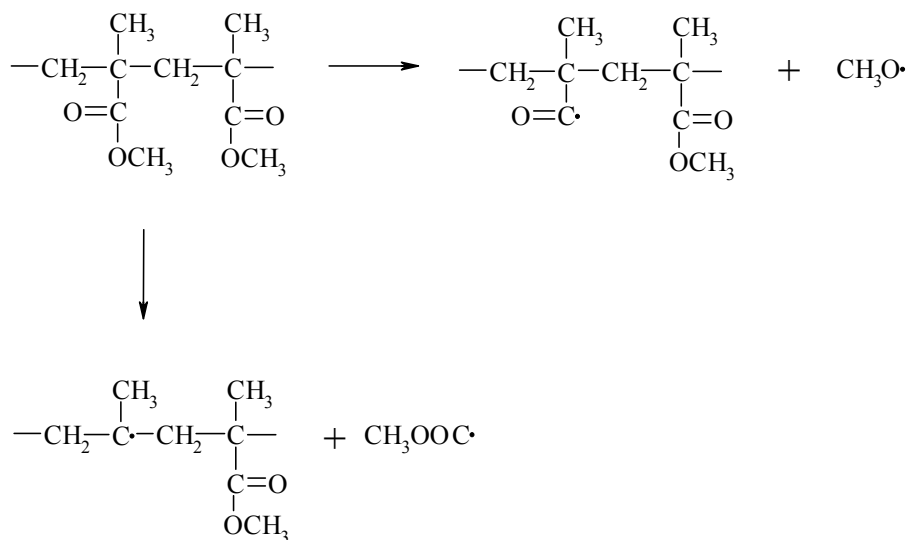
Důsledkem ozáření polymeru mohou nastat dva procesy:

- ♦ Degradace polymeru
- ♦ Síťování polymeru

Zda se daný polymer bude chovat jako negativní či pozitivní elektronový rezist, závisí na tom, který z procesů je pro daný polymer dominantní. Obecně platí, že u negativních elektronových rezistů převládají síťovací procesy, kdežto u pozitivních degradační. Nejtypičtějším negativním elektronovým rezistem je polymer obsahující ve své struktuře epoxy skupinu (Obr. 23). Nejpoužívanějším pozitivním elektronovým rezistem je poly (metyl metakrylát) a jeho deriváty.



Obr. 23 Síťování iniciované radikálovým iontem u negativního elektronového rezistu



Obr. 24 Degradace u pozitivního elektronového rezistu

Vinylové polymery, kde na každý uhlík hlavního řetězce se váže alespoň jeden vodík, má tendenci spíše k síťovacím reakcím. Naopak ve vinylovém polymeru, obsahujícím pouze kvartérní uhlíky, převládá degradační proces.

2.6 Negativní fotorezisty

Při ozáření negativního fotorezistu dochází k tomu, že místa, která byla vystavena záření, se stávají v důsledku zesíťování nerozpustná, a místa, která nepodlehla tomuto záření, jsou daným rozpouštědlem odstraňována z povrchu rezistu. U pozitivních fotorezistů je tomu přesně naopak. Ozářená místa se v důsledku tohoto záření stávají více rozpustná, a tudíž jsou z povrchu rezistu odstraněny (Obr. 25).

Tato práce se zabývá vlastnostmi negativních fotorezistů, proto zde budou dále zmiňovány jen vlastnosti tohoto typu rezistu. Obecně síťovací reakce probíhající v negativních fotorezistech mohou být členěny dle různých kritérií:

Podle typu iniciace

- ◆ Síťovací reakce iniciované excitovanou molekulou
- ◆ Síťovací reakce iniciované částicí v základním stavu

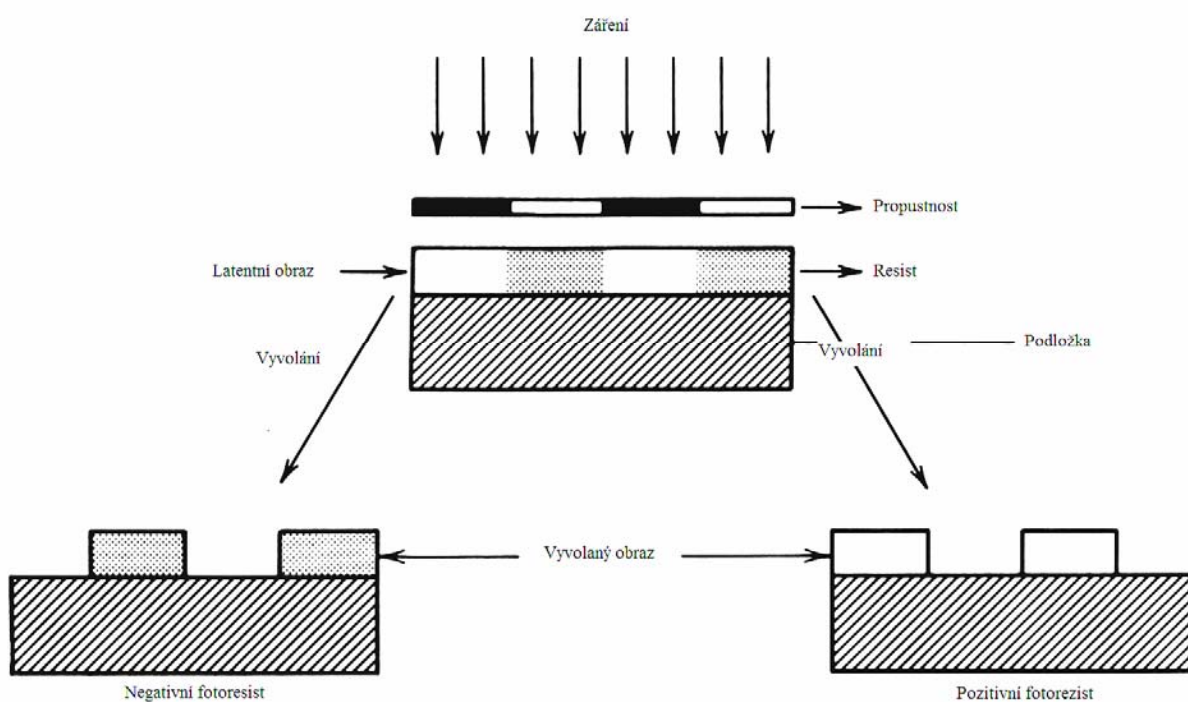
Podle mechanismu²³

Exponované části negativních fotorezistů účinkem záření snižují svoji rozpustnost různými mechanismy:

- ♦ Polymerizací
- ♦ Síťováním
- ♦ Změnou polarity (vznikem polárnějších či méně polárnějších skupin)

Fotoreaktivní skupina může být:²³

- ♦ Rozptýlena v polymerní matrici
- ♦ Částí hlavního řetězce
- ♦ Částí bočního řetězce



Obr. 25 *Princip negativního a pozitivního fotorezistu⁸*

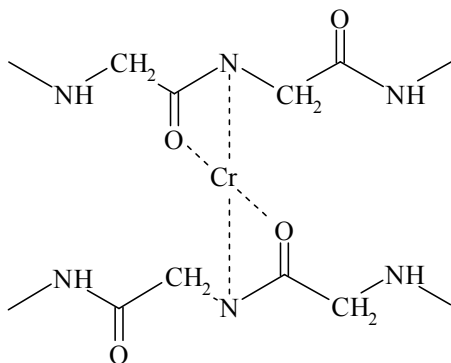
2.6.1 Typické příklady negativních fotorezistů

2.6.1.1 Dichromanové koloidy

Mechanismus síťování u těchto fotorezistů začíná fotoredukci chrómu z Cr (VI) na Cr (III).



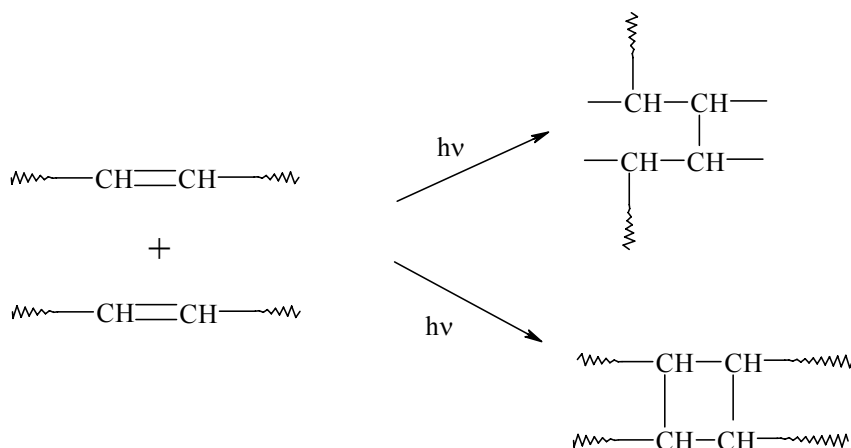
Protože ionty Cr^{3+} jsou silným koordinačním centrem, předpokládá se, že k síťování želatiny dochází koordinačními vazbami Cr^{3+} s amidickými skupinami želatiny a karbonylovými skupinami polyvinylalkoholu, polyvinylacetátu, polyvinylpyrolidonu atd.



Obr. 26 Schéma zesítěného dichromanového fotorezistu

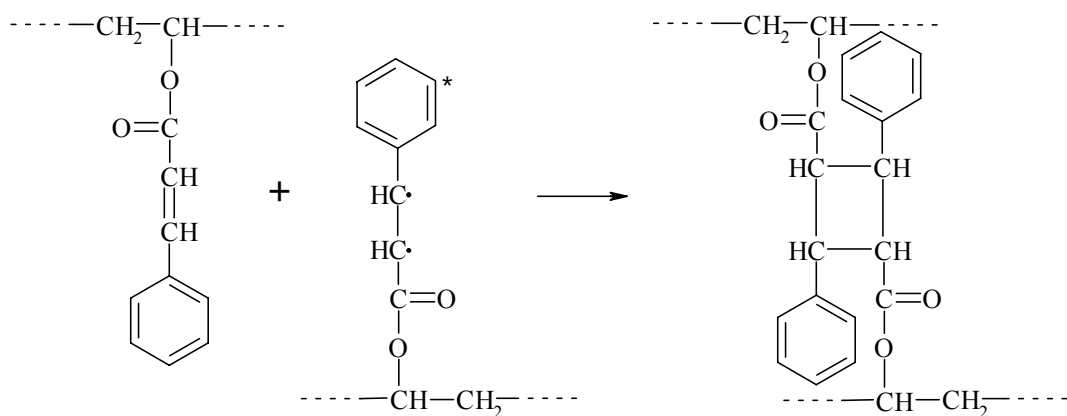
2.6.1.2 Polymery se světlocitlivými skupinami s nenasycenými vazbami

Síťování v tomto případě probíhá fotocykloadičním mechanismem. Reakce se uskutečňuje mezi excitovanou částicí prvního řetězce a částicí v základním stavu druhého řetězce.



Obr. 27 Mechanismus síťování fotorezistů se světlocitlivými skupinami s nenasycenými vazbami

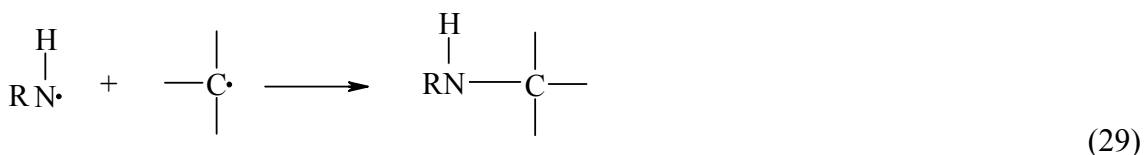
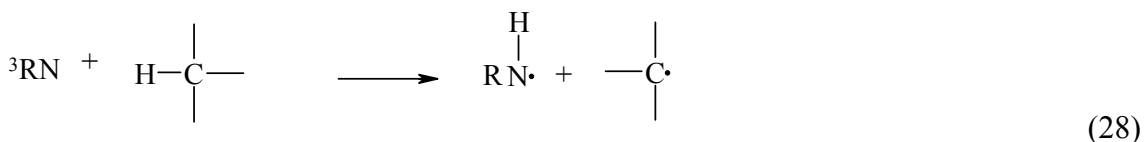
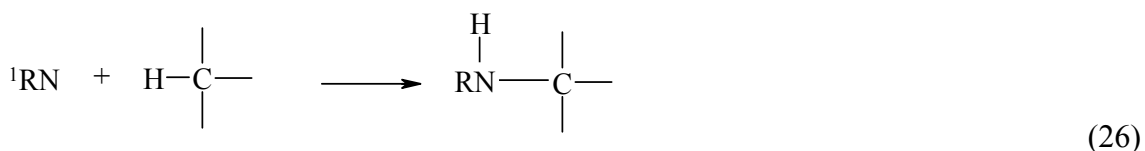
Nejtypičtějším příkladem tohoto typu fotorezistu jsou tzv. cinamáty, což jsou deriváty kyseliny skořicové

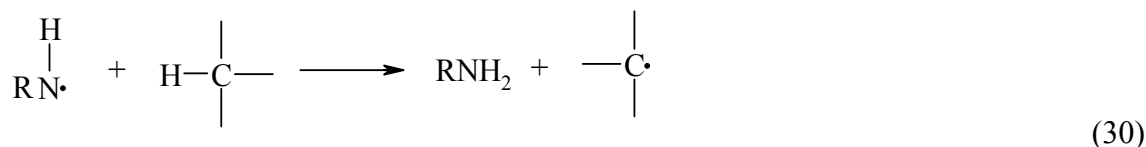


Obr. 28 *Reakce dvou řetězců poly(vinyl cinamátu), jednoho v základním a druhého v excitovaném stavu*

2.6.1.3 Fotorezisty na bázi organických azidů

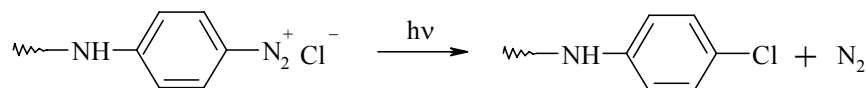
V prvním kroku reakce dochází k ozáření nitrenu, v důsledku čehož přechází tato sloučenina ze svého základního, tripletového, stavu do singletového, přičemž dochází k uvolnění dusíku. V dalším kroku se tento singletový nitren začlení mezi CH skupinu polymerního řetězce a vzniká tak sekundární amin. Častěji než k tomuto kroku dochází ovšem k přechodu excitovaného (singletového) nitrenu do základního (tripletového) stavu. Poté se tripletový nitren opět váže na skupinu CH polymerního řetězce a způsobuje vytvoření dvou radikálů (amino radikál a uhlíkový radikál). Při správné orientaci spinů tyto radikály spolu mohou reagovat za vytvoření opět sekundárního radikálu. Ovšem amino radikál mnohem ochotněji reaguje s CH skupinou některého dalšího polymerního řetězce za vzniku nového uhlíkového radikálu a primárního aminu.





2.6.1.4 Diazopryskyřice

Diazopryskyřice jsou dnes nejrozšířenějším typem negativních světlocitlivých vrstev pro polygrafii. Při ozařování diazoniového iontu se uvolňuje dusík. Výsledný karbkationt reaguje substitučně s chloridovým iontem.



Obr. 29 Substituce karbkationtu chloridovým iontem

U negativních fotorezistů dochází v důsledku ozáření ke spojování polymerních řetězců do větších celků – sítí. V prvním stádiu tohoto síťování vzrůstá molekulová hmotnost rozvětvených polymerů a roste také polydisperzita. V bodu gelace se v systému poprvé objevuje „nekonečná“ struktura gelu. Číselná molekulová hmotnost systému je v bodu gelace konečná. Za bodem gelace roste v dalším průběhu síťování podíl nekonečné struktury (gelu) tím, že se k němu připojují konečné molekuly z rozpustného podílu systému (solu).²⁴

2.6.2 Zpracování fotorezistů

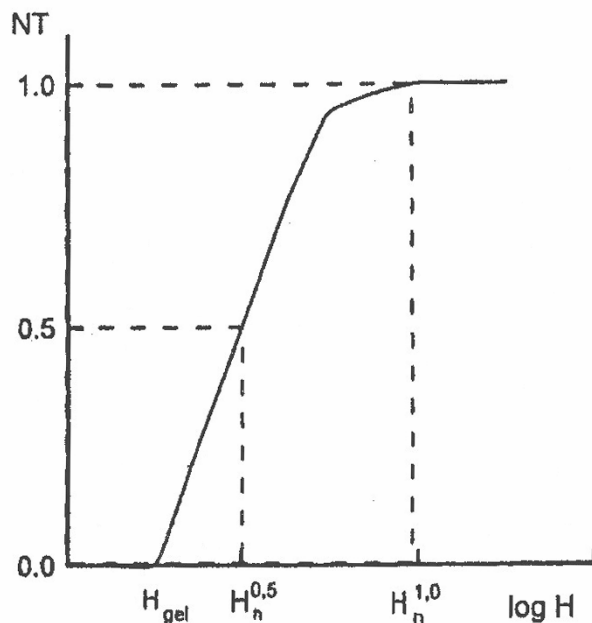
Termínem zpracování fotorezistů rozumíme sled operací, které vedou od počáteční přípravy nanášecích vzorků až ke konečnému vyvolání. Zpracování zahrnuje:

- ♦ Přípravu ovrstvovacích roztoků
- ♦ Ovrstvení nosného média filmem
- ♦ Sušení filmu horkým vzduchem
- ♦ Naexponování fotorezistu (velmi důležité je množství expoziční dávky)
- ♦ Vyvolání a obarvení
- ♦ Sušení vyvolaného fotorezistu

Vyvolání u negativních fotorezistů nespočívá pouze v odstranění nenaexponovaných míst z povrchu rezistu, ale také odstranění polymerních řetězců, které se nestačily připojit k polymerní síti, z exponovaných míst. Z tohoto důvodu je nutné, aby polymer v daném rozpouštědle botnal.

2.6.3 Stanovení citlivosti fotorezistů

Citlivost negativních fotorezistů je definována jako expoziční dávka, po které se po vyvolání zachová 50 % tloušťky původní vrstvy ($H_n^{0,5}$). Kontrast fotorezistu udává směrnice závislosti $NT = f(\log H)$, kde NT je normovaná tloušťka fotorezistu.



Obr. 30 Charakteristická křivka citlivosti pro negativní fotorezisty

Pro samotné zjištění citlivosti je nutné znát osvit fotorezistu, který je definovaný jako

$$H_i = E_i \cdot t, \quad (31)$$

kde E_i je intenzita ozáření na povrchu fotorezistu a t je čas, po který je daný fotorezist ozařován. V případě práce s velmi tenkými vrstvami filmů může být NT nahrazena normalizovanou hodnotou optické hustoty D_n , (to je optická hustota daného místa fotorezistu, která je zjistitelná z denzitometrického měření, podělená hodnotou optické hustoty úplně zesíťovaného místa).

Dalším krokem při stanovení citlivosti je proměření optické hustoty jednotlivých ozářených polí fotorezistu pomocí denzitometru. Poté je vynesena závislost $D_n = f(\log H)$. Citlivost se potom spočítá dle rovnice (32).

$$S = \frac{1}{H_n^{0,5}} \quad (32)$$

2.7 Fázové chování polymerů

Typické pevné polymery jsou buď amorfni sklovité, amorfni kaučukovité, anebo semikrystalické s amorfni podílem v kaučukovitém nebo skelném stavu. Jediným „normálním“ fázovým stavem polymeru je kapalný stav, který jeví určité speciální vlastnosti, jako je viskoelastická, na rozdíl od nízkomolekulárních látek. Skelný stav se liší od podchlazené kapaliny krátkodobou až dlouhodobou tuhostí a kaučukovitý stav má vlastnosti kapaliny, až na tekutost.

2.7.1 Skelný přechod

Většina kapalin ztuhne na sklo, pokud je ochlazena pod teplotu krystalizace rychleji, než se stačí vytvořit krystalizační zárodky. Ve skelném stavu ztrácí látka schopnost trvalé deformace, chová se jako křehká tuhá látka. Příčinou vzniku skla je vysoká viskozita taveniny při krystalizační teplotě.²⁵

Existuje tedy teplota, nebo úzké rozmezí teplot, pod níž je amorfni polymer sklovitý, nad ní má vlastnosti kaučukovité (Obr. 31). Tato teplota se nazývá teplotou skelného přechodu T_g a je jednou z nejdůležitějších charakteristik polymeru.

Zesklennění není fázovým přechodem, neboť polymer má stejnou strukturu nad i pod teplotou T_g . Mezi kaučukovitým a sklovitým stavem je pouze ten rozdíl, že se při ochlazení rychle prodlužuje relaxační doba charakteristická pro kaučukovitý stav a během pozorování se neustaví rovnováha. Ve sklovitém stavu jsou tedy zafixované nerovnovážné konformace řetězců.

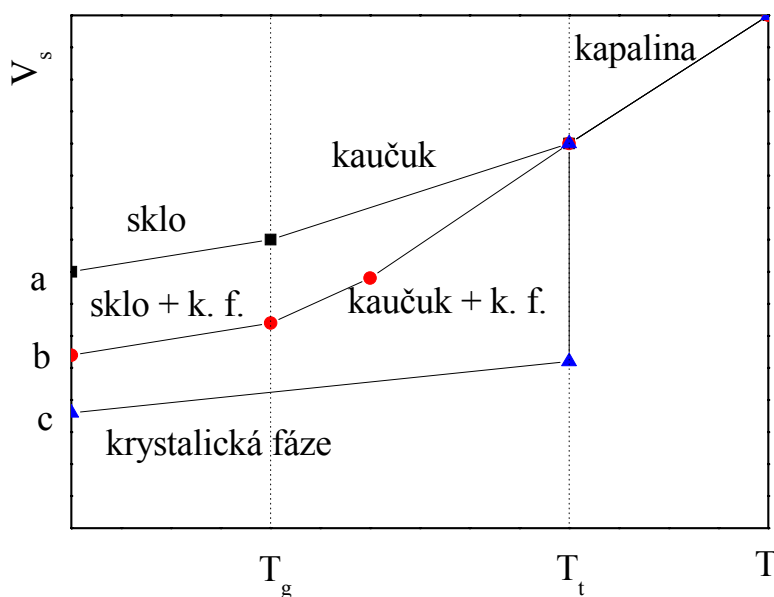
Na rozdíl od bodu tuhnutí, při kterém stupňovitý skok vykazují objem a entalpie (jsou to první parciální derivace Gibbsovy energie), se u skelného přechodu mění skokem koeficient objemové roztažnosti α a tepelná kapacita C_p (druhé parciální derivace Gibbsovy energie).

Skelný přechod není přechodem rovnovážným, což se projevuje tím, že teplota skelného přechodu závisí na rychlosti ochlazování a teplota odsklennění závisí na podmínkách vzniku skla.

Všechny tři křivky na Obr. 31 nám znázorňují přechod systému z pevné fáze do kapalné. V případě křivky *a* jde o zcela amorfni materiál, ve kterém se jednotlivé řetězce polymerního systému uvolňují postupně, což se projevuje přechodem látky ze sklovitého do tzv. kaučukovitého stavu. Z tohoto stavu látka pozvolna přechází do kapalného stavu. Na kapalinu se mění při teplotě T_i .

V reálných systémech se ovšem vedle sebe nachází jak krystalická tak amorfni fáze. Proces v tomto případě opět půjde přes kaučukovitý stav ovšem s určitým podílem krystalické fáze. (Obr. 31, křivka *b*).

Ve třetím případě (Obr. 31, křivka *c*) jde o zcela krystalickou látku, která při zahřátí na svou T_t přechází náraz do kapalného stavu.



Obr. 31 Stavový diagram $V_s = f(T)$, (V_s – specifický objem polymeru)

Chování polymeru v závislosti na teplotě je možné vysvětlit na základě tepelného pohybu makromolekulárních řetězců nebo jejich segmentů. V amorfním polymeru se může realizovat tepelný pohyb na čtyřech úrovních:

- ◆ Translační pohyb celých makromolekul, který umožňuje tok materiálu
- ◆ Pohyb segmentů makromolekul, který dovoluje ohyb a rozbalování jejich částí a způsobuje elasticitu materiálu
- ◆ Pohyb několika málo atomů v hlavním řetězci makromolekuly nebo postranních skupin hlavního řetězce
- ◆ Rovnovážné vibrace atomů

Pod teplotou T_g je „zmrzlý“ jak translační pohyb makromolekul, tak i pohyb jejich segmentů. V amorfním polymeru ve sklovitém stavu obsazují atomy segmentů makromolekul určitý prostor, tzv. vyloučený objem. Mezi nimi a atomy sousedních segmentů je určitý neobsazený prostor. V něm atomy vibrují kolem rovnovážných poloh. Těmito vibracemi je vymezen tzv. volný objem. Se stoupající teplotou volný objem vzrůstá. Při zahřívání polymeru ve sklovitém stavu je T_g dosaženo při teplotě, při níž volný objem již dostačuje na pohyb segmentů makromolekul.

2.7.2 Vliv chemické struktury a fyzikálních podmínek na T_g

2.7.2.1 Vliv tuhosti řetězce

Při teplotě skelného přechodu dosáhne kinetická energie molekuly hodnoty dostatečné k překonání rotačních energetických zábran sousedících atomů podél řetězce, takže se uvolní

další konformační stupně volnosti. Tuhost molekuly významně ovlivňuje teplotu skelného přechodu T_g . Platí, že čím větší tuhost makromolekuly, tím vyšší je teplota T_g . Tuhost molekuly se zvyšuje navázáním bočních řetězců na hlavní řetězec makromolekuly.

Teplota skelného přechodu je ovlivněna tuhostí řetězce pouze u čistých, nezesíťovaných polymerů. Pro zesíťené polymery platí, že T_g je ovlivněna převážně hustotou zesíťování a chemickou strukturou síťovacího činidla.

2.7.2.2 Vliv „vnitřního zřed'ovadla“

Jsou-li substituenty hlavního řetězce ohebné, mohou naopak snížit T_g nesubstituovaného polymeru. Bylo také zjištěno, že s délkou postranního řetězce klesá T_g . Tyto dlouhé ohebné substituenty jsou v tomto případě chápány jako tzv. „vnitřní zřed'ovadla.“

2.7.2.3 Vliv mezimolekulárních sil

Vyšší mezimolekulární interakční energie vede k vyšší T_g . Polymery s vyššími hodnotami parametru rozpustnosti mají tudíž zpravidla vyšší T_g .

2.7.2.4 Vliv molární hmotnosti

Pohyblivost koncových segmentů makromolekuly je vyšší než pohyblivost vnitřních segmentů (segment vázán ze dvou stran). Dle teorie korespondujících stavů je při dané teplotě menší molekula expandována více než molekula větší, a má tedy větší volný objem. Proto systém s větší koncentrací volných segmentů bude vykazovat nižší T_g . Závislost T_g na molekulové hmotnosti M nám vyjadřuje rovnice

$$T_g = T_g(\infty) - \frac{K}{M}, \quad (33)$$

kde $T_g(\infty)$ představuje teplotu skelného přechodu o nekonečné molární hmotnosti. K je experimentálně zjišťovaná konstanta a M je molekulová hmotnost daného polymeru.

2.7.2.5 Vliv nízkomolekulárních látek

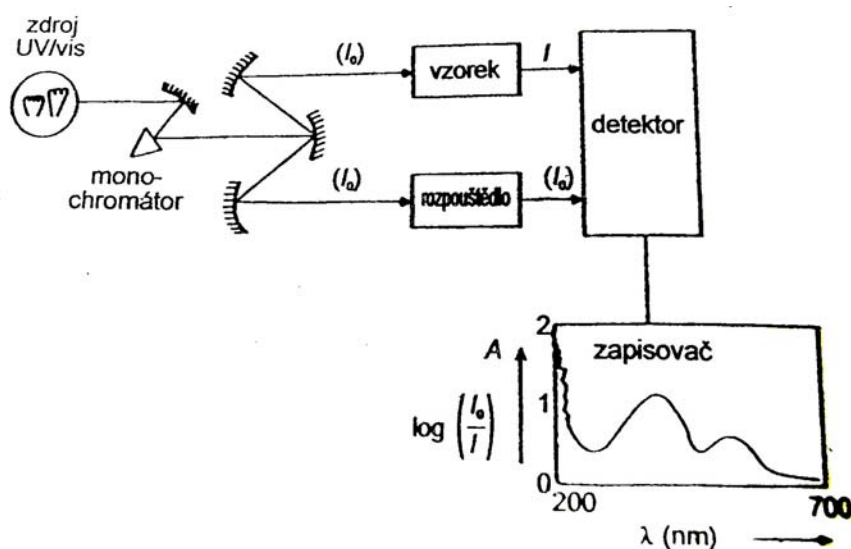
Teplotu skelného přechodu polymeru výrazně snižuje přítomnost vhodných nízkomolekulárních látek – změkčovadel a rozpouštědel. Malé molekuly změkčovadla mohou pronikat mezi makromolekuly a způsobí tím jejich vzájemné oddálení, případně s nimi vytvoří sekundární vazby (nevazebné interakce), a tak redukuje interakce mezi makromolekulami.

2.8 Analytické metody

2.8.1 Ultrafialová a viditelná spektroskopie (UV-VIS)

Spektra ve viditelné a ultrafialové oblasti jsou dána přechodem elektronů mezi různými elektronovými stavy molekul. Přijme-li tedy molekula energii, která odpovídá rozdílu mezi jejím základním a excitovaným stavem, projeví se tato skutečnost přechodem elektronu z některého obsazeného orbitalu v základním stavu na některý neobsazený orbital. Tato energie může být dodána formou elektromagnetického záření o frekvenci ν ($E = h\nu$). Pravděpodobnost přechodu elektronu z vazebného orbitalu nebo volného elektronového páru do nevazebného nebo antivazebného orbitalu je dána tzv. přechodovým momentem.²⁶

Princip měření je velmi podobný klasické IR spektroskopii. Zdrojem světla bývají zpravidla dvě různé lampy. První (deuteriová) výbojka emituje záření v rozsahu 200–330 nm a druhá produkuje bílé viditelné světlo v rozsahu 330–700 nm. Světelný paprsek prochází vhodným monochromátorem a posléze je rozdělen na referenční a měřicí (Obr. 32). Intenzita obou paprsků je porovnávána v detektoru a zápis její změny oproti plynule se měnící vlnové délce představuje klasický záznam UV-VIS spektra.



Obr. 32 Schéma UV-VIS přístroje

2.8.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

DSC (Differential Scanning Calorimetry) je metoda pro zjišťování T_g pomocí měření izobarické tepelné kapacity na teplotě. V praxi máme dva typy přístrojů pro měření T_g :

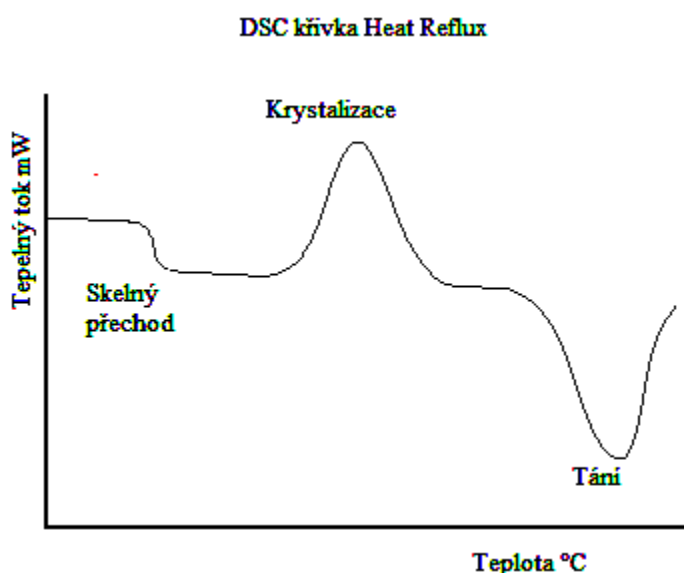
- ◆ Power Compensated
- ◆ Heat Reflux

2.8.2.1 Power Compensated (pravý DSC)

Měřicí část přístroje sestává ze dvou měřících elementů (pro vzorek a standard), opatřených samostatnými topnými tělisky a teploměry. Jeden elektronický zesilovač řídí lineární vzestup teploty zvolenou rychlostí, přičemž druhý mikrovoltový zesilovač dodává rozdílový příkon potřebný na udržení nulového teplotního rozdílu mezi oběma elementy. Měřicí signál, úměrný tomuto příkonu, je přímo úměrný rozdílu tepelné kapacity vzorku a standardu. Tyto přístroje jsou dražší, ale zato vykazují větší citlivost. Na termogramu je možné pozorovat endotermní reakci v podobě kladného píku a exotermní jako záporný pík.

2.8.2.2 Heat Reflux

Tento typ zařízení měří teplotní rozdíl mezi oběma pánvičkami přičemž příkon je neměnný. U termogramů pořízených tímto typem přístrojů můžeme naopak pozorovat endotermní reakci v podobě záporného píku a exotermní reakci jako pík kladný.



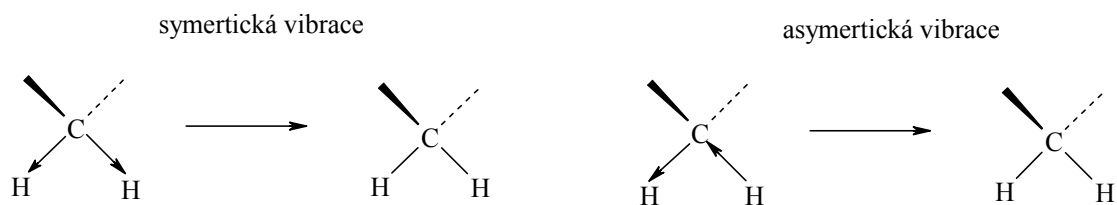
Obr. 33 Schematické znázornění DSC křivky pro Heat Reflux²⁷

2.8.3 Infračervená spektroskopie (IR)

Infračervená spektroskopie je metodou zkoumání vibračních stavů molekul. Vzhledem k tomu, že vibrační hladiny molekul jsou kvantovány, není spektrum spojité, ale skládá se ze souboru diskrétních pásů.

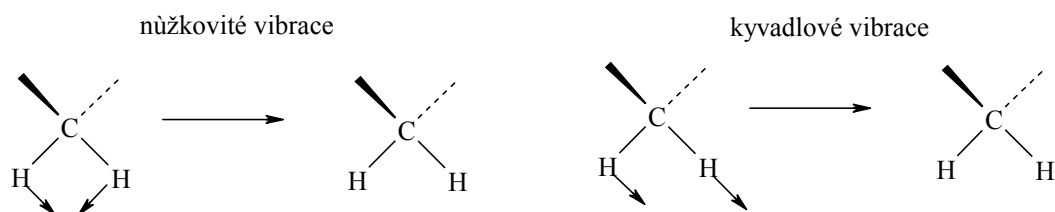
Infračervené spektrum vděčí za svůj vznik interakci oscilujícího elektrického vektoru infračerveného paprsku s vibračně oscilujícím dipólovým momentem. Infračervené vibrace lze klasifikovat z hlediska typu pohybů, které molekula vykonává.

Pokud molekula vykonává pohyb pouze ve směru vazby, pak hovoříme o vibracích valenčních (Obr. 34). Tyto vibrace je pak dále ještě možné dělit na vibrace symetrické a asymetrické.

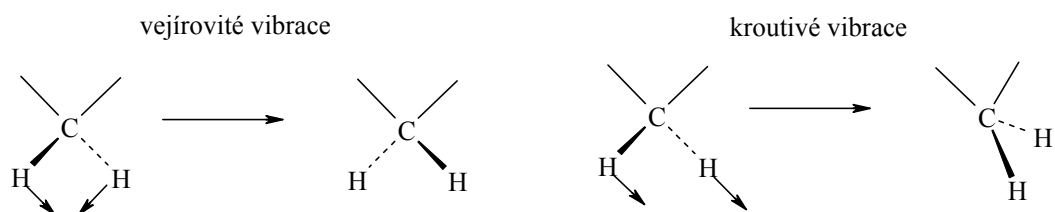


Obr. 34 Schematické znázornění valenčních vibrací molekuly

Může ovšem také docházet k tzv. vibračním deformačním, ve kterých se uplatňuje pohyb molekuly kolmý na směr vazby. Tento pohyb je spojen se změnou vazebného úhlu. Deformační vibrace se dále dělí na vibrace rovinné (Obr. 35), které členíme na vibrace nůžkové a kyvadlové a na vibrace mimorovinné, které mohou být vějířovité a jednak kroutivé.



Obr. 35 Schematické znázornění deformačních rovinných vibrací molekuly

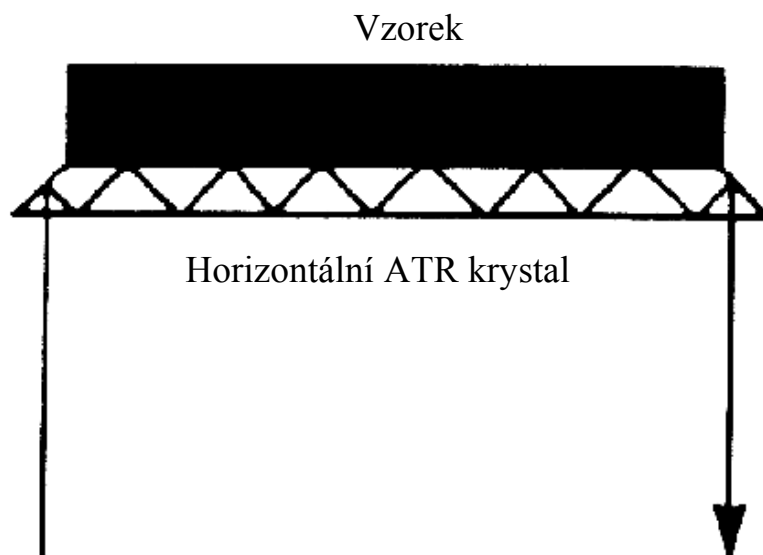


Obr. 36 Schematické znázornění deformačních mimorovinných vibrací molekuly

Důležitou skutečností je relativní nezávislost vibrací jednotlivých částí molekuly (funkčních skupin) na ostatních molekulových vibracích. To je základem použitelnosti IR spektroskopie ve strukturní analýze. IR spektrum pokrývá rozsah frekvencí od 4000 cm^{-1} až do 625 cm^{-1} .

Pokud chceme zkoumat materiál, který v infračervené oblasti vysoce absorbuje, není vhodné použít transmisní spektroskopii, ale místo ní se používá tzv. ATR krystal, který způsobí zeslabení celkové odrazivosti.²⁸

Při užití této metody je vzorek v blízkém kontaktu s dlouhým tenkým krystalem propustným pro infračervené paprsky. Paprsek vstupuje do krystalu na jednom konci a prochází po celé jeho délce, přičemž se opakovaně odráží od obou protilehlých stěn krystalu, než vystoupí na opačném konci (Obr. 37).



Obr. 37 *Princip průchodu paprsku krystalem*

Pokaždé, když je IR paprsek odražen uvnitř krystalu, část záření zvaná evanescentní vlna (rychle mizící vlna) překročí rozhraní krystal-vzorek a vstupuje do vzorku, což má za následek absorpci ve vzorku. Optická dráha evanescentní vlny se pohybuje mezi 2 až 20 mikrony. S touto vzdáleností se musí počítat při měření povrchového opracování vzorků. Pro kvalitu spektra je důležitý dobrý optický kontakt vzorku a ATR krystalu. ATR může být využita pro studium pevných látek (gely, oleje, pasty, emulze, gumy, polymery...) včetně práškových materiálů za předpokladu, že jsou dostatečně ploché, měkké nebo pružné, aby byl umožněn dobrý kontakt s povrchem krystalu. Kapaliny včetně vodných roztoků mohou být rovněž měřeny technikou ATR.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použitá zařízení, chemikálie a software

3.1.1 Chemikálie

- ◆ Polyvinylalkohol „Mowiol“ 4-98, Fluka, Sigma-Aldrich s. r. o., Německo
- ◆ Dimethylsulfoxid, Penta, Česká Republika
- ◆ Dimethylformamid, 99,0%, Penta, Česká Republika
- ◆ Glycidilmethacrylát 97,0%, Fluka, Sigma-Aldrich s. r. o., Německo
- ◆ Hydroxid sodný, Lachema a. s., Česká Republika
- ◆ Aceton, 99,5%, Penta, Česká Republika
- ◆ Ethanol, 99,88%, Penta, Česká Republika
- ◆ Manganistan draselný, 99,5%, Lachema a. s., Česká Republika
- ◆ Irgacure 2959, 2100, 819, Ciba, Švýcarsko
- ◆ STAR 50P, EVERSTAR s. r. o., Česká Republika
- ◆ Saturnová modř L4G, Česká Republika
- ◆ Glycerol, Lachema a. s., Česká Republika
- ◆ Polyethylenglykol 1000, Lachema a. s., Česká Republika
- ◆ Polyethylenglykol-dimethakrylát, Sigma-Aldrich s. r. o., Německo

3.1.2 Zařízení a vybavení laboratoře

- ◆ UV-VIS spektrofotometr Spektronic® Hélios
- ◆ DSC-Q200, TA Instrument
- ◆ FT-IR spektrometr Nicolet® Impact 400
- ◆ Laboratorní mixér MOULINEX
- ◆ UV lampa, Osram HQL 125 W, blue housing
- ◆ Fotoaparát, Nikon D70
- ◆ Rotační ovrstvovačka
- ◆ Elektromagnetické míchadlo Merci s. r. o.
- ◆ Elektrické míchadlo
- ◆ Digitální váhy Scaltec SPB 32
- ◆ Kádinky, odměrné baňky, Petriho misky, tyčinky

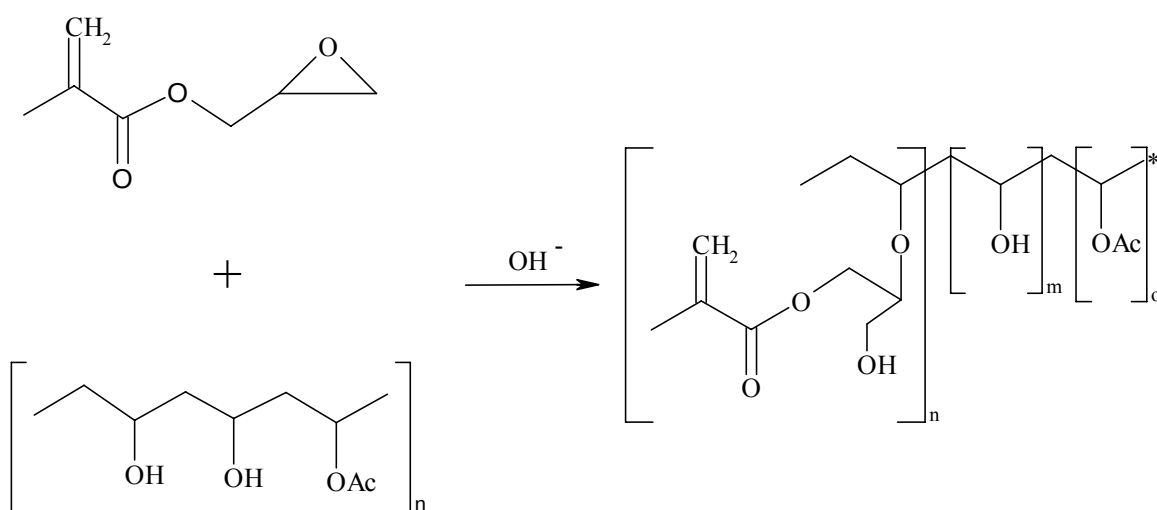
- ♦ Automatická pipeta, Handy Step[®] electronic,
- ♦ Hliníkové destičky

3.1.3 Použitý software

- ♦ Microsoft Office[®]
- ♦ Origin Lab[®]
- ♦ Adobe Photochop[®]
- ♦ MDL ISIS Draw[®]

3.2 Příprava modifikovaného polyvinylalkoholu

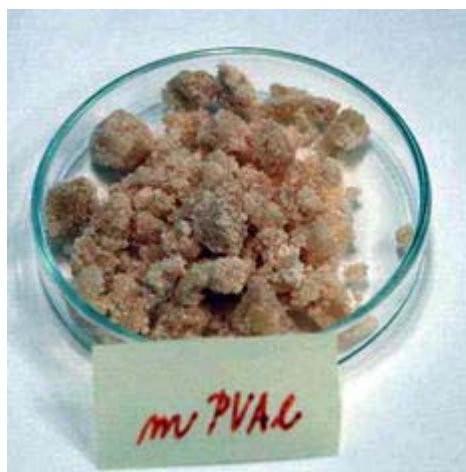
Jelikož tato práce se zabývá studiem síťování polyvinylalkoholu (PVAI), je v první řadě nutné připravit takovou formu PVAI, která je schopná vytvořit za určitých podmínek polymerní síť. Toho se může dosáhnout modifikací PVAI, při které jsou na tento polymer navázány funkční skupiny, které mohou podléhat síťovacím reakcím. V našem případě byla provedena modifikace PVAI prostřednictvím glycidyl methakrylátu (GMA) (Obr. 38). Konečným produktem této reakce byl kopolymer poly(vinylalkohol-co-vinylacetát-co-vinylhydroxypropylmethakrylát), v textu dále označován jako mPVAI. Pro náš výzkum byl používán PVAI 4-98. Ten se díky vysokému stupni hydrolýzy (98 mol.%) dobře sráží a zároveň díky krátké délce řetězce (4 polymerní jednotky) velmi dobře rozpouští.



Obr. 38 Reakce PVAI s GMA v zásaditém prostředí za vzniku mPVAI

Na modifikaci bylo použito 72 g (1,6 mol) PVAI, který se nechal za stálého míchání rozpouštět ve směsi 400 ml DMFA a 200 ml DMSO. DMFA a DMSO slouží ve směsi jako rozpouštědla polyvinylalkoholu. Rozpouštění probíhalo za teploty 95 °C. Po dokonalém rozpouštění PVAI se teplota snížila na 70 °C a poté bylo po kapkách přidáno 8,48 ml (0,064 mol) GMA a stejný způsobem 20 ml KOH (5g/100 ml). Bylo pozorováno žloutnutí

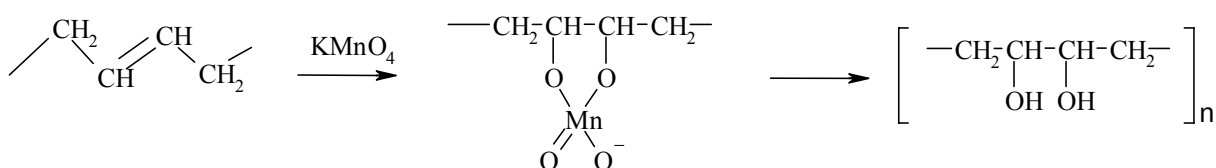
reakční směsi v průběhu přidávání KOH. Po jedné hodině míchání byla směs ochlazená na pokojovou teplotu a bylo k ní přidáno 200 ml deionizované H₂O. Takto modifikovaný polyvinylalkohol byl dvakrát srážen ethanolem a nakonec byl vysrážen v acetonu. Tímto způsobem připravený mPVAI byl nadroben na kousky a sušen do konstantní hmotnosti. Výtěžek reakce byl asi 80 hm.%. Připravený mPVAI můžeme vidět na Obr. 39.



Obr. 39 Připravený mPVAI

3.3 Stanovení stupně konverze připraveného mPVAI

Může být připraven mPVAI s různým stupněm modifikace, tzn. s různým počtem modifikujících jednotek (v našem případě GMA). Stanovením stupně konverze v podstatě určujeme, jaké procentuální množství modifikující látky daný systém obsahuje. Naše stanovení stupně konverze spočívalo na oxidaci organické sloučeniny (PVAI), pomocí KMnO₄ (Obr. 40) (KMnO₄ je silné oxidační činidlo). Tato metoda je založena na spektrofotometrické detekci oxidačního meziproductu při vlnové délce $\lambda = 276 \text{ nm}$.



Obr. 40 Oxidace dvojné vazby manganistanu draselného

Stupeň konverze je možné spočítat z rovnic

$$1 = 44 \cdot N_{PVAI} + 86 \cdot N_{PVAc} + 167 \cdot N_{PVGMA} \quad (34)$$

$$\frac{N_{PVAI} + N_{PVGMA}}{N_{PVAc}} = \frac{98}{2} \quad (35)$$

Z rovnice (34) plyne, že 1 g modifikovaného PVAI obsahuje tři typy monomerních jednotek. Jednak vinylalkoholové jednotky ($M_r = 44$), vinylacetátové jednotky ($M_r = 86$) a vinyl-glycidyl-methakrylátové jednotky ($M_r = 167$). Pouze vinylové monomerní jednotky mohou reagovat s GMA. Proto součet vinylových jednotek (PVAI) a vinyl-glycidyl-methakrylátových jednotek (PVGMA) v mPVAI musí být roven počtu vinylových jednotek v nemodifikovaném PVAI. Poměr 98/2 je poměr vinylových jednotek ku jednotkám acetátovým v daném systému (byl používán PVAI 4-98, což znamená, že v daném PVAI je 98 mol.% acetylových jednotek nahrazeno vinylovými a zbylé 2 mol.% připadají na acetylové jednotky (35). Po zjištění N_{PVGMA} bylo poté možno vypočítat N_{PVAI} a N_{PVAc} . Stupeň konverze byl vypočítán jako podíl $N_{PVGMA}/N_{PVAI+PVAc+PVGMA}$.

Pro stanovení stupně konverze bylo nezbytné v první řadě provést kalibraci s kyselinou methakrylovou. Ze směrnice kalibrační křivky je možné určit molární absorpční koeficient ε . Ten je použit pro výpočet N_{PVGMA} (36).

$$N_{PVGMA} = \frac{A \cdot V}{\varepsilon \cdot V_{mPVAI} \cdot c_{roztoku}} \quad (36)$$

V znamená objem připravených vzorků pro kalibraci, V_{mPVAI} znamená množství mPVAI, který byl napipetován do odměrných baněk pro přípravu kalibračních roztoků, $c_{roztoku}$ je koncentrace zásobního roztoku mPVAI, ε je molární absorpční koeficient, který je zjistitelný z rovnice kalibrační křivky a A je absorbance zjištěná spektrofotometricky při vlnové délce 276 nm.

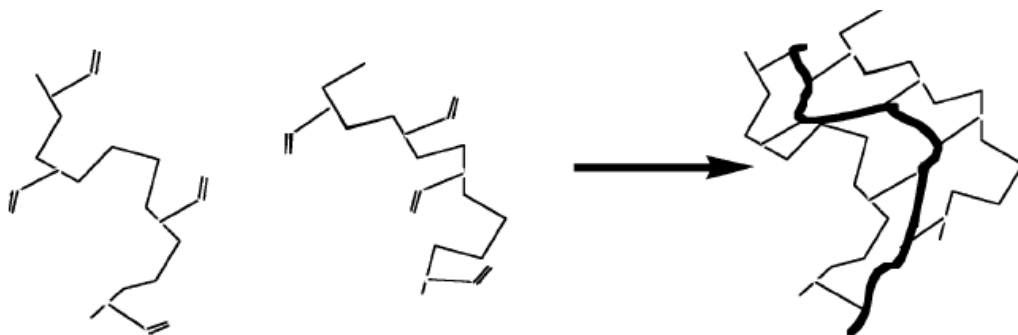
Na kalibraci byl používán manganistan draselný o koncentraci $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, dále pak čistý a modifikovaný polyvinylalkohol o koncentraci $4 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Čistý PVAI sloužil jako slepý vzorek, jelikož na rozdíl od mPVAI, zde dochází k velmi pomalé oxidaci základní matrice (oxidace dvojných vazeb je několika násobně rychlejší). Oba vzorky jsou připraveny vždy současně a absorbance (A) je měřena pokaždé po 10 minutách od přidání KMnO_4 .

Kalibrační roztoky byly připravovány do odměrných baněk (50 ml). Do baněk bylo napipetováno po 2 ml mPVAI či čistého PVAI a 2 ml KMnO_4 . Proměření na spektrofotometru bylo prováděno vždy po 10 min od přidání manganistanu draselného. Měření probíhalo při $\lambda = 276 \text{ nm}$.

3.4 Sít'ování modifikovaného PVAI

Při sít'ování dochází účinkem UV-záření k intramolekulárnímu spojování řetězců prostřednictvím dvojných vazeb. V našem případě se sít'ovacích reakcí účastnily dvojně vazby přítomné na bočních řetězcích mPVAI. Jejich spojením vznikl polymethakrylátový řetězec (Obr. 41). (Pro zajištění schopnosti polyvinylalkoholu se sít'ovat, byla v předchozím kroku provedena modifikace tohoto PVAI prostřednictvím GMA).

Pro spuštění iniciačního kroku je do reakční směsi přidán iniciátor. Cílem této práce bylo srovnat efekt tří různých fotoiniciátorů na citlivost methakrylovaného PVAI.



Obr. 41 Schematické znázornění vzniku polymerní sítě připraveného mPVAI²⁹

Byly použity tyto typy iniciátorů:

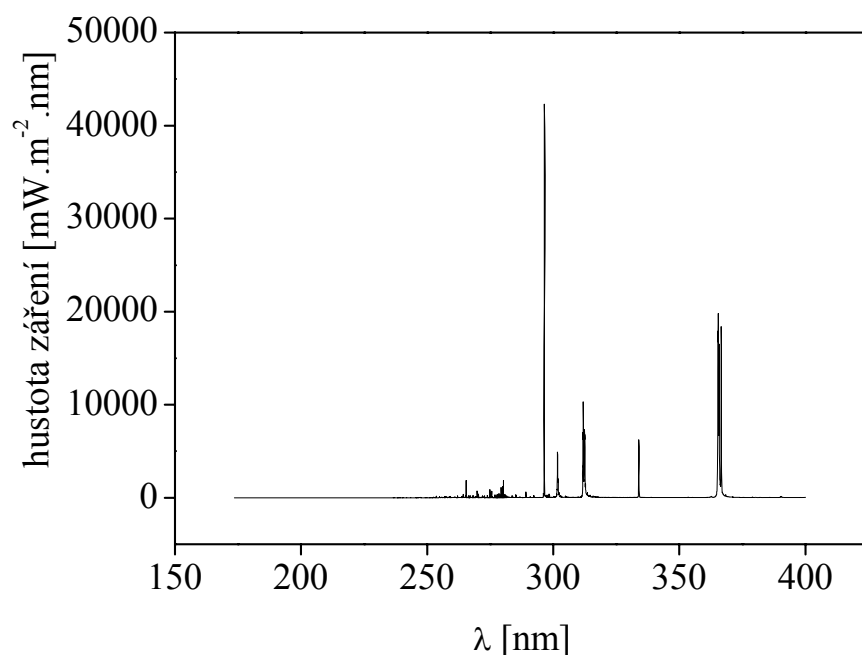
- ◆ Irgacure 2959, jelikož je dobře rozpustný ve vodě podařilo se vytvořit homogenní směs
- ◆ Irgacure 2100, jelikož je prakticky nerozpustný ve vodě museli jsme rozpouštět v ethanolu, podařilo se nám připravit stabilní emulzi ve vodě
- ◆ Irgacure 819, špatně rozpustný ve vodě, byla připravena suspenze ve vodě

(Jelikož jsme chtěli pracovat ve vodě, jsou zde uváděny rozpustnosti právě v tomto rozpouštědle).

Citlivost I 2959 na rychlost fotochemické reakce byla již v minulých letech zkoumána. Jelikož ale I 2959 absorbuje v daleké ultrafialové oblasti (UVC), byla snaha zvednout fotochemickou citlivost použitím jiného typu iniciátoru, jehož absorpční spektrum zasahuje i do oblastí vyšších vlnových délek (UVB případně i UVA). Účelem bylo dosažení lepšího využití zářivé energie rtuťové lampy. Emisní spektrum námi používané lampy můžeme vidět na obrázku (Obr. 42).

Dále byl zkoumán vliv množství těchto iniciátorů na fotochemickou citlivost mPVAI. Koncentrace iniciátorů se měnila v rozmezí od 0,5 hm.% do 4 hm.%. Toto rozmezí bylo zvoleno na základě doporučení výrobce.^{9, 10, 11}

V první řadě byla připravena ovrstvovací směs sestávající z 15 ml zásobního roztoku o koncentraci 20 hm.% mPVAI, daného množství tenzidu, kde jako tenzid byl používán STAR 50P, a proměnné množství tří typů iniciátorů (I 2959, I 2100 a I 819). Iniciátor se do roztoku přidává pro spuštění iniciačního kroku síťovací reakce a tenzid pro snížení povrchového napětí. Celková složení ovrstvovacích roztoků je možné vidět v tabulkách (Tabulka 1, Tabulka 2). Jelikož koncentrace I 2959 a I 819 byla 1 g iniciátoru/100 ml vody, je složení těchto ovrstvovacích směsí až na druh iniciátoru stejné. U I 2100 byla koncentrace ovrstvovacího kompozice 10 g iniciátoru/100 ml ethanolu. Po smíšení zásobního ethanolového roztoku I 2100 s roztokem mPVAI a tenzidem vzniká stabilní emulze.



Obr. 42 Emisní spektrum rtuťové lampy

Tabulka 1 Složení ovrstvovacích roztoků iniciátorů I 2959 a I 819 (ml)

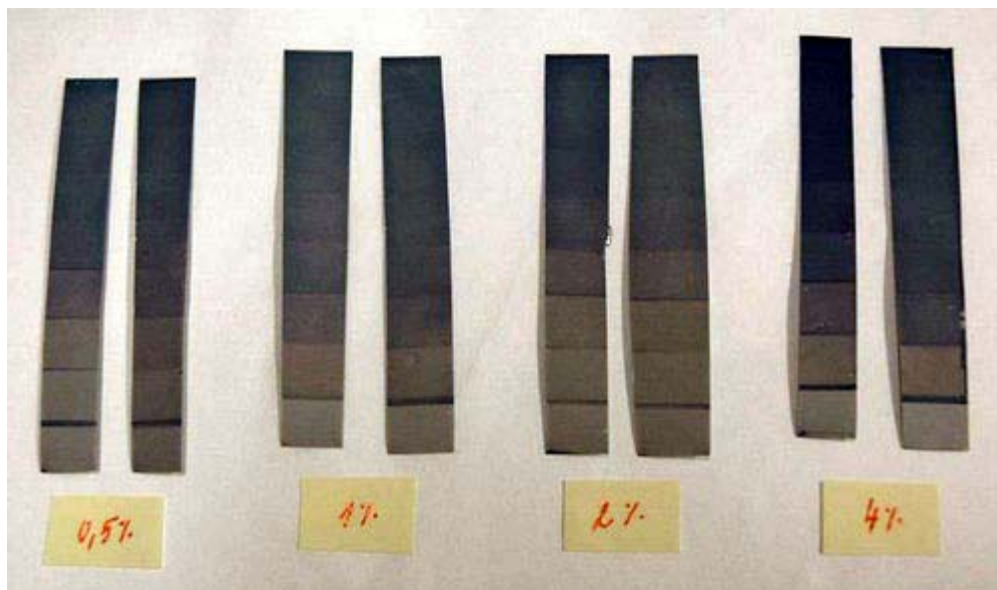
Obsah iniciátoru	PVAI + tenzid (ml)	Zásobní roztok iniciátoru (ml)	Voda (ml)	Celkové množství (ml)
4,0 hm. %	16,35	12,0 ml	0,0 ml	28,35
2,0 hm. %	16,35	6,0 ml	6,0 ml	28,35
1,0 hm. %	16,35	3,0 ml	9,0 ml	28,35
0,5 hm. %	16,35	1,5 ml	10,5 ml	28,35

Tabulka 2 Složení ovrstvovacích roztoků iniciátoru I 2100 (ml)

Obsah iniciátoru	Zásobní roztok mPVAI	Iniciátor + tenzid	Voda	Celkové množství (ml)
4,0 hm. %	15 ml	1,20 ml	0,00 ml	16,2
2,0 hm. %	15 ml	0,60 ml	0,60 ml	16,2
1,0 hm. %	15 ml	0,30 ml	0,90 ml	16,2
0,5 hm. %	15 ml	0,15 ml	1,05 ml	16,2

Jak je patrné z předchozích tabulek (Tabulka 1, Tabulka 2), k ovrstvovacím směsím s menší koncentrací iniciátoru, než jsou 4 hm. %, byla navíc ještě přidána voda. Tento krok je nezbytný jednak pro získání identického množství všech ovrstvovacích roztoků daného iniciátoru a jednak pro získání shodné viskozity těchto roztoků. Stejná viskozita zajišťuje stejnou tloušťku nanášené vrstvy.

Směsí s přídavkem určitého množství iniciátoru a tenzidu byly ovrstveny anodicky oxidované hliníkové destičky. Proužky těchto destiček byly poté po určitou dobu vystaveny UV-záření. Expoziční časy pro všechny typy iniciátoru se pohybovaly v rozmezí 0 s, 1 s, 2 s, 4 s, ... 64 s a 30 min. Jelikož I 819 je citlivý již na modrou část viditelného spektra (ostatní jen na UV záření), bylo nutné pracovat s tímto iniciátorem pod ochranným žlutým osvětlením. Ozářené proužky hliníkových destiček byly vyvolány v destilované vodě a poté obarveny v Saturnové modři L4G. Jednotlivá pole daného proužku byla proměřena pomocí denzitometru. Ukázku ovrstvených a vyvolaných destiček můžeme vidět na Obr. 43.



Obr. 43 Ukázka ovrstvených a vyvolaných hliníkových destiček

U takto připravených proužků hliníkových destiček byla měřena denzitometricky optická hustota jednotlivých polí proužku. Ta byla poté použita pro vynesení závislosti $D_n = \log(H)$, kde H je osvit fotorezistu a D_n je normalizovaná hodnota D .

Citlivost fotorezistu byla spočítána ze vztahu

$$S = \frac{1}{H_n^{0,5}}, \quad (37)$$

kde $H_n^{0,5}$ je velikost osvitu při optické hustotě $D_n = 0,5$. Osvit H byl spočítán dle vztahu

$$H = E \cdot t, \quad (38)$$

kde E je intenzita ozařování a t je doba, po kterou byl proužek destičky s naneseným fotorezistem vystaven UV-záření. Po vynesení závislosti $D_n = \log(H)$ byla přímo z grafu zjištěna hodnota $H_n^{0,5}$. V tomto kroku bylo zkoumáno síťování mPVAI pod teplotou skelného přechodu T_g .

Pro ověření, že opravdu nebylo dosaženo při sítování T_g , byl proveden jednoduchý experiment. Ten spočíval v tom, že byla průběžně po dobu 30 min měřena teplota povrchu hliníkové destičky, která byla vystavena UV záření o intenzitě $798 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Byl sledován nárůst teploty v závislosti na délce ozařování a bylo zjišťováno, zda teplota nepřesáhne hodnotu 85°C , což je tabelovaná hodnota T_g PVAI (98 mol.%).

3.5 Sítování nad teplotou skelného přechodu

V první části této práce byl zkoumán vliv koncentrace a typu iniciátoru na průběh sítovací reakce. Tato reakce se uskutečňovala pod teplotou skelného přechodu T_g . Nyní se budeme zabývat průběhem sítování nad touto teplotou. Toho, aby se daný materiál dostal nad svou teplotu skelného přechodu, dosáhneme tím, že k němu přidáme tzv. změkčovadlo. Pro PVAI jsou doporučována změkčovadla glycerol a polyethylenglykol (PEG).

Změkčovadlo je obecně látka, způsobující v daném systému zvětšení amorfního podílu na úkor krystalické části systému.³⁰ Dochází ke zvětšení tzv. volného objemu, což je způsobeno vzrůstem pohyblivosti jednotlivých segmentů makromolekuly. Toto zvětšení volného objemu se projeví jako pokles T_g .

3.5.1 Vizuální zkoumání vlivu změkčovadla

Nejprve byly připraveny roztoky čistého a modifikovaného PVAI s daným změkčovadlem (glycerolem nebo PEG) a tyto roztoky byly nality do Petriho misek a sušeny po dobu několika dní do konstantní hmotnosti. Koncentrace obou změkčovadel se měnila v rozmezí od 0 hm.%–20 hm.%. Poté byl studován charakter těchto folií.

3.5.2 Zjišťování citlivosti fotorezistu nad T_g

Byla zkoumána citlivost methakrylovaného PVAI v závislosti na množství přidaného změkčovadla. Ovrstvovací směs sestávala z 5 ml zásobního roztoku mPVAI o koncentraci 20 hm.%, 2 ml zásobního roztoku iniciátoru I 2959 o koncentraci 1 hm.% (přidané množství odpovídalo 2 hm.%), 2 ml vody (ta se přidávala pro dosažení stejné viskozity, stejně jako v předchozích případech), 0,41 ml tenzidu a proměnného množství změkčovadla (glycerolu či PEG). U glycerolu se koncentrace měnila v rozmezí od 0 hm.% do 15 hm.%. V případě PEG se koncentrace měnila v rozmezí 0 hm.% až 8 hm.%.

Jednotlivá množství přidaných změkčovadel můžeme vidět v tabulkách (Tabulka 3, Tabulka 4).

Tabulka 3 Množství přidaného glycerolu

Obsah změkčovadla (hm.%)	0 %	1 %	2 %	4 %	5 %	7 %	9 %	10 %	15 %
Přídavek glycerolu (ml)	0,00	0,05	0,10	0,20	0,25	0,35	0,45	0,50	0,75

Tabulka 4 *Množství přidaného PEG*

Obsah změkčovadla (hm.%)	0 %	2 %	4 %	6 %	8 %
Přídavek polyethylenglykolu (g)	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4

Samotné zjišťování citlivosti bylo shodné s předešlými případy. Stejným způsobem byly ovrstveny a vyvolány hliníkové destičky, byla změřena optická hustota jednotlivých polí ovrstvených proužků a byla vynesena závislost $D_n = f(\log H)$.

3.6 Diferenční kompenzační kalorimetrie

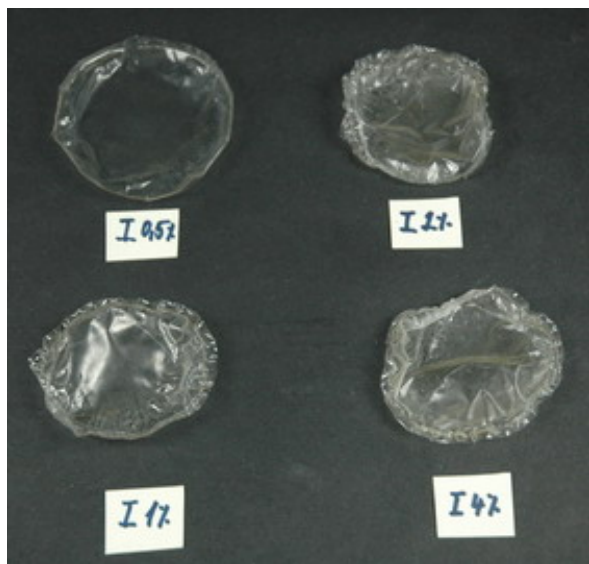
Pomocí diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) byla měřena teplota skelného přechodu systému PVAI + změkčovadlo. Byly připraveny roztoky čistého a modifikovaného PVAI s daným změkčovadlem (koncentrace připraveného roztoku byla 5 hm.%). Poté byly roztoky nality do Petriho misek a sušeny do konstantní hmotnosti (po dobu čtyř dnů při laboratorní teplotě). Takto připravené fólie byly použity pro proměření DSC metodou.

3.7 Infračervená spektroskopie

Pro infračervenou spektroskopii byly připraveny transparentní fólie (tloušťka 50 μm). Na jejich přípravu byly opět použity roztoky čistého či modifikovaného PVAI o koncentracích 5 hm.%. Tyto roztoky byly taktéž nality do Petriho misek, jako v předchozím případě, ovšem zde stačilo na vysušení do konstantní hmotnosti pouze dvou dnů. Všechny připravené fólie byly proměřeny na IR spektrofotometru.

3.8 Studium vlastností 3D polymerních sítí

Pro tento účel byly připraveny jak tenké (tloušťka 50 μm), tak i tlusté (tloušťka 200 μm) fólie, sestávající z mPVAI, ke kterému bylo přidáváno různé množství iniciátoru (0,5 hm.%–4 hm.%) I 2959. U tenkých fólií bylo nejprve proměřeno IR spektrum. Poté byly všechny fólie vystaveny, po dobu 6 min, UV-záření o intenzitě 158 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Tím bylo docíleno kompletního zesíťování. U tenkých folií bylo opět proměřeno IR spektrum a bylo porovnáváno s IR spektrem dané fólie před síťováním. U tlustých folií byl gravimetricky zkoumán stupeň nabobtnání v závislosti na množství přidaného iniciátoru. Připravené tenké fólie můžeme vidět na Obr. 44.



Obr. 44 Tenké fólie pro IR spektroskopii

Z každé fólie byla ustřižena určitá část. Ta byla předem zvážena a poté ponořena do 100 ml destilované vody. Po určitých časových intervalech byla tato fólie vytažena, zvážena a opět ponořena do destilované vody. Při dosažení neměnné (rovnovážné) hmotnosti byl celý proces ukončen a fólie byla sušena do konstantní hmotnosti při laboratorní teplotě. Poté byla opět zvážena.

Ze zaznamenaných hmotností byl vypočítán stupeň nabotnění Q dle rovnice³¹

$$Q = \frac{M(t) - M_d}{M_d}, \quad (39)$$

kde $M(t)$ je hmotnost nabotnalého vzorku v čase t a M_d je hmotnost vysušeného vzorku. Poté byly vyneseny závislosti vypočtených stupňů nabotnění na čase ($Q = f(t)$) pro jednotlivá množství iniciátorů. Bylo sledováno, jak toto množství ovlivňuje celkový stupeň nabotnění.

Dále jsme chtěli ověřit průběh botnění. Proto byla vynesena závislost $\log(M_t/M_e) = \log(t)$ z jejíž směrnice se dá usuzovat, o jaký typ difúze jde (zda o Fickovu ($a = 0,5$), ne-Fickovu ($a = 0,5-1$) nebo anomální ($a = 1$) difúzi).³² M_e je rovnovážná hmotnost systému (hmotnost plně nabotnalého gelu).

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

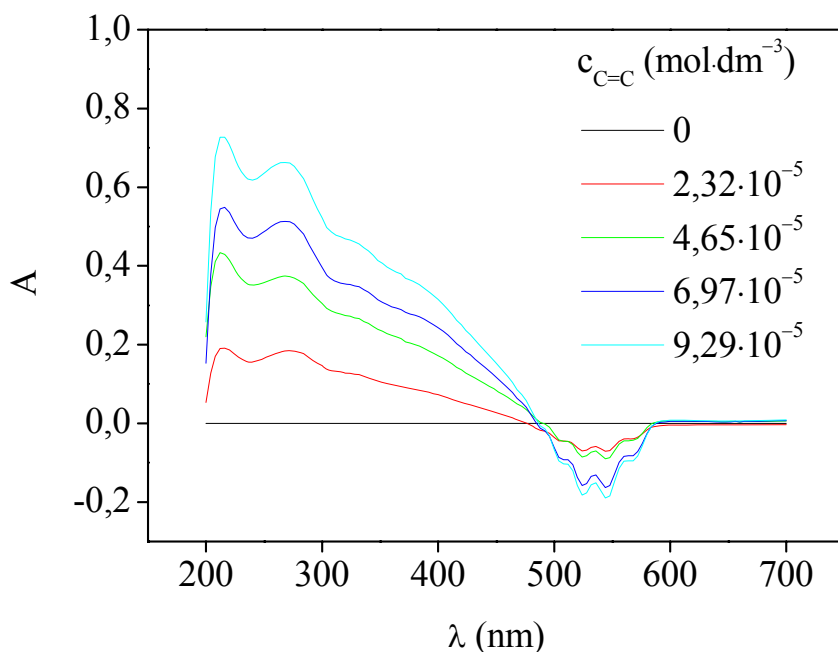
4.1 Modifikace PVAI

Byla provedena modifikace PVAI pomocí GMA. Cílem bylo připravit modifikovaný PVAI se stupněm konverze 4 mol.% (chtěli jsme dosáhnout kompromisu mezi rozpustností polymeru ve vodě a obsahem dvojných vazeb v systému (lepší zesílení systému)). Pro ověření přesnosti přípravy byl stanoven spektrofotometricky stupeň konverze. Pro jeho výpočet bylo nutné nejprve zjistit směrnici kalibrační křivky (ta odpovídá molárnímu absorpčnímu koeficientu). Kalibrační křivku vidíme na obrázku (Obr. 46).

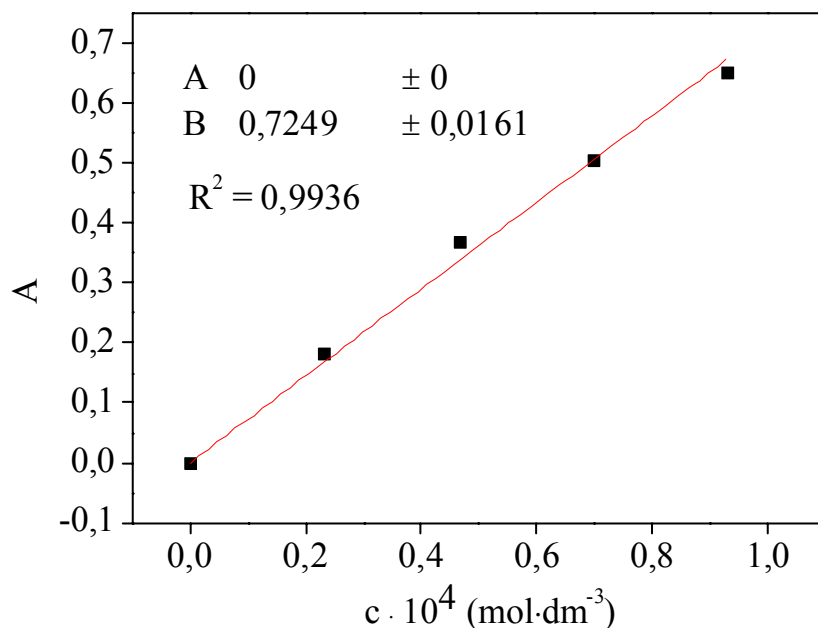
Pro samotné sestrojení kalibrační křivky bylo nezbytné proměřit pomocí UV-VIS spektrofotometru celé absorpční spektrum (200 nm–700 nm) jednotlivých připravených systémů (Obr. 45). Z něho byly odečteny absorbance při vlnové délce $\lambda = 276$ nm. Z těchto hodnot byla sestrojena závislost $A = f(c)$. Rovnice kalibrační křivky má tvar přímky

$$y = A + Bx, \quad (40)$$

kde parametr A má hodnotu 0, jelikož kalibrační křivka prochází bodem [0, 0].



Obr. 45 UV-VIS absorpční spektrum methakrylovaného-manganistanového komplexu pro různá množství přidané kyseliny methakrylové



Obr. 46 Závislost absorbance A na koncentraci c (mol/l)

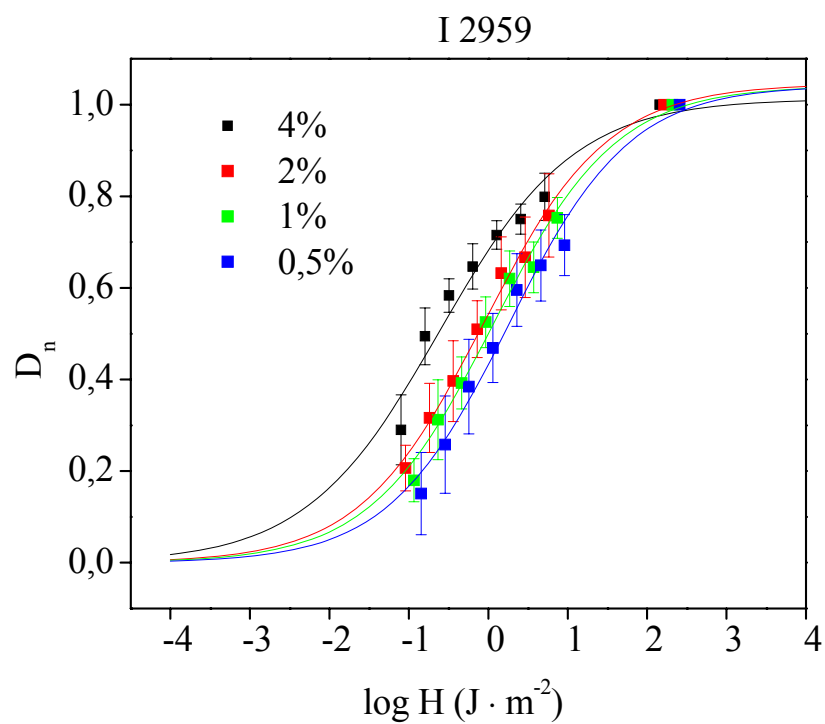
Ze směrnice kalibrační křivky byl zjištěn molární absorpční koeficient, který byl použit pro výpočet stupně konverze. Bylo zjištěno, že námi připravený mPVAI má stupeň konverze $(3,83 \pm 0,09)$ mol.%. S tímto výsledkem jsme byli spokojeni, jelikož snahou bylo připravit mPVAI se stupněm modifikace 4 mol%.

4.2 Vliv iniciátoru na citlivost fotorezistu

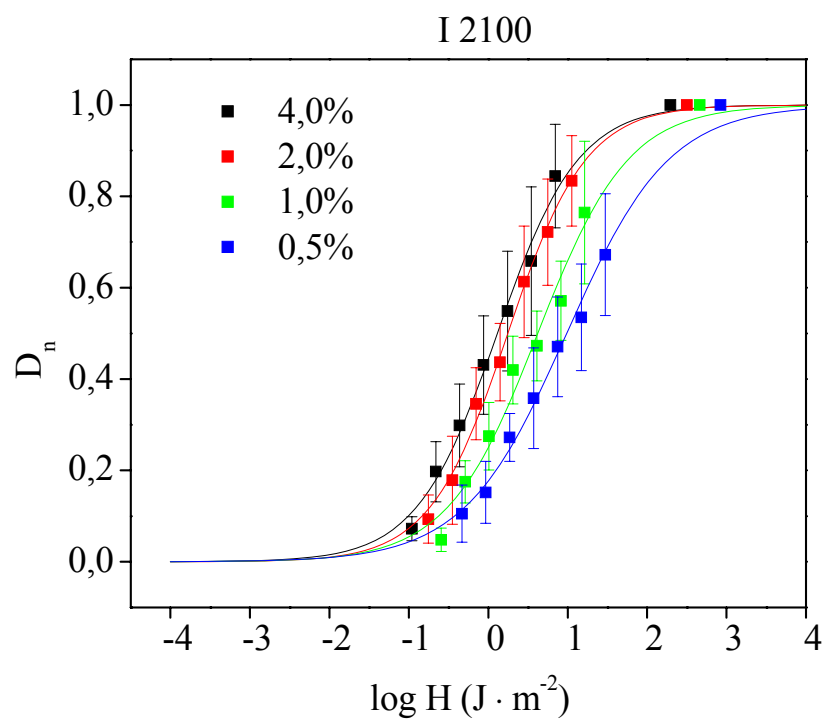
Citlivost fotorezistu je expoziční dávka, po které se po vyvolání zachová 50 % tloušťky původní vrstvy. V této diplomové práci byla stanovována citlivost tří různých iniciátorů a byl studován vliv množství těchto iniciátorů na rychlost polymerizační reakce (fotochemickou citlivost).

Citlivost fotorezistu je vypočítána dle vztahu (37). Hodnota $H_n^{0,5}$ je zjištěna ze závislosti $D_n = f(\log H)$. Tyto závislosti pro jednotlivé typy iniciátorů můžeme vidět na obrázcích (Obr. 47, Obr. 48, Obr. 49).

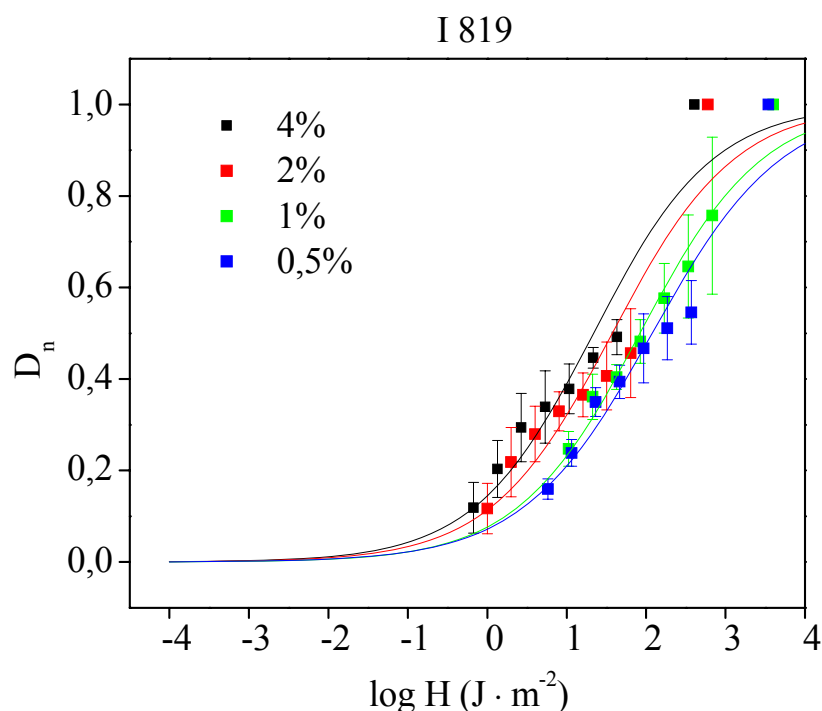
Jelikož hliníkové destičky byly ovrstveny velmi tenkým filmem polymerního roztoku, je možné místo normované tloušťky NT na osu y vynášet tzv. normalizované hodnoty optické hustoty D_n . Tyto hodnoty dostaneme tak, že námi změřené hodnoty optické hustoty jednotlivých políček podělíme optickou hustotou úplně prosítované vrstvy (předpokládáme, že systém je po 30 minutách plně prosítován).



Obr. 47 Závislost normalizované hodnoty optické hustoty D_n na logaritmu osvitu $\log (H)$ pro I 2959



Obr. 48 Závislost normalizované hodnoty optické hustoty D_n na logaritmu osvitu $\log (H)$ pro I 2100



Obr. 49 Závislost normalizované hodnoty optické hustoty D_n na logaritmu osvitu $\log(H)$ pro I 819

Ze závislostí $D_n = f(\log H)$ (Obr. 47, Obr. 48, Obr. 49) po provedení Boltzmannovy aproximace (41), mohla být odečtena hodnota $H_n^{0,5}$ nutná pro výpočet citlivosti (37).

Boltzmannova rovnice má tvar

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\left(\frac{x - x_0}{dx}\right)}} + A_2, \quad (41)$$

kde parametr A_1 byl vždy nulový a parametr A_2 byl vždy roven jedné. Jelikož tyto parametry byly v průběhu fitování fixovány, jejich chyby byly nulové. Parametr x_0 je námi hledaná hodnota $H_n^{0,5}$. Po znalosti této hodnoty pro daná množství iniciátoru byly spočteny jednotlivé citlivosti. Přehled parametrů x_0 a jeho chyb, stejně tak jako přehled citlivostí a jejich chyb je uveden v tabulkách (Tabulka 5, Tabulka 6, Tabulka 7).

Tabulka 5 Přehled parametru fitování x_0 a citlivosti fotorezistu a jejich chyby pro I 2959

Obsah iniciátoru	Parametr x_0	Chyba parametru x_0	Citlivost ($\text{cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$)	Chyba citlivosti ($\text{cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$)
4,0 %hm	-0,63159	0,07350	4 281,44	498,24
2,0 %hm	-0,13978	0,03281	1 379,69	323,85
1,0 %hm	-0,01424	0,04395	1 033,33	3 189,25
0,5 %hm	0,18526	0,04835	652,74	170,35

Tabulka 6 Přehled parametru fitování x_0 a citlivosti fotorezistu a jejich chyby pro I 2100

Obsah iniciátoru	Parametr x_0	Chyba parametru x_0	Citlivost ($\text{cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$)	Chyba citlivosti ($\text{cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$)
4,0 %hm	0,11360	0,03026	769,84	205,06
2,0 %hm	0,24713	0,02106	566,07	48,24
1,0 %hm	0,62429	0,04857	237,53	18,48
0,5 %hm	0,98754	0,03688	102,91	3,84

Tabulka 7 Přehled parametru fitování x_0 a citlivosti fotorezistu a jejich chyby pro I 819

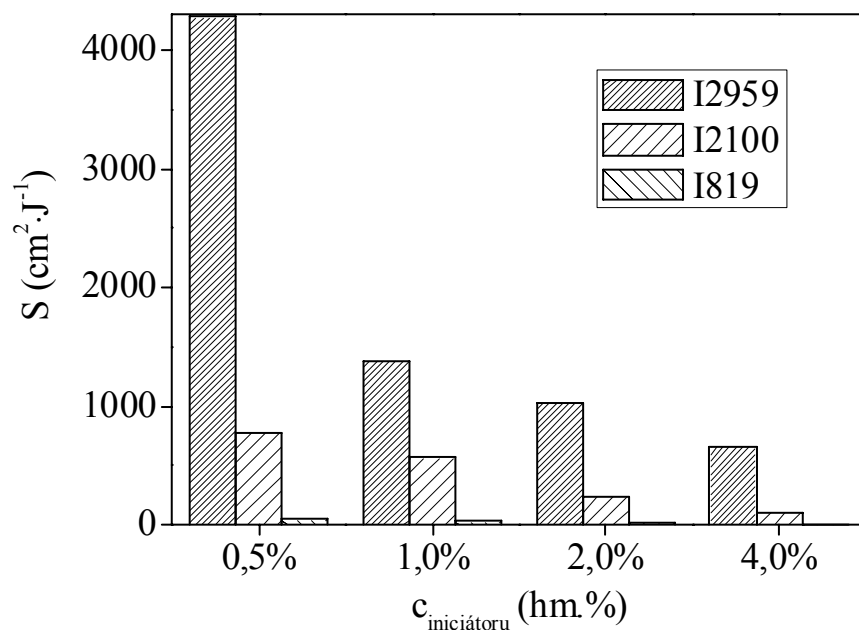
Obsah iniciátoru	Parametr x_0	Chyba parametru x_0	Citlivost ($\text{cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$)	Chyba citlivosti ($\text{cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$)
4,0 %hm	1,33760	0,12766	45,96	4,39
2,0 %hm	1,57476	0,14988	26,62	2,53
1,0 %hm	1,92275	0,06630	11,95	0,41
0,5 %hm	2,07700	0,11266	8,38	0,45

Na obrázku (Obr. 50) jsou znázorněné výsledné citlivosti pro jednotlivé použité koncentrace fotoiniciátorů. Z tabulek (Tabulka 5, Tabulka 6, Tabulka 7) a z grafu (Obr. 50) je patrné, že nejvyšší citlivosti bylo dosaženo vždy po přidání největšího množství iniciátoru. Tento výsledek je v souladu s našimi předpoklady.

Fotoiniciátor je látka, která se v důsledku UV-záření rozpadá na volné radikály, které iniciují požadovanou polymerizační reakci. Čím je v systému více tohoto fotoiniciátoru, tím vzniká více volných radikálů a tím celá reakce běží rychleji. Tudíž za danou časovou jednotku je v případě 4 hm.% přidaného iniciátoru dosaženo většího stupně zesíťování než v případě 0,5 hm.%.

Dále byl zkoumán vliv druhu iniciátoru na fotochemickou citlivost fotorezistu. Jelikož iniciátor Irgacure 2959 je iniciátor absorbující v daleké UVC oblasti ($200 \text{ nm} - 290 \text{ nm}$)³³, byla snaha těchto experimentů zvednout citlivost fotorezistů i do oblastí UVB ($330 \text{ nm} - 290 \text{ nm}$) (pomocí I 819) a UVA ($380 \text{ nm} - 330 \text{ nm}$) (použitím I 2100 či opět I 819).

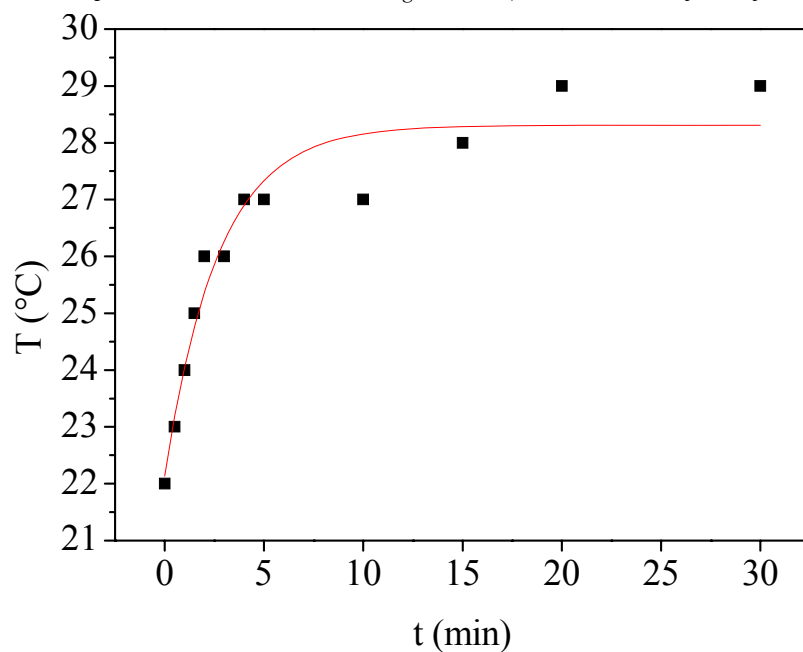
Ovšem z provedených experimentů bylo zjištěno, že jak v případě I 819 tak v případě I 2100 nebylo dosaženo vyšší citlivosti (Obr. 50). Je to nejspíše dáno tím, že v obou případech se jedná o heterogenní systémy s omezenou výměnou hmoty mezi fázemi. (Ovrstvovací roztok s přídavkem I 2100 byla stabilní emulze a ovrstvovací roztok s I 819 byla dokonce suspenze). Největší nehomogenitu vykazoval I 819, proto byla u tohoto iniciátoru pozorována nejmenší citlivost ze všech (viz tabulky Tabulka 5, Tabulka 6, Tabulka 7).



Obr. 50 Výsledné citlivosti fotorezistu s použitím různých typů fotoiniciátorů

4.3 Stanovení teploty při síťování

Byla měřena časová závislost změny teploty a bylo sledováno jestli teplota nepřesáhne 85 °C, což je tabelovaná hodnota T_g PVAI (z 98 mol.% hydrolyzovaný).



Obr. 51 Závislost $T = f(t)$

Jak je patrné z grafu (Obr. 51) teplota ani po 30 min (což byla nejdelší doba ozařování ovrstvených aluminiových destiček) nepřesáhla hodnotu 30 °C. Tímto experimentem bylo tudíž dokázáno, že síťování opravdu probíhalo pod teplotou skelného přechodu.

4.4 Síťování nad teplotou skelného přechodu

Jelikož použitím jiného druhu iniciátoru než I 2959 nebylo dosaženo zvýšení fotochemické citlivosti, bylo zkoumáno, zda ke zvýšení dojde přidáním jiné látky k ovrstvovacímu roztoku. Tyto látky v systému fungovaly jako tzv. změkčovadla. Změkčovadla jsou obecně látky, které posouvají teplotu skelného přechodu k nižším hodnotám. Tudíž v této části práce jsme se zabývali tím, jak probíhá síťování nad teplotou skelného přechodu.

Jako vhodná změkčovadla pro PVAI jsou uváděna PEG a glycerol. Byly použity obě tyto látky a byla zkoumána jejich účinnost.

4.4.1 Vizuální zkoumání vlivu změkčovadla

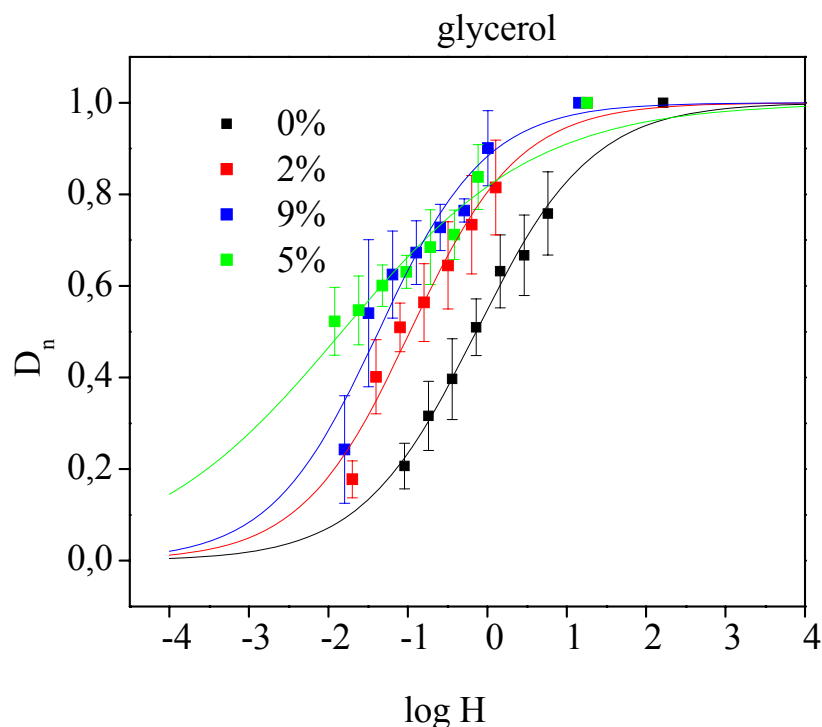
Byl evidentně makroskopicky pozorovatelný účinek obou změkčovadel. Čím byla koncentrace změkčovadla v daném roztoku větší, tím byla fólie měkkší, ohebnější. Většího účinku změkčení bylo dosaženo u glycerolu. Modifikovaný PVAI byl více změkčen než čistý.

4.4.2 Zjišťování citlivosti fotorezistu nad T_g

Postup určení citlivosti fotorezistu je shodný jako v případě bez změkčovadla (viz. 3.4). Opět byly vyneseny závislosti $D_n = f(\log H)$ (Obr. 52). Pro ilustraci byly vybrány pouze některé koncentrace glycerolu. Po provedení Boltzmannovy aproximace byly zjištěny, stejně jako v předchozím případě (3.4), jednotlivé parametry fitování i s jejich chybami. Z těchto parametrů byla poté spočítána fotochemická citlivost. Přehled jednotlivých parametrů a citlivostí i s jejich chybami můžeme vidět v tabulkách (Tabulka 8, Tabulka 9).

Tabulka 8 Přehled parametru fitování x_0 , citlivostí fotorezistu a jejich chyb pro glycerol

Obsah změkčovadla	Parametr x_0	Chyba parametru x_0	Citlivost ($\text{cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$)	Chyba citlivosti ($\text{cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$)
0,0 %hm	-0,13978	0,03281	1 379,69	323,85
1,0 %hm	-0,76515	0,02804	5 823,04	213,39
2,0 %hm	-0,97309	0,06158	9 399,18	594,81
4,0 %hm	-1,65195	0,08054	44 869,37	2 187,58
5,0 %hm	-1,83489	0,14344	68 373,85	5 345,03
7,0 %hm	-1,43444	0,06605	27 191,93	1 252,08
9,0 %hm	-1,37166	0,09640	23 532,06	1 653,83
10,0 %hm	-0,61473	0,19414	4 118,41	1 300,65
15,0 %hm	-0,07356	0,15448	1 184,57	2 487,66



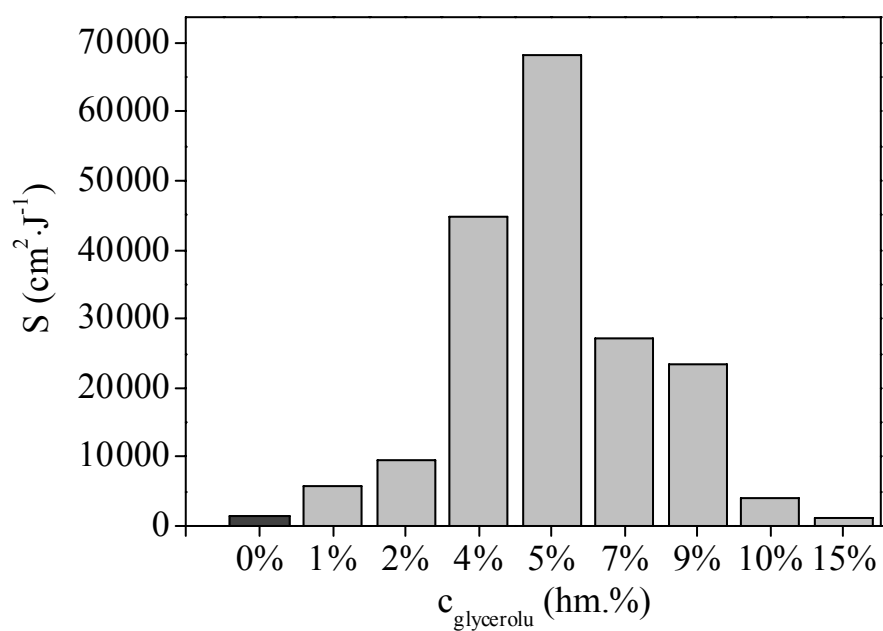
Obr. 52 Závislost normalizované hodnoty optické hustoty D_n na logaritmu osvitu $\log(H)$ pro různé koncentrace glycerolu

Tabulka 9 Přehled parametru fitování x_0 , citlivosti fotorezistu a jejich chyb pro PEG

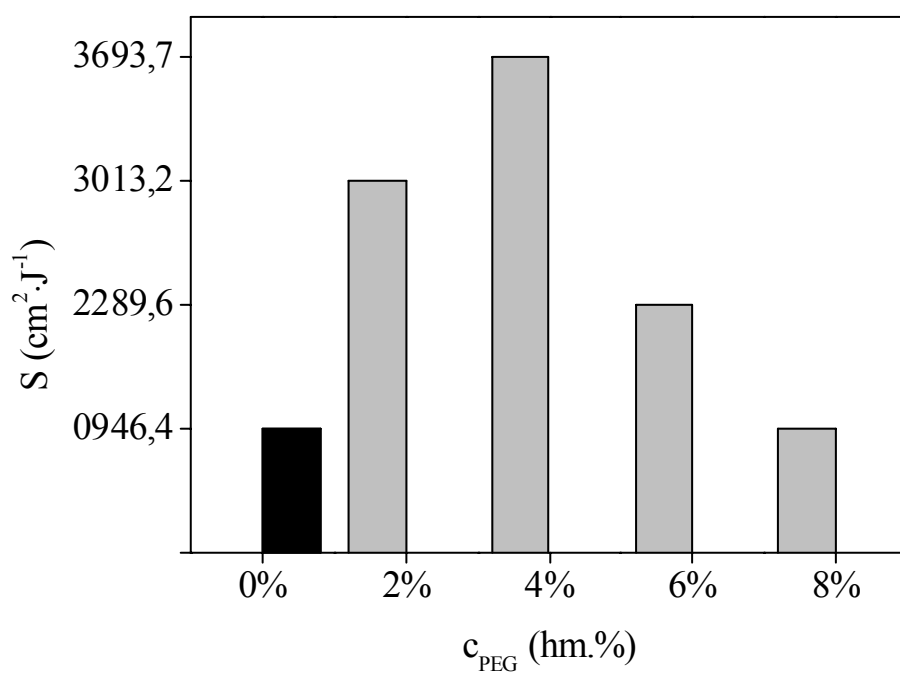
Obsah změkčovadla	Parametr x_0	Chyba parametru x_0	Citlivost ($\text{cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$)	Chyba citlivosti ($\text{cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$)
0,0 %hm	-0,13978	0,03281	1 379,69	323,85
2,0 %hm	-0,47903	0,03336	3 013,21	96,08
4,0 %hm	-0,56746	0,05983	3 693,69	317,70
6,0 %hm	-0,35976	0,04137	2 286,60	424,75
8,0 %hm	0,39227	0,03482	946,37	84,00

Na obrázcích (Obr. 53, Obr. 54) je graficky znázorněna závislost velikosti citlivosti fotorezistu na množství přidávaných změkčovadel. Jak je zde patrné, nejvyšších citlivostí fotorezist dosáhne při koncentracích změkčovadel okolo 5 hm.%.

Z uvedených tabulek (Tabulka 8, Tabulka 9) je patrné, že v případě glycerolu byla citlivost zvýšena až 50×, kdežto PEG zvyšoval citlivost fotorezistu zhruba pouze 3×. U obou změkčovadel bylo pozorováno, že k největšímu nárůstu citlivosti dochází při koncentraci změkčovadla 4 hm.%–5 hm.%. Při koncentracích vyšších dochází už k takovému nárůstu volného objemu, při kterém jsou makromolekuly od sebe oddáleny na velmi velké vzdálenosti, a většina interakcí mezi makromolekulárními řetězci zaniká. To se projeví snížením citlivosti.



Obr. 53 *Závislost velikosti citlivosti na množství přidaného změkčovadla*



Obr. 54 *Závislost citlivosti na množství přidaného PEG*

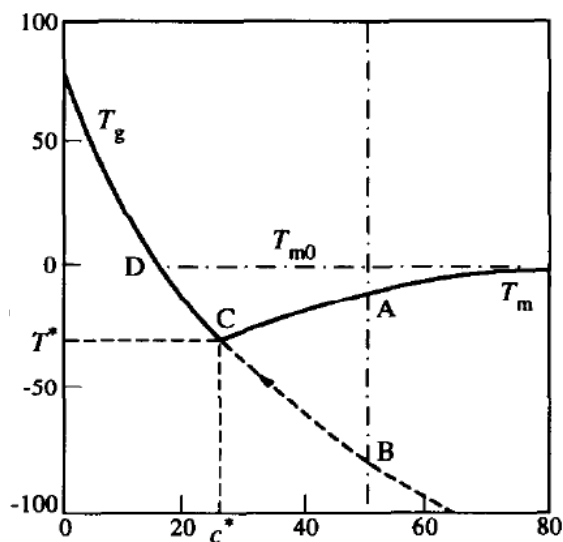
4.5 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Pomocí DSC jsme chtěli zjistit T_g systému PVA1 + 5 hm.% změkčovadla. Pro tento účel byly připraveny (dle postupu uvedeného v kapitole 3.6) 200 μm transparentní fólie. Tyto fólie byly proměřeny DSC metodou.

Jelikož glycerol váže v systému vodu, tak přestože se sušilo do konstantní hmotnosti, zůstalo významné množství navázáno ve vrstvě. To se samozřejmě projevilo na výsledcích měření.

Díky tomu, že samotná voda se chová také jako změkčovadlo PVA1, je možné pomocí DSC zjistit T_g takového systému jen do určitého koncentrace vody (tzv. kritické koncentrace). Nad touto koncentrací nejsme schopni touto metodou změřit T_g , jelikož zlom charakterizující skelný přechod je součástí píku tání.³⁴ Protože naše koncentrace překročila tuto kritickou hodnotu, nepodařilo se změřit T_g připraveného systému. Výsledek měření našeho vzorku Diferenční kompenzační kalorimetrií můžeme vidět na obrázku (Obr. 57) (osy jsou popsány anglicky, jelikož je to přímo výstup z DSC).

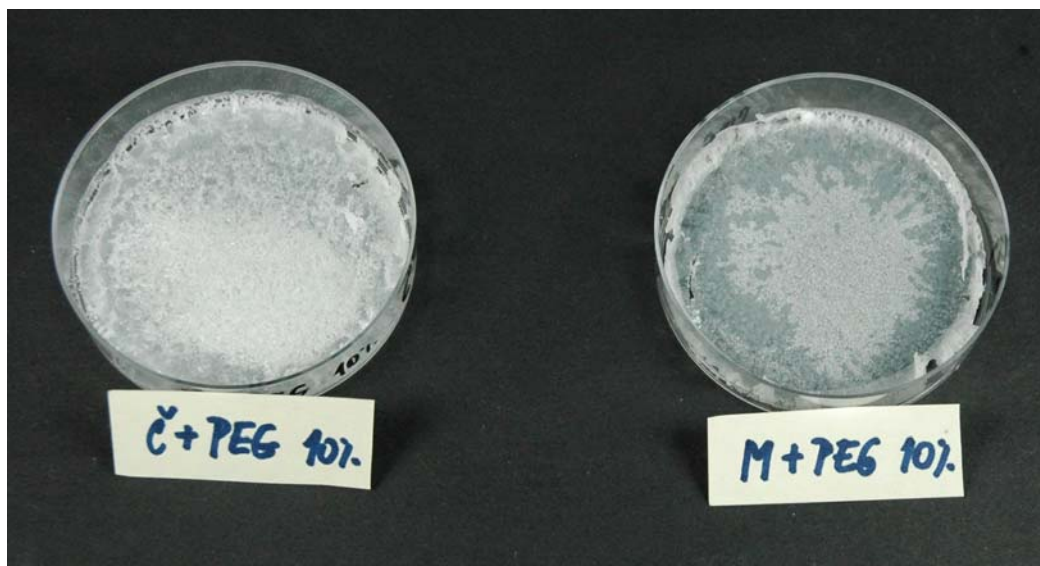
V grafu (Obr. 55) vidíme dvě křivky. První (T_g) charakterizuje pokles teploty skelného přechodu v závislosti na množství změkčovadla (vody), druhá (T_i) charakterizuje proces tání v závislosti na množství vody v systému. Do určitého množství vody v systému je patrný pokles T_g v souladu s Flory-Foxovou rovnicí (42). Toto množství se označuje jako kritická koncentrace. Další nárůst vody způsobí, že již nejsme schopni zjistit T_g pomocí DSC, neboť je dříve dosaženo teploty tání T_i než teploty skelného přechodu (viz přímka AB Obr. 55).



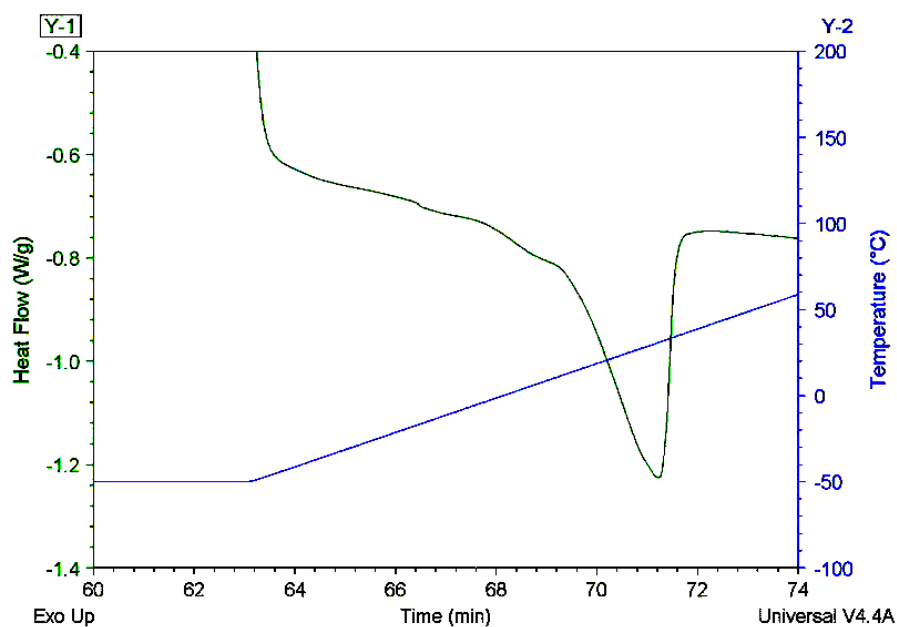
Obr. 55 Závislost teploty ($^{\circ}\text{C}$) na koncentraci vody (% hm)

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1-c}{T_g^P} + \frac{c}{T_g^W} \quad (42)$$

Rovnice (42) je tzv. Flory-Foxova rovnice, která nám slouží k teoretickému výpočtu teploty skelného přechodu T_g . Veličinou T_g^P označujeme tabelovanou hodnotu teploty skelného přechodu čistého PVAI a hodnotou T_g^W označujeme tabelovanou hodnotu teploty skelného přechodu vody. Koncentrace c nám určuje množství přidané vody (hm.%) do systému.



Obr. 56 Ukázka připravených folií pro diferenční kompenzační kalorimetrii (PVAI + PEG)



Obr. 57 Výstup z DSC měření

V případě PVAI + PEG se vyskytl podobný problém. Opět se nám nepodařilo změřit T_g . Důvod byl stejný jako v předešlém případě (přítomnost velkého množství vody). I když v tomto systému by se nejspíše nepovedla T_g změřit ani po odstranění přebytečné vody, jelikož se nám nepodařilo připravit homogenní směs. Během sušení došlo vždy k částečné fázové separaci (Obr. 56).

4.6 Infračervená spektroskopie

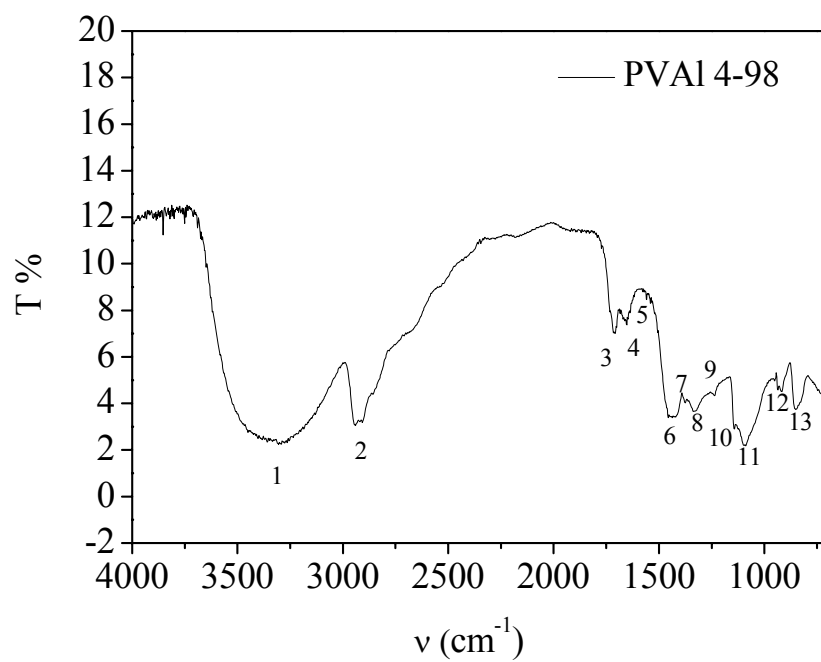
Byly připraveny tenké (50 μm) transparentní fólie PVAI či mPVAI. Tyto fólie byly proměřeny IR spektroskopií a získaná spektra byla porovnána.

Spektrum čistého PVAI můžeme vidět na (Obr. 58) a význam jednotlivých píků ve spektru je vysvětlen v tabulce (Tabulka 10).

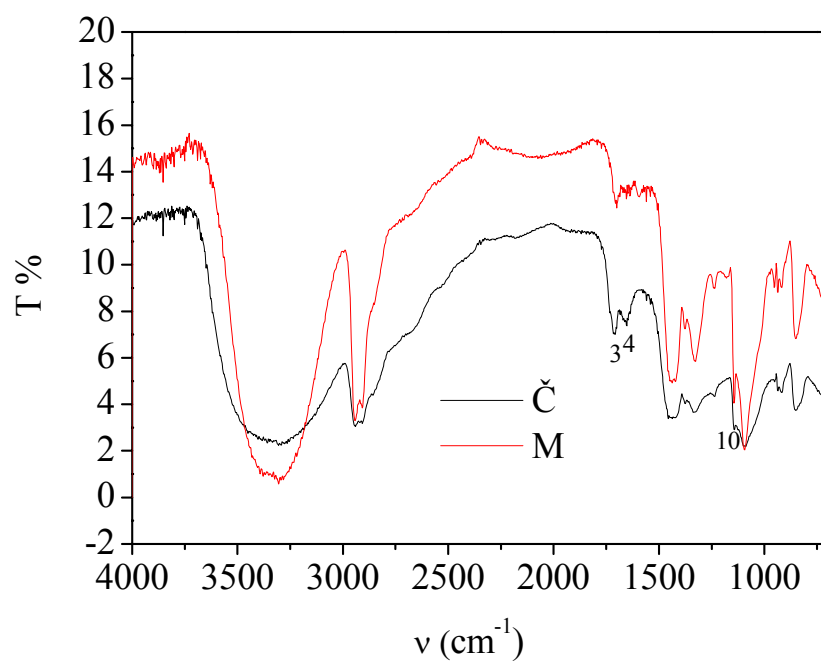
Tabulka 10 Vysvětlení jednotlivých píků spektra³⁵

ν (cm^{-1})	Intenzita	Typ	Číslo v obrázku
3340 ± 10	Velmi silná	$\nu(\text{OH})$	1
2942 ± 10	Silná	$\nu_a(\text{CH}_2)$	2
1718	Proměnlivá	$\nu(\text{C=O})$	3
1654	Proměnlivá	Absorbovaná voda	4
1590	Proměnlivá	$\nu(\text{C=O})$	5
1450	Silná	$\delta(\text{CH}_2)$	6
1401	Slabá	$\delta(\text{CH})$	7
1347	Střední	$\delta(\text{OH})$	8
1282	Proměnlivá	Zbytkový CH_3CO	9
1143 ± 5	Střední ale proměn.	H-vazby OH v kr. obl.	10
1100	Silná	C-O nevazeb. amorfni	11
937	Střední	$\nu_s(\text{CO})$	12
858	Střední	$\gamma_r(\text{CH}_2)$	13

Při porovnání spekter čistého a modifikovaného polyvinylalkoholu (Obr. 59) docházíme k závěru, že daná spektra se liší hlavně v oblasti píků 3, 4 a píku 10. (U modifikovaného PVAI můžeme vidět v oblasti píků 3, 4 kromě těchto dvou píků připadajícím skupinám C=O a absorbované vodě, ještě pík v oblasti vlnočtů 1650 cm^{-1} připadající dvojně vazbě methakrylátové skupiny. Nárůst píku 10 u mPVAI odpovídá nárůstu krystalického podílu.)



Obr. 58 IR spektrum čistého PVAI



Obr. 59 IR spektra čistého a modifikovaného PVAI

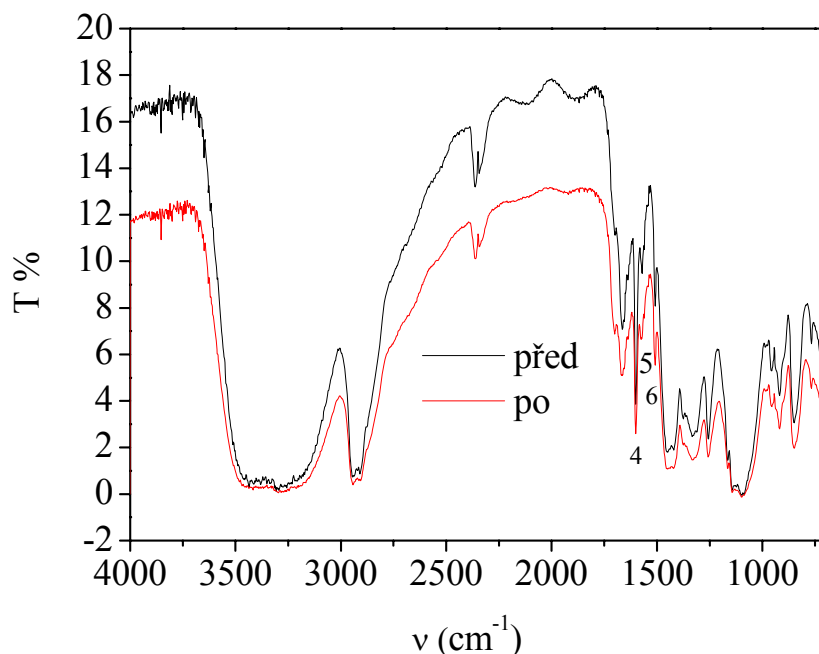
4.7 Studium vlastností 3D polymerních sítí

4.7.1 Studium vlastností tenkých polymerních sítí

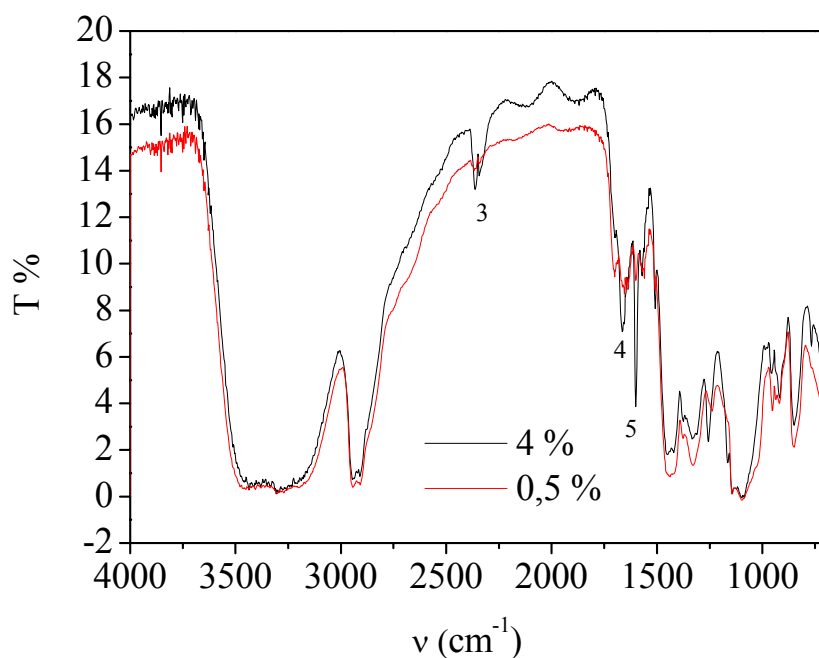
Tenké fólie byly použity pro IR spektroskopii. Připravené fólie byly proměřeny jak před zesíťováním, tak po něm a pořízená spektra byla srovnávána.

Při srovnání IR spekter získaných z tenké fólie PVAI + 4 hm.% iniciátoru (Obr. 60) bylo zjištěno, že v IR spektru nejsou pozorovány žádné větší rozdíly před a po expozici. Z grafu (Obr. 60) je dále patrné, že benzenové jádro, jež je součástí iniciátoru, zůstává i po expozici neporušeno (píky 4, 5, 6).

Na obrázku (Obr. 61) je možné vidět IR spektra jednak systému s 0,5 hm.% iniciátoru a jednak systému se 4 hm.% iniciátoru. Při srovnání těchto dvou spekter vidíme, že jediné rozdíly jsou patrné ve velikosti píků (4, 5), což jsou píky připadající dvojným vazbám benzenového jádra iniciátoru. Proto je logické, že v systému se 4 hm.% iniciátoru musí mít tyto píky mnohem větší intenzitu (je zde přítomno větší množství iniciátoru) než v případě 0,5 hm.% iniciátoru. Další rozdíl, který je možné zaznamenat v obrázku (Obr. 61) je u píku 3. Tento pík připadá skupině CO_2 . Z toho je patrné, že při měření vzorku se 4 hm.% I 2959 se v měřicí komoře nacházelo mnohem více CO_2 než při měření vzorku s 0,5 hm.% iniciátoru, kdy hodnota CO_2 v tomto případě klesla téměř na nulu.



Obr. 60 IR spektrum systému PVAI + iniciátor (4 % I 2959)



Obr. 61 Srovnání IR spektr PVal s 4 % iniciátoru a s 0,5 % iniciátoru

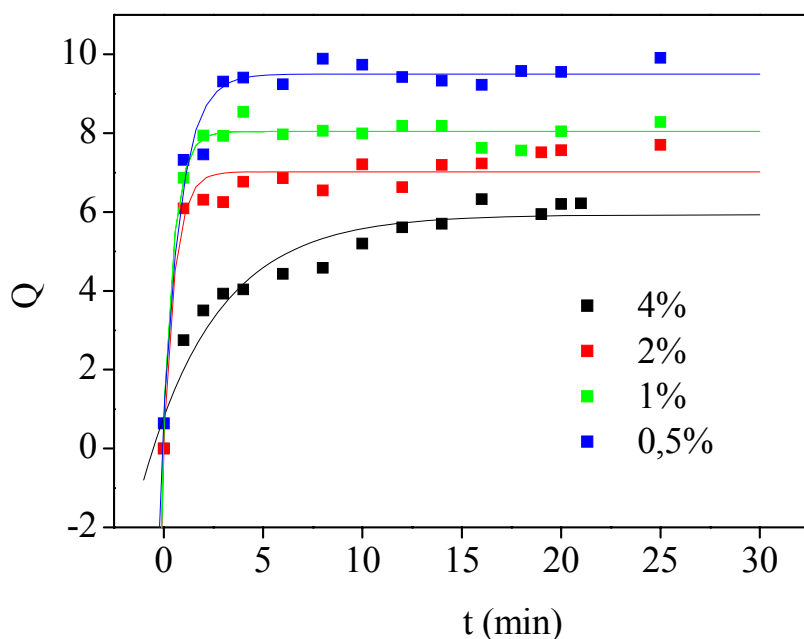
4.7.2 Studium vlastností tlustých polymerních sítí

Pro toto studium byly připraveny dle postupu uvedeného v kapitole 3.8 200 μm fólie. Z gravimetrického měření byl vypočítán stupeň nabotnění (39) a byla vynesena závislost $Q = f(t)$, ze které bylo zkoumáno, zda množství iniciátoru nějakým způsobem ovlivní průběh botnění. (Obr. 62).

Všechny vzorky mají stejný obsah síťovacích skupin, liší se pouze množstvím iniciátoru. Kdyby bylo síťování úplné a ideální, lišila by se jeho rychlost, ale konečné produkty by byly totožné a pohlcovaly by stejné množství vody.

Jak je patrné z grafu (Obr. 62), stupeň nabotnění roste s rostoucím množstvím iniciátoru v systému, z čehož plyne, že nedošlo ke kompletnímu zesíťování. Z toho usuzujeme, že terminace mohla probíhat tzv. radikálovou okluzí.

Viskozita našeho systému je velmi vysoká, síťování probíhá pod teplotou skelného přechodu, tudíž pohyblivost aktivních konců řetězců je značně omezena, a proto propagační krok reakce byl velmi krátký. To mělo za následek, že nedošlo ke kompletnímu zesíťování systému. Nejmenšího zesíťování bylo dosaženo u systému s nejmenším přídatkem iniciátoru, proto byl stupeň nabotnění u tohoto systému nejvyšší.



Obr. 62 Závislost stupně nabotnutí na čase

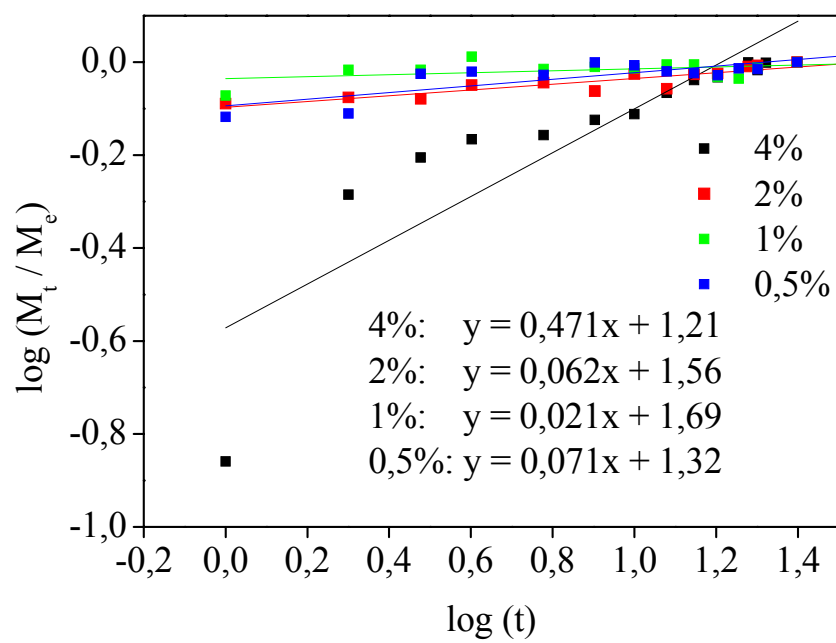
Dále bylo zjištěno, že při vysušení vzorku došlo k úbytkům hmotnosti. To také potvrzuje fakt, že nedošlo ke kompletnímu zesíťování. Volné řetězce se v průběhu botnění ze systému vyplavovaly. Přehled jednotlivých ztrát hmotnosti můžeme vidět v tabulce (Tabulka 11).

Tabulka 11 Přehled úbytků hmotností

Koncentrace iniciátoru	4%	2%	1%	0,5%
Rozdíl hmotnosti (g)	+0,0030	-0,0159	-0,0184	-0,0176

Znamínko (+) v tabulce znamená, že u tohoto typu vzorku nedošlo k žádnému úbytku hmotnosti, z čehož by se dalo usuzovat, že systém je kompletně zesíťován, proto nedochází k uvolňování řetězců. U ostatních vzorků byl pozorován jistý pokles hmotnosti, což značí neúplnost prosíťování.

Pro ověření průběhu botnění byly vyneseny závislosti $\log(M_t/M_e) = \log(t)$ (Obr. 63). Ze směrnic jednotlivých křivek bylo zjištěno, že nejsme schopni určit, o jaký typ difúze se v našem případě jedná (ve všech případech je parametr $a < 0,5$). Tak nízkou hodnotu tohoto parametru si vysvětlujeme tím, že naše fólie měly v porovnání fóliemi uvedenými v článku 32 5× menší tloušťku, což ovlivnilo kinetiku botnění a také přesnost a správnost gravimetrického stanovení.



Obr. 63 *Závislost $\log(M_t/M_e) = \log(t)$*

5 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo prostudovat vliv koncentrace iniciátoru, síťujících skupin a případně dalších pomocných látek na fotochemickou citlivost. Dále měly být prostudovány vlastnosti vzniklých 3D polymerních sítí.

- ◆ Bylo zjištěno, že množství iniciátoru ve studovaném rozsahu koncentrací pozitivně ovlivňuje rychlost polymerizace. Čím více iniciátoru je přítomno v systému, tím se zvyšuje fotochemická citlivost (tím rychleji polymerizační reakce poběží).
- ◆ Na ovrstvování byl používán běžně mPVAI se stupněm konverze asi 4 mol.% čímž byl zajištěn kompromis mezi rozpustností systému ve vodě a obsahem dvojných vazeb v systému, jejichž přítomnost je nezbytná pro síťovací reakce.
- ◆ Byla snaha zvednout spektrální citlivost z UVC oblasti i do vyšších oblastí vlnových délek (UVB a UVA) použitím jiného druhu fotoiniciátoru než I 2959. Toho sice bylo dosaženo (posunula se spektrální citlivost), bohužel to ale nevedlo ke zvednutí fotochemické citlivosti fotorezistu. S ostatními typy fotoiniciátorů (kromě I 2959) měla fotocitlivá kompozice charakter mikroheterogenní směsi, což způsobilo, že přenos radikálů nebyl tak účinný. To má za následek pokles fotochemické citlivosti. (V případě I 2100 byla připravena stabilní emulze a v případě I 819 suspenze).
- ◆ Bylo zkoumáno, jak se změni fotochemická citlivost po přidavku pomocné látky. Tato pomocná látka fungovala v systému jako změkčovaadlo, a tudíž se zkoumal průběh síťování nad teplotou skelného přechodu. Bylo zjištěno, že při použití vhodného změkčovaadla dochází ke zvýšení rychlosti polymerizační reakce až 50×. Za nejvhodnější změkčovaadlo polyvinylalkoholu považujeme glycerol.
- ◆ Vlastnosti vzniklých 3D polymerních sítí byly studovány jednak pomocí IR spektroskopie a jednak pomocí gravimetrické analýzy. Z IR spekter pořízených pro tytéž fólie před expozicí a po ní bylo zjištěno, že změny nastávající ve struktuře polymeru nejsou IR spektroskopii detekovatelné (máme na mysli hlavně změny v rozpustnosti polymeru). Je to dáno tím, že množství síťujících skupin je tak malé, že nejsme schopni nějaké významnější změny v IR spektru zaznamenat.
- ◆ Při gravimetrické analýze tlustých (200 μm) fólií bylo předpokládáno, že všechny vzorky budou zcela prosíťované. Tudíž že všechny budou botnat stejně. Protože tomu tak ale nebylo, lze předpokládat, že propagační část reakce je velmi krátká a růst makroradikálu se zastaví po několika krocích. Proto množství fotoiniciátoru ovlivňuje hmotnost zesíťování. Jelikož systém s nejmenším množstvím fotoiniciátoru botnal nejlépe, můžeme z toho usuzovat, že tento systém byl zesíťován nejméně.
- ◆ Dále byl studován průběh botnání. Zde jsme předpokládali, že po vynesení závislosti $\log(M_t/M_e) = \log(t)$ budeme schopni ze směrnice určit o jaký typ difúze se jedná. Jelikož ale byly připraveny příliš tenké fólie, velikost parametru a (směrnice přímky) byla příliš malá a nepodařilo se nám zjistit charakter difúze.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- ¹ Finch, C. A. *Polyvinyl Alcohol, Properties and Applications*, John & Sons Ltd., London-New York-Sydney-Toronto, 1973, 598 p. ISBN 0 471 25892 X.
- ² Gohil, J. M.; Bhattacharya, A.; Ray, P. Studies on the Cross-linking of Poly(Vinyl Alcohol), *Journal of Polymer Research*, 2003, pp. 161–169.
- ³ Mleziva, J.; Kálal, J. *Základy makromolekulární chemie*, 1. vyd., Nakladatelství technické literatury, Praha 1986, 380 s.
- ⁴ Prokopová, I. *Makromolekulární chemie*, 1. vyd., Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2004, 208 s., ISBN 80-7080-554-4.
- ⁵ Endruweit, A.; Johnson, M. S.; Long, A. C. Polymer Composite, *ProQuest Science Journals* 2006, pp. 119–128.
- ⁶ Durdáková, L. Příprava světlocitlivých derivátů polyvinylalkoholu. Diplomová práce. *FCH VUT v Brně*. 2006, s.14, 15.
- ⁷ Lapčík, L.; Pelikán, P.; Čeppan, M. *Fotochemické procesy*, 1. vyd., Bratislava Alfa, 1989, 418 s. ISBN 80-05-00049-9.
- ⁸ Reiser, A. Photoreactive polymers, *The Science and Technology of rezists*, John Wiley & Sons, New York, 1989, pp. 22–61, pp. 294–331.
- ⁹ Ciba, Ciba® Irgacure® 2959 Photoinitiator, *Ciba Specialty Chemicals Inc.*, Basle, 1999, pp. 1–3.
- ¹⁰ Ciba, Ciba® Irgacure® 2100 Photoinitiator, *Ciba Specialty Chemicals Inc.*, Basle, 2003, pp. 1–4.
- ¹¹ Ciba, Ciba® Irgacure® 819 Photoinitiator, *Ciba Specialty Chemicals Inc.*, Basle, 2001, pp. 1–3.
- ¹² Malijevský, A.; Novák, J. P.; Labík, S.; Malijevská, I. *Breviář fyzikální chemie*, Ústav Fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 2001, 337 s.
- ¹³ Kučera, M. *Makromolekulární chemie, Synthesa molekul*, 1. vyd., Vutium, Vysoké učení technické v Brně, 1999, 129 s.
- ¹⁴ Ducháček, V. *Polymery, výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, 1. vyd., Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 1995, 380 s. ISBN 80-7080-241-3.
- ¹⁵ Bartovská, L.; Šišková, M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, 5. vyd., Vydavatelství VSCHT Praha, 2005, s. 201-203, ISBN 80-7080-579-X.

-
- ¹⁶ Kučera, M. *Vznik makromolekul I. obecné poznatky o zákonitostech tvorby polymerů*, 1. vyd., VUTUM, Brno, 2003, 61 s. ISBN 80-214-2127-4.
- ¹⁷ Kučera, M. *Vznik makromolekul II. nové poznatky o zákonitostech tvorby polymerů*, 1. vyd., VUTUM, Brno, 2003, 65 s. ISBN 80-214-2126-6.
- ¹⁸ Stepto, R. F. T. *Polymer networks, principles of their formation structure and properties*, 1. vyd., Blackie Academic&professional, an imprint of Thomson Science, Londýn, 1998, p. 75, ANSI/MISO Z39.48-1992.
- ¹⁹ Jenkins, A. D.; Kratochvíl, P.; Stepto, R. F. T.; Suter, U. W. Glossary of basic terms in polymer science, *Pure & Appl. Chem*, Great Britain, 1996, Vol. 68, pp. 228–231.
- ²⁰ Mayo, F. R.; Lewis, F. M. Copolymerization I. A basic for comparining the bihaviour of monomers in copolymerization; The copolymerization of styrene and methylmethacrylate, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, pp. 1594–1601.
- ²¹ Online, http://en.wikipedia.org/wiki/Mayo-Lewis_equation, poslední úprava 14. 6. 2007; citováno 10. 1. 2008.
- ²² Duin, M. Chemistry of EPDM cross-linking, Gellen (Netherlands), 2002, pp. 150–156.
- ²³ Pekař, M.; Klučáková, M.; Veselý, M.; Čeppan, M. *Fyzikální chemie a fotochemie*, 1. vyd., Vysoké učení technické v Brně, Brno 2003, pp. 101–103, ISBN 80-214-2470-2.
- ²⁴ Bakule, R.; Dušek, K.; Fortelný, I.; Ilavský, M.; Janáček, J.; Kolařík, J.; Kovář, J.; Nešpůrek, S.; Raab, M. *Základy fyziky pevných polymerů II díl*, Řada M-monografie, Svazek M-17, Ústav makromolekulární chemie CSAV, Praha 1988, s. 3.
- ²⁵ Baldrian, J.; Biro3, J.; Houska, M.; Pelzbauer, Z.; Pivcová, H.; Pleštil, J.; Schmidt, P.; Sikora, A.; Spěváček, J. *Základy fyziky pevných polymerů I díl*, Řada M-monografie, Svazek M-16, Ústav makromolekulární chemie CSAV, Praha 1987, 211 s.
- ²⁶ Böhm, S.; Voltrová, S. *Strukturní analýza organických sloučenin*, 1. vyd., Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 1995, 152 s. ISBN 80-7080-235-9.
- ²⁷ Online, http://en.wikipedia.org/wiki/Differential_scanning_calorimetry#DSC_curves, poslední úprava 10. 11. 2007; citováno 17. 2. 2008.
- ²⁸ Miranda, T. M. R.; Gonçalves, A. R.; Amorim, M. T. P. Ultraviolet-induced crosslinking of poly(vinyl alcohol) evaluated by principal component analysis of FTIR spectra, *Society of Chemical industry*, Polym International, 2001, pp. 1068–1072.
- ²⁹ Cavalieri, F.; Miano, F.; D'Antona, P.; Paradossi, G. Study of gelling behavior of poly(vinyl alcohol)-methacrylate for potential utilizations in tissue replacement and drug delivery, *American chemical society*, 2004, 5, pp. 2439–2446.

-
- ³⁰ Jang, J.; Lee, D. K. Plasticizer effect on the melting and crystallization behavior of polyvinyl alcohol, Seoul National University, South Korea, 2003, pp. 8139–8146.
- ³¹ Urushizaki, F.; Yamaguchi, H.; Nakamura, K.; Numajiri, S.; Sugibayashi, K.; Morimoto, Y. Swelling and mechanical properties of poly(vinyl alcohol) hydrogels, Elsevier science Publishers B. V. (Biomedica Division), International Journal of Pharmaceutics, 1990, pp. 135–142.
- ³² Singh, B.; Chauhan, G. S.; Sharme, D. K.; Chauham, N. The release dynamics of salicylic acid and tetracycline hydrochloride from the psyllium and polyacrylamide based hydrogels (II), *Carbohydrate Polymers*, Himachal Pradesh University, India, 2006, pp. 559–565.
- ³³ Ciba Specialty Chemicals Int., Photoinitiators for UV curing, Key products selection guide, Ciba Specialty Chemicals, Switzerland, 2003.
- ³⁴ Rault, J.; Gref, R.; Ping, Z. H.; Nguyen, Q. T.; Néel, J. Glass transition temperature regulation effect in a poly(vinyl alcohol)–water systém, *Polymer*, Elsevier Science Ltd, Great Britain, 1995, pp. 1655–1661.
- ³⁵ Bruno, T. S.; Svorons, P. D. N. *CRC Handbook of Fundamental Spectroscopic Correlation Charts*, Taylor & Francis, USA 2006, 223 p. ISBN 0-8493-3250-8.

7 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

ATR	attenuated total reflection (celková potlačená reflektance)
D	optická hustota
DMFA	dimethyl formamid
DMSO	dimethyl sulfoxid
DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie
g	gram
GMA	glycidyl methakrylát
H	osvit
hm. %	hmotnostní %
I 819	Irgacure 819
I 2100	Irgacure 2100
I 2959	Irgacure 2959
IR	infračervené
KMnO ₄	manganistan draselný
KOH	hydroxyd draselný
min	minuty
ml	mililitr
mol. %	molární %
mPVAI	modifikovaný polyvinylalkohol
Mr	molární hmotnost
mW	miliwat
N _{PVAc}	počet acetátových jednotek
N _{PVAI}	počet vinylových jednotek
N _{PVGMA}	počet glycidyl methakrylátových jednotek
PEG	polyethylenglykol
PVAI	polyvinylalkohol
s	sekundy
S	fotochemická citlivost
Terc. Aminy	terciální aminy
T _g	teplota skelného přechodu
T _t	teplota tání
UV	ultrafialové
UVA	ultrafialové záření o vlnové délce 330 nm–380 nm
UVB	ultrafialové záření o vlnové délce 290 nm–330 nm
UVC	ultrafialové záření o vlnové délce 200 nm–290 nm
VIS	viditelný
ε	molární absorpční koeficient
λ	vlnová délka
μm	mikrometr