



Pedagogická
fakulta
Faculty
of Education

Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Pedagogická fakulta

Katedra aplikované fyziky a techniky

Diplomová práce

Úprava povrchu textilií pomocí plazmového výboje

Vypracoval: Bc. Radim Stehlík

Vedoucí práce: Mgr. Pavel Černý, Ph.D

České Budějovice, 2019

Abstrakt:

Diplomová práce pojednává o povrchové úpravě bavlněné textilie za pomoci nízkotlakého mikrovlnného plazmového výboje. Hlavními použitými materiály pro tento experiment uvedené v práci jsou bavlněná textilie a hexametyldisiloxan. Vlastní experiment je zaměřen na modifikaci bavlněné textilie pro zlepšení hydrofobních vlastností. Při povrchové úpravě bylo použito procesního plynu argonu. U jednotlivých ošetřovaných vzorků bylo operováno se změnami průtoku procesního plynu a dobou, po kterou byl prováděn proces výše jmenované úpravy. Pro analýzu dosažených výsledků experimentu bylo využito dvou metod. První metoda byla zaměřena na zjištění změn hydrofobních vlastností v podobě smáčivosti u neošetřeného vzorku v porovnání s dalšími ošetřenými vzorky za pomoci kapkové metody. Pro následné studium možných změn povrchové topografie bylo využito elektronového mikroskopu. Z pohledu zkoumaných výsledků modifikace byl zjevný rozdíl hydrofobních vlastností při užití kapkové metody spolu se změnou topografie povrchu pořízenou na elektronovém mikroskopu u zkoumaných vzorků bavlněné textilie. Samotné vyhodnocení jednotlivých metod poukazuje na žádoucí změny modifikované bavlny v porovnání s bavlnou nemodifikovanou. Bližší informace týkající se výsledků experimentu v závislosti na změnách jednotlivých parametrů při procesu ošetření bavlny za pomoci nízkotlakého mikrovlnného plazmového výboje jsou uvedeny v práci.

Klíčová slova:

Hydrofobita, smáčivost, plazmová funkcionalizace, HMDSO, bavlněná textilie.

Abstract:

The thesis deals with the surface modification of cotton fabric by low-pressure microwave plasma discharge. The main materials used for this experiment are cotton fabrics and hexamethyldisiloxane. The experiment itself is focused on the modification of cotton fabric to improve hydrophobic attributes. An argon process gas was used in the surface modification. The individual treated samples were operated with changes in process gas flow and the time during which the above-mentioned modifications was performed. Two methods were used to analyze the results of the experiment. The first one was aimed at determining changes in hydrophobic attributes in the form of wettability in an unmodified sample compared to other modified samples using the droplet method. An electron microscope was used for the subsequent study of possible changes in surface topography. From the point of view of the examined results, the difference in hydrophobic properties was observed when using the droplet method together with the change in the topography of the surface obtained on the electron microscope in the cotton samples examined. The actual evaluation of individual methods points to the desirable changes in modified cotton compared to unmodified cotton. Further information regarding the results of the experiment, depending on the changes in individual parameters in the cotton treatment process using low pressure microwave plasma discharge, are presented in the thesis.

Key Words:

Hydrophobicity, wettability, plasma functionalization, HMDSO, cotton fabrics.

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury. Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě - v úpravě vzniklé vypuštěním vyznačených částí archivovaných Pedagogickou fakultou elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích dne 12. července 2019

(Stehlík Radim)

Poděkování

Rád bych touto formou poděkoval mému školiteli, panu Mgr. Pavlu Černému, Ph.D., za jeho vstřícný přístup, poskytnutí celé řady podnětných materiálů a cenné rady v průběhu vedení mé diplomové práce. Dále chci poděkovat své rodině, přátelům a spolužákům za podporu v průběhu celého studia.

Obsah

Úvod	7
1 Teoretická část.....	8
1.1 Materiály na bázi celulózy	8
1.1.1 Bavlna	12
1.2 Plazma.....	13
1.2.1 Základní vymezení plazmatu	15
1.2.2 Plazmové výboje.....	18
1.2.2.1 Nízkotlaký mikrovlnný výboj	19
1.2.3 Plazmové technologie	21
1.2.3.1 Plazmová funkcionalizace.....	21
1.2.3.2 PECVD.....	23
2 Materiály a metody.....	26
2.1 Použité materiály.....	26
2.1.1 Bavlněná textilie	26
2.1.2 Hexametyldisiloxan	26
2.2 Použité metody.....	28
2.2.1 Povrchová úprava pomocí mikrovlnného plazmového výboje.....	28
2.2.2 Kapková metoda	31
2.2.3 Elektronová mikroskopie	34
3 Praktická část.....	40
3.1 Předběžné experimenty	40
3.2 Výsledky a diskuze	41
3.2.1 Měření smáčivosti kapkovou metodou	41
3.2.2 Analýza topografie povrchu pomocí SEM	52
3.2.3 Navržený zobecněný mechanismus hydrofobizace povrchu bavlněného vlákna	54
Závěr	56
Literatura	57

Úvod

Spolu s rozvojem naší industriální společnosti jsou kladeny čím dál vyšší požadavky na materiály, které musí splňovat stále náročnější kritéria pro využití v různých aplikačních oblastech. Jednou z cest, která může do značné míry těmto požadavkům na materiály vyhovět, je využívání plazmových technologií. Tyto technologie představují efektivní možnost v oblasti modifikace povrchu materiálů pro automobilový, elektronický, zdravotnický, textilní a další průmysl [1].

Plazmové technologie představují perspektivní možnost pro aplikace, u kterých je v současné době užíváno úprav založených na principu chemického nebo mechanického působení na povrch materiálu, pro dosažení lepších vlastností. V případě těchto dvou metod jsou s úpravou povrchu spojeny nežádoucí aspekty v podobě ekologické zátěže, jak tomu může být u principu chemického, nebo se lze setkat s porušením povrchu materiálů u úprav mechanických. Těmto problémům je možné předejít využitím procesů využívajících plazma.

Procesy využívající plazma jsou jednou ze zajímavých technologií, která je založena na principu fyzikálního působení na povrch materiálu měnící jeho vlastnosti. Současným trendem u výroby v průmyslových odvětvích je zaměření na co možná nejefektivnější možnosti, které kladou důraz na vysokou ekonomičnost, dlouhotrvající odolnost a chemickou šetrnost v rámci životního prostředí. S výše uvedenými aspekty koresponduje využívání zmiňované technologie. Díky svým vlastnostem, jimiž tato metoda disponuje v rámci řešené problematiky současnosti, je pro budoucí aplikace zajímavou možností, která však již dnes postupně nachází své uplatnění v praxi [2, 3].

Tato diplomová práce pojednává o zmiňovaném principu modifikace povrchu za pomoci nízkotlakého mikrovlnného plazmového výboje se zaměřením na bavlněné textilie. Cílem práce je podat nezbytné penzum informací týkajících se užitých materiálů a metod v experimentální části. Dalším cílem je provedení předběžných experimentů zaměřených na prvotní optimalizaci procesních parametrů aparatury pro ošetřování bavlněné textilie. Mezi další cíle patří povrchová modifikace textilie se zaměřením na hydrofobní vlastnosti. Pro vyhodnocování změn hydrofobních vlastností bude použito smáčivosti kapkovou metodou. Pro analýzu topografie povrchu bude využit elektronový mikroskop. Závěr práce bude věnován ucelené prezentaci dosažených výsledků.

1 Teoretická část

1.1 Materiály na bázi celulózy

V posledních letech je zaznamenána snaha průmyslu o pokusy snížení závislosti na ropě a jejich produktů v závislosti na zlepšení životního prostředí. Tato snaha vede k průzkumu ekologicky šetrnějších a udržitelnějších materiálů, které by do budoucna měly nahradit tyto stávající. Veliký nárůst výroby a využívání plastů v každé oblasti našeho života vede k obrovskému nárůstu odpadních materiálů z plastů. Klíčovou roli v hledání přijatelných alternativ zde hrají přírodní vlákna a přírodní polymery [4].

U mnoha rozvojových zemí představuje pěstování textilních rostlin na bázi celulózy veliký přínos pro národní hospodářství. Získávání vláken z různých druhů rostlin je řazeno spolu s materiály živočišného původu na první místo především díky vlastnostem v oblasti kvality, která je těžko dosažitelná v případě vláken umělých.

Podle původu vlákna jsou textilní rostliny rozděleny do čtyř základních skupin. V případě bavlníku a kapoku jsou jmenované rostliny zařazeny do skupiny, u které je vlákno poskytováno ze semen. U dalšího typu rostlin (konopí, len) jsou získávána vlákna ze stonku. Další kategorií jsou rostliny poskytující vlákna z vlastních plodů. Do této skupiny spadá kokosová palma nebo lufa. V poslední kategorii jsou rostliny poskytující vlákna ze svých listů, mezi ně patří např. agáve a juka.

Hodnocení kvality jednotlivých vláken u vybraných typů rostlin je prováděno na základě jejich charakteristik. Mezi základní charakteristiky patří pevnost, délka, specifická hmotnost a jemnost vyjadřující tloušťku vláken. Dalšími charakteristikami užívanými k hodnocení jsou barva, hřejivost, lesk, čistota, tvárnost a vodivost vláken [5].

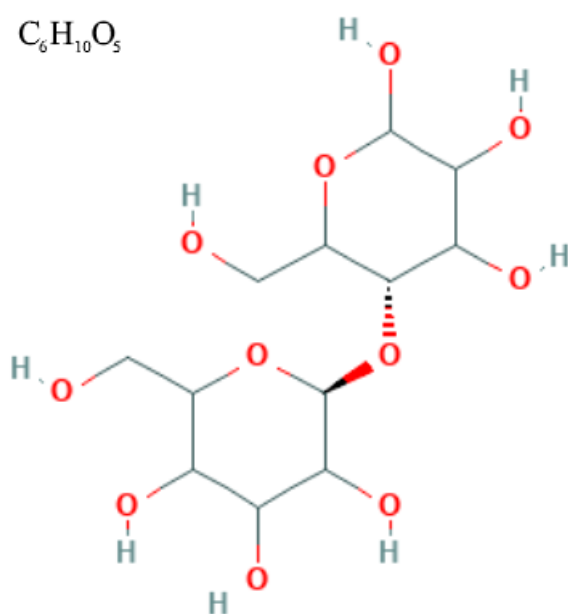
Mezi výhody přírodních vláken patří nízká hustota, dobré akustické a tepelné izolační vlastnosti, nízká energetická náročnost při výrobě, zlepšení kvality ovzduší v důsledku jeho čištění při samotném růstu rostlin, ze kterých jsou vlákna získávána, možnost zpracování bez jakéhokoli opotřebení nástrojů a možnost termální recyklace. Jako jednou z dalších výhod je považována vysoká perspektiva v oblastech chudých a rozvojových zemí.

Za nevýhody lze u přírodních vláken považovat absorpci vlhkosti spolu s bobtnáním vláken. Tento jev je zapříčiněn přítomností hydroxylových funkčních skupin v celulózovém řetězci interagujících s vodními molekulami. Tato skutečnost vede

k následnému zhoršení mechanických vlastností a v krajních případech až k popraskání samotné matrice. Jako další nevýhody lze uvést hořlavost vláken, nižší životnost vláken, horší mechanické vlastnosti v porovnání s jinými typy vláknitých výztuží, omezenou maximální teplotou při zpracování a nižší životnost [6].

Základní stavební složku rostlinných buněčných stěn tvoří celulóza. V jednotlivých typech vláken se obsah celulózy liší, přičemž nejvyšší zastoupení této základní stavební složky je v bavlněném vlákne. 82,7 %. V porovnání s bavlnou obsahuje juta jen 61 – 71 % již zmiňované celulózy [7].

Celulóza je nejrozšířenějším biopolymerem, který má své zastoupení na planetě Zemi. Svým chemickým složením je zařazena mezi lineární polysacharidy. Tato látka je bez zápachu a chuti. Její název pochází z latinského názvu cellula – buňka. U buněčných stěn fotosyntetizujících organismů představuje celulóza elementární materiál. V přírodě je její výskyt v různém poměru s doprovodnými látkami mezi které patří kutocelulóza, lignocelulóza a pektocelulóza. Její složení je tvořeno 49,39 % kyslíku, 44,44 % uhlíku a 6,17 % vodíku. Na obrázku 1 je znázorněn její chemický a strukturní vzorec [8, 9, 10, 11].



Obrázek 1: Chemický a strukturní vzorec celulózy [12].

Buněčnou stěnu lze považovat za kompozitní systém, ve kterém celulóza zastává svou funkci jakožto vyztužující prvek pevný na tah formou tzv. mikrofibril. Pevnost celulózy tvořených miofibril je udávána až do 5 GPa, modul pružnosti může dosáhnout

70 GPa. Díky těmto vlastnostem jsou celulózová vlákna velice perspektivní jako materiál využívaný především v různých typech kompozitních materiálů [11].

V případě působení vyšších teplot na celulózu dochází k následné tepelné degradaci, není totiž termoplastická ani tavitelná. Rozklad u celulózy probíhá při teplotě převyšující 180 °C. Teplota jejího tání se nachází v rozmezí 260 – 270 °C [13].

Uplatnění celulózy lze nalézt v nejrůznějších oblastech lidské činnosti. V medicíně se s celulózou lze setkat v podobě hemostatických prostředků uplatňovaných ve formě vstřebatelných želatinových houbiček pro účinné a rychlé zastavení krvácení nebo ji lze využívat pro obvazové materiály. Často je užívána ve formě netkaných i tkaných plošných textilních materiálů pro aplikaci desinfekčních prostředků pro očištění pokožky před a po aplikaci injekčních stříkaček nebo infuzí. S jejím využitím se lze setkat mimo jiné i v papírenském a potravinářském průmyslu [14].

Důležitost celulózy spočívá v její praktické nevyčerpatelnosti jakožto obnovitelného zdroje bioenergie. V množství a rozmanitosti zdrojů tento přírodní polymer předčí všechny ostatní přírodní organické látky. Její produkce převyšuje 11×10^{10} tun po celém světě. Výskyt celulózy není pouze v buněčných stěnách všech rostlin, ale je možné ji nalézt např. i u živých organismů nebo hub. Hlavními zdroji celulózy jsou především dřevo a bavlna. V bavlně se celulóza vyskytuje téměř v čisté podobě. U dalších zdrojů je celulóza zpravidla doprovázena ligninem, pektiny, hemicelulózou, pryskyřicemi a jinými látkami. Procentuální zastoupení celulózy u vybraných rostlinných zdrojů je uvedeno v tabulce 1 [8, 9, 15, 16].

Zdroj	Zastoupení celulózy [%]
Kůra stromů	20-30
Zelené řasy	20-40
Dřevo	40-50
Sláma	40-50
Bambus	40-55
Juta	60-65
Konopí	70-75
Len	75-80
Bavlna	90-99

Tabulka 1: Obsah celulózy u vybraných rostlinných zdrojů [8].

Vlastnosti celulózy

Chemické

Jednotlivé monomerní jednotky celulózy obsahují jednu primární hydroxylovou skupinu na šestém uhlíku a dvě sekundární hydroxylové skupiny nacházející se na druhém a třetím uhlíku reagující na chemické podněty odlišnými způsoby. Při reakcích s anorganickými a organickými kyselinami dochází ke vzniku esterů, v případě roztoků alkalických louhů celulóza bobtná a vzniká alkaliceulóza a působením alkalických činidel dochází k tvorbě příslušných éterů [17,18].

Elektrické a povrchové

Celulózový materiál získává při kontaktu s vodou či vodnými a nevodnými roztoky elektrický náboj. Tento náboj vzniká adsorpcí aniontů nebo kationtů z kapalné fáze, nebo může být výsledkem disociace ionizovaných povrchových skupin obsažených v celulózovém materiálu. Zpravidla bývá celulóza nabitá záporně. Příčinou tohoto jevu může být kyselou povahou celulózového materiálu, v důsledku toho odštěpuje protony. Ionty v kapalné fázi vytvářejí druhou elektrickou vlnu nabitou opačně proti první vrstvě elektrických nábojů na povrchu celulózy [17].

Optické

Jedná se o opticky anizotropní látku, projevující se u krystalické celulózy dvojlomem rentgenových paprsků, případně světla. V podobě roztoků je celulóza schopna stáčet rovinu polarizovaného světla [17].

Mechanická pevnost

Celulóza není tavitelná ani termoplastická, v případě působení vyšších teplot dochází k její degradaci. Její rozklad probíhá při teplotě přesahující 180 °C, bod tání je udáván v rozmezí 260 – 270 °C [18].

Bobtnání a sorpce

Celulóza by měla být rozpustná ve vodě vzhledem k obsahu hydroxylových skupin v řádech tisíců jednotek. Oproti silám mezi molekulami celulózy a vody jsou molekulární síly mezi řetězci silnější, v důsledku toho krystalické úseky celulózových makromolekul nepřijímají vodu. V důsledku neúčasti přijímání vody těmito částmi dochází k nerovnoměrnému bobtnání vlákna a vzájemnému posouvání krystalické oblasti. Použitím silných alkálií nebo kyselin lze dosáhnout silného bobtnání celulózy. Tato činidla naruší a uvolní krystalickou stavbu, přičemž voda začne pronikat do krystalických oblastí celulózy [19].

1.1.1 Bavlna

Bavlna je přírodní téměř čistou formou celulózy převážně bílé, nažloutlé nebo šedé barvy. Zřídka je možné se setkat se speciálními odstíny zelené, ale i hnědé barvy. Získávána je ze semen rostliny zvané gossypium, jejíž název v českém jazyce je znám jako bavlník. Její výskyt je ve formě krátkých jednobuněčných vláken o tloušťce 45 μm a délce 10 – 50 mm. Svým tvarem připomíná zploštělou stužku, u jejíž krajů je mírně zesílena a zakroucena do šroubovice. Kompletní chemické složení s procentuálním zastoupením u zralého bavlněného vlákna je uvedeno v tabulce 2 [20, 21, 22].

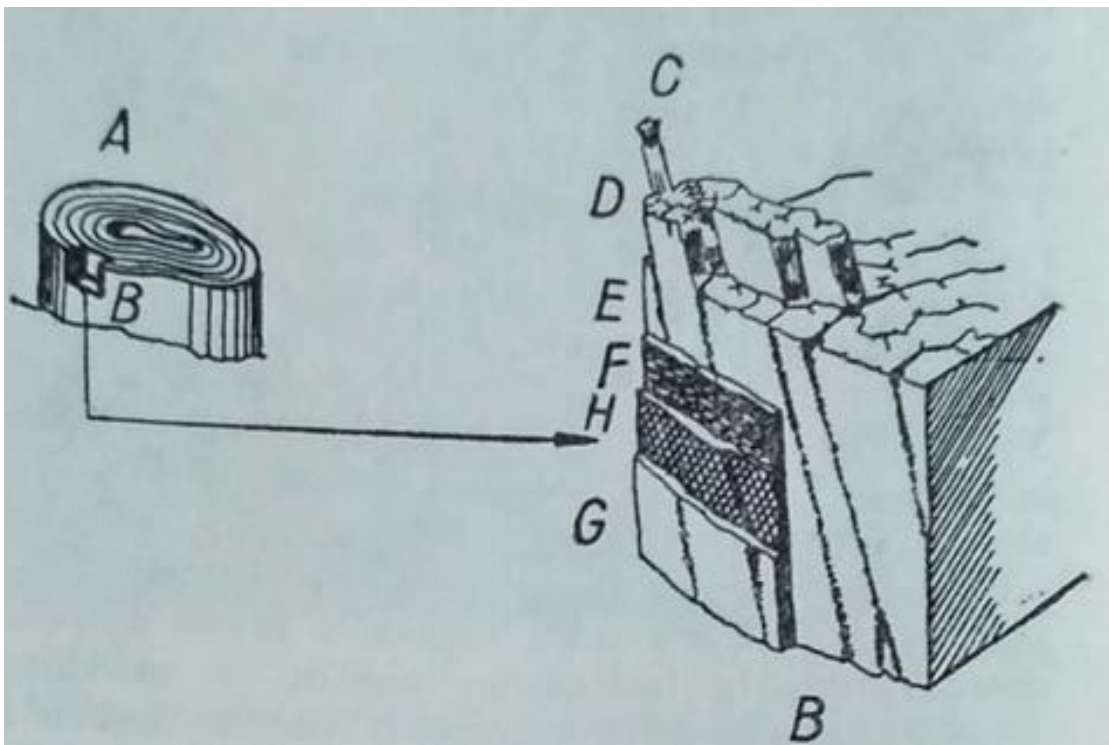
Složka	Zastoupení [%]
Celulóza	94
Bílkoviny	1,3
Popeloviny	1,2
Pektiny	0,9
Organické kyseliny	0,8
Vosk	0,6
Cukry	0,3
Ostatní látky	0,9

Tabulka 2: Chemické složení zralého bavlněného vlákna [20].

Bavlna je nejrozšířenější pěstovanou plodinou na Zemi v oblastech tropických a subtropických. Své nepostradatelné uplatnění nachází především v textilním průmyslu. Poznatky u využití bavlny sahají do období 2500 let př.n.l. na území Indie a Číny, její pěstování bylo také zmapováno v Americe tehdejšími domorodci. Vyjma textilního průmyslu se bavlna hojně využívá ve formě příze pro oplétání a oprádání vodičů a kabelů nebo ve formě pásy ve výrobě točivých strojů, transformátorů a dalších přístrojů hojně využívaných v elektrotechnice. Díky svým dobrých izolačním a akustickým vlastnostem je využívána jako materiál pro stavební účely. Ročně je vyprodukováno kolem 20 tun bavlny [22].

Udávaná pevnost bavlny je 26,5 až 44mN/DTEX, za mokra může dojít k nárůstu její pevnosti až o 10 %. Tažnost za sucha činí 6 – 10 %, za mokra dochází opět k jejímu zvýšení na 7 – 11 %. Jejími dalšími parametry jsou navlhavost 7 %, nasákavost v rozmezí 24 – 27 % při 95% relativní vlhkosti.

Bavlna je tříděna na základě 3 kritérií. Za první kritérium je udávána délka jejích vláken, označována jako stapl. Bavlna, která je kratší má označení jako krátkostaplová, v případě délky v rozmezí 25 – 35 mm bývá označována jako středněstaplová a délka převyšující hranici 35 mm je označena jako dlouhostaplová. V případě druhého kritéria je brán zřetel na její barevnost, lesk, čistotu a stupeň jejího poškození. Třetí kritérium zahrnuje charakter daných vláken, mezi které patří pevnost, jemnost, vláčnost a stejnoměrnost staplu. Na obrázku 2 je znázorněna struktura bavlněného vlákna kde: A označuje bavlněné vlákno, B označuje výřez stěny bavlněného vlákna, C označuje jednotlivé fibrily, D označuje svazek fibril, E označuje sekundární stěnu bavlněného vlákna, F označuje vrstvu pektinu a vosku, G označuje venkovní vrstvu fibril primární stěny a písmeno H označuje vnitřní stěnu fibril primární stěny [21].



Obrázek 2: Struktura bavlněného vlákna [21].

1.2 Plazma

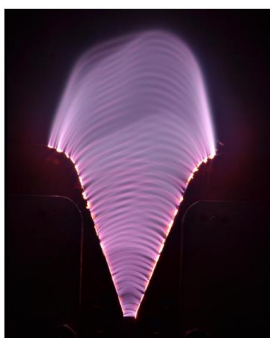
Plazma bývá často popisováno jako čtvrté skupenství hmoty, a tak přirozeným způsobem doplňuje řadu kapalina – plyn – pevná látka.

Roku 1928 jako první použil název plazma pro ionizovaný plyn Irving Langmuir. Pojmenování plazma vycházelo z chování tohoto stavu látky připomínající krevní

plazmu. Langmuir plazma chápal jako oblast výboje v plynu neovlivněnou elektrodami nebo stěnami, přičemž pro něj platí tři vlastnosti. První vlastností jsou volné nosiče elektrického náboje v plazmatu. Druhou vlastností je schopnost plazmatu vykazovat kolektivní chování. Třetí vlastností je kvazineutralita plazmatu. V českém jazyce došlo k ustálení použití rodu ženského pro plazmu krevní. V případě plazmatem označované čtvrté skupenství hmoty je užíváno rodu středního.

Je odhadováno, že přibližně z 99 % je většina atomární látky ve vesmíru ionizována a nachází se ve formě plazmatu. Jsou jím tvořeny mlhoviny, obálky hvězd i jejich nitra, naše Slunce atd. V případě plazmatu na Zemi je tomu ovšem jinak. Zde se s ním setkáme jen minimálně, jelikož životnost plazmatu má velké energetické nároky (vysoká teplota, záření, tlak apod.). Plazma přírodní lze nalézt v kanálech blesků, polárních zářích a v ionosféře. Déle se s plazmatem můžeme setkat v zařízeních, které využívají nejrůznější plazmové technologie pro řezání obrábění, nanášení vrstev atd. V neposlední řadě sem patří také laboratorní technika výzkumných ústavů [23, 24, 25].

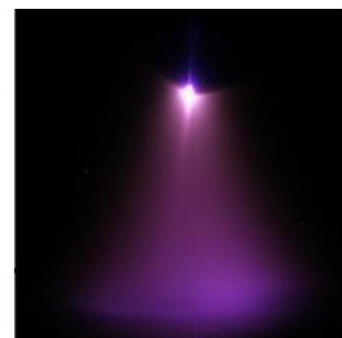
Samotný vznik plazmatu je možný dvěma mechanismy. První mechanismus je založen na principu zahřívání. Tohoto mechanismu lze docílit buďto chemicky hořením, případně termojadernou syntézou. Do prvního mechanismu spadá zahřívání, které je zapříčiněno stlačováním objektů. Tento jev může být zapříčiněn vlivem gravitace, případně elektromagnetickým polem za předpokladu dostatečně vodivého plynného prostředí. Druhým typem mechanismu je vznik plazmatu za pomoci elektrických výbojů. Tento princip lze popsat jako reakce částic na elektrické pole dodávající těmto částicím energii, která je posléze přeměněna na energii kinetickou. Jedná se tedy o mechanismus vzniku elektrického výboje spolu se vznikem plazmatu jako takovým. Vybrané typy výbojů jsou vyobrazeny na obrázku 3 [26, 27].



Gliding arc výboj



Doutnavý výboj



Korónový výboj

Obrázek 3: Vybrané typy výbojů [28, 29, 30].

V případě plazmových technologií dochází k přechodu do popředí především díky neustálému vývoji naší industriální společnosti. Plazmové a plazmochemické technologie bývají v současné době hojně využívány v oblasti výroby elektronických součástek a ve strojírenství, kde jsou kladeny stále vyšší nároky v oblasti mechanických vlastností (pevnost, odolnost vůči korozi a teplotám, tuhost). Pro realizaci povrchových úprav jsou vhodné technologie, které využívají nízkoteplotního plazmatu. Dalším využitím plazmových technologií je výroba kompozitních materiálů, kde je kladen důraz na dosažení vysoké adhezivity materiálu k polymerní matici [31].

1.2.1 Základní vymezení plazmatu

Plazma lze definovat jako kvazineutrální ionizovaný plyn nabitých a neutrálních částic, ve kterém tyto částice vykazují kolektivní chování. Termín "ionizovaný" označuje stav, kdy přinejmenším jeden elektron byl odloučen od podílu atomů nebo molekul. Volně elektrické náboje pak dělají plazma vodivým. V tomto důsledku v něm vytvářejí elektromagnetické pole.

V plazmatu je kolektivním chováním označován jev, při kterém dochází k ovlivňování molekul nabitými částicemi. Nabité částice mohou zapříčinit lokální koncentraci kladného, případně záporného náboje. V důsledku těchto koncentrací dochází ke vzniku elektrických polí ovlivňujících pohyb ostatních nabitých částic ve vzdálených místech. Směs nabitých částic, které tvoří plazma, je velmi rozmanitá, patří mezi ně protony, elektrony, anionty, kationty, radikály, neionizované molekuly a atomy, fotony atd. [24, 25, 32].

Pojem kvazineutralita vyjadřuje přibližnou rovnost koncentrací záporně nabitých elektronů a kladně nabitých iontů v oblastech plazmatu. Díky přítomnosti volných nabitých částic dochází v prostředí plazmatu k vytváření prostorového náboje a elektrostatického pole, které posléze může zpětně silově působit na nabité částice. Plazma jako celek by mělo být elektrický téměř neutrální, nicméně nesmí být natolik neutrální, aby nedošlo ke ztrátě všech elektromagnetických sil v plazmatu [33, 34, 35].

Plazma je charakteristické svými lineárními a plošnými útvary v podobě stěn a vláken, které jsou drženy vlastním magnetickým polem vznikajícím průtokem proudu. V případě pohybu nabitých částic se lze setkat jednak s rotací kolem magnetických indukčních čar, ale tyto částice mohou také driftovat napříč v magnetickém poli [23].

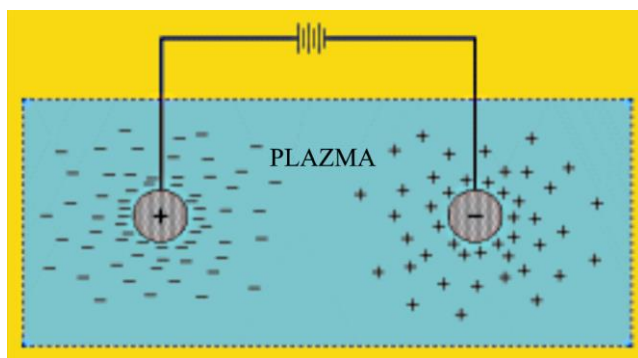
Jelikož je plazma vnímáno jako čtvrté skupenství hmoty, jak zaznělo v předchozí kapitole, je dobré shrnout si jeho základní parametry. Jedná se o veličiny charakterizující plazma a umožňující tak jeho popis a rozdělení. Základními parametry jsou stupeň ionizace plazmatu, Debyeova stínící délka, teplota, hustota nabitých částic, hustota plynu, plazmová frekvence, distribuční funkce energie elektronů atd. [25].

Debyeova stínící délka slouží k definici vzdálenosti nestíněných nábojů v plazmatu. Je závislá na aktuální vzdálenosti mezi dvěma elektricky nabitými částicemi v plazmatu, které při tom na sebe vzájemně působí. V případě, že se částice nacházejí dostatečně blízko sebe, jejich vzájemné působení probíhá podle Coulombova zákona. Nicméně volné nosiče náboje (elektrony a ionty) nacházející se v plazmatu způsobují stínění vzájemného působení podle Coulombova zákona, a to i za předpokladu zvětšení vzdálenosti mezi dvěma částicemi. Debyeova stínící délka se v tomto důsledku při zvětšující hustotě nabitých částic zmenšuje a narůstá stínící schopnost plazmatu. V případě vyšší teploty dochází naopak k difuzi a následné zvýšení této délky. Ionizovaný plyn můžeme jako plazma nazývat pouze v tom případě, pokud je počet částic v Debyeově sféře o mnoho větší než jedna. Definice Debyeovi délky je dána vztahem:

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

kde n označuje hustotu nabitých částic, e je náboj elektronu, ϵ_0 udává permitivitu vakua, K je Boltzmannova konstanta a T_e označuje teplotu plynu [25].

Jako příklad lze využít dvojice vodivých koulí, které jsou vloženy do plazmatu. Tyto koule jsou spojeny s baterií takovým způsobem, kdy dochází k vytvoření elektrického pole. Vznik elektrického pole umožňuje těmto koulím přitahování částic s opačným elektrickým nábojem. V případě zcela studeného plazmatu by nebyly přítomny žádné tepelné pohyby. V nábojovém oblaku by tedy byl stejný počet nábojů jako je na kouli. Díky tomu by došlo k dokonalému odstínění od koulí, jelikož elektrické pole by bylo soustředěné uvnitř nábojového oblaku a vně by žádné elektronového pole nebylo. K tepelným pohybům v plazmatu ale dochází, v tomto důsledku mají částice na okraji oblaku se slabým elektrickým polem dostatek energie pro překonání elektrostatické potenciální jámy. Dochází tak k posuvu okraje oblaku o poloměr, na kterém je přibližně rovna polohová energie násobku Boltzmannovy konstanty a teploty plynu KT částic. Stínění tudíž není úplné, a proto mohou potenciály velikosti KT/e proniknout do plazmatu a způsobit tak vznik elektrického pole. Tento příklad je znázorněn na obrázku 4 [24].



Obrázek 4: Debyeovo stínění [31].

Plazmatický parametr určuje, kdy může být ionizovaný plyn nazýván plazmatem. Mechanismus v případě Debyeova stínění platí za předpokladu, kdy stínících nabitých částic je dostatečné množství. Pokud jsou např. v oblasti stínící vrstvy pouze dvě nabitě částice, nelze pojem Debyeovo stínění považovat za statisticky platný. Plazmatem může být nazýván ionizovaný plyn pouze pokud je počet částic v Debyeově sféře daleko větší než jedna [25].

Stupeň ionizace plazmatu je jedním z nejdůležitějších parametrů pro určení chování plazmatu. Pod tímto pojmem si lze představit poměr počtu ionizovaných částic vůči celkovému počtu částic pro daný systém. Tento stupeň je závislý na teplotě, přičemž jeho hodnotu je možno určit ze Sahovy rovnice:

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2,4 \times 10^{21} \frac{T^{3/2}}{n_i} e^{-U_i/KT}$$

kde n_i je hustota ionizovaných částic, n_n označuje celkovou hustotu částic (uváděny jsou jako počet částic v jednotce objemu), T udává teplotu plynu v K , K je Boltzmanova konstanta a U_i označuje v rovnici ionizační energie plynu. V případě ionizační energie plynu se jedná o takovou energii, kterou je nutné dodat jednomu atomu, aby mohlo dojít k odtržení valenčního (nejslabšího vázaného) elektronu. V tomto případě může dojít k ionizaci. Stupeň ionizace pro vzduch je při pokojové teplotě velmi nízký. Jeho hodnota se pohybuje okolo hranice 10^{-122} [24, 25, 36].

Plazma lze rozlišovat na slabě a silně ionizované. V případě slabě ionizovaném plazmatu je koncentrace nabitých částic zanedbatelně malá oproti koncentraci neutrálních molekul. U silně ionizovaném plazmatu je tento vztah opačný [36].

Plazmová frekvence je stav, kdy v plazmatu oscilují jednotlivé částice přirozeným způsobem. Za nejtypičtější je považována plazmová frekvence elektronů nacházející se často v rozsahu radiových nebo optických frekvencí. Tato frekvence je úzce spjata

s definicí plazmatu. Příkladem může být slabě ionizovaný plyn, který proudí z tryskového motoru. Tento plyn nelze považovat za plazma, jelikož dochází k tak častým srážkám nabitých částic s neutrálními atomy, v jejichž důsledku je jejich pohyb spíše řízen hydrodynamickými silami než elektromagnetickými. V případě, kdy je ω frekvence přirozených oscilací plazmatu spolu s τ označující střední dobou mezi srážkami s neutrálními atomy, musí být $\omega\tau$ větší než jedna, aby došlo k chování plynu jakožto plazmatu, a ne jako neutrálního plynu [25].

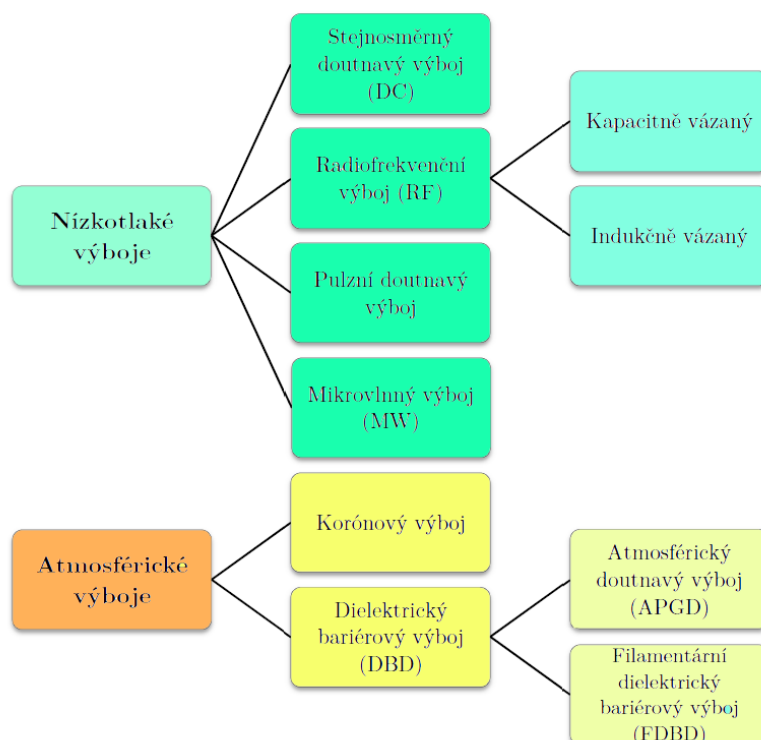
1.2.2 Plazmové výboje

Plazmové výboje lze rozdělit podle tlaku, při kterém dochází k výboji, a to na nízkotlaké, atmosférické a vysokotlaké, nebo je lze dělit také podle teploty na studené a horké výboje.

V případě nízkotlakých výbojů se proces odehrává při tlaku nižším, než je hodnota tlaku atmosférického. Jejich nevýhodou je nutnost používat vakuové zařízení, které je cenově nákladné. Při odčerpání částic v pracovním prostoru dochází ke snížení koncentrace a k výraznému poklesu srážek mezi částicemi. Tento proces zapříčiní zvýšení střední volné dráhy částic z řádově mikrometrů na centimetry až desítky centimetrů.

Nízkotlaké výboje jsou nejčastěji děleny na stejnosměrné, radiofrekvenční, mikrovlnné a pulzní. Stejnosměrný výboj bývá také označován jako doutnavý. Princip je založen na vzniku výboje mezi dvěma elektrodami napájenými zdrojem stejnosměrného napětí. V případě radiofrekvenčního výboje dochází k jeho buzení střídavým napětím o dané frekvenci. Nejčastěji je užíváno frekvence 12,56 MHz. V případě mikrovlnného výboje dochází k buzení vyššími frekvencemi, než tomu je u radiofrekvenčních výbojů. V praxi je nejčastěji užíváno frekvence 2,45 GHz. Podrobnější informace o mikrovlnném plazmovém výboji jsou v další kapitole [37].

V případě atmosférických výbojů probíhá proces za přítomnosti atmosférického tlaku. Tyto aparatury jsou proto jednodušší a celkově méně nákladné. Mezi tyto výboje patří korónový výboj, obloukový výboj, jiskrový výboj a dielektrický bariérový výboj (DBD). Dielektrický bariérový výboj je dále dělen podle parametrů závisících na druhu pracovního plynu, frekvence atd. na atmosférický doutnavý výboj (APGD), filamentární dielektrický bariérový výboj (FDBD) a klouzavý obloukový výboj (GAD) [37]. Na obrázku 5 je znázorněno přehledové schéma jednotlivých druhů výbojů.



Obrázek 5: Přehledové schéma vybraných plazmových výbojů [38].

1.2.2.1 Nízkotlaký mikrovlnný výboj

Vznik mikrovlnného elektrického výboje je zapříčiněn působením elektromagnetického pole o vyšší frekvenci, než je plazmová frekvence elektronů a ionů. Tato frekvence je dána rovnicí:

$$\omega_{p,e}^2 = \frac{n \cdot q_e^2}{\epsilon_0 \cdot m_e}$$

kde $\omega_{p,e}^2$ označuje plazmovou frekvenci, n udává koncentraci daných částic, q_e je elektronový náboj, ϵ označuje permitivita vakua a m_e je hmotnost elektronu [39, 32].

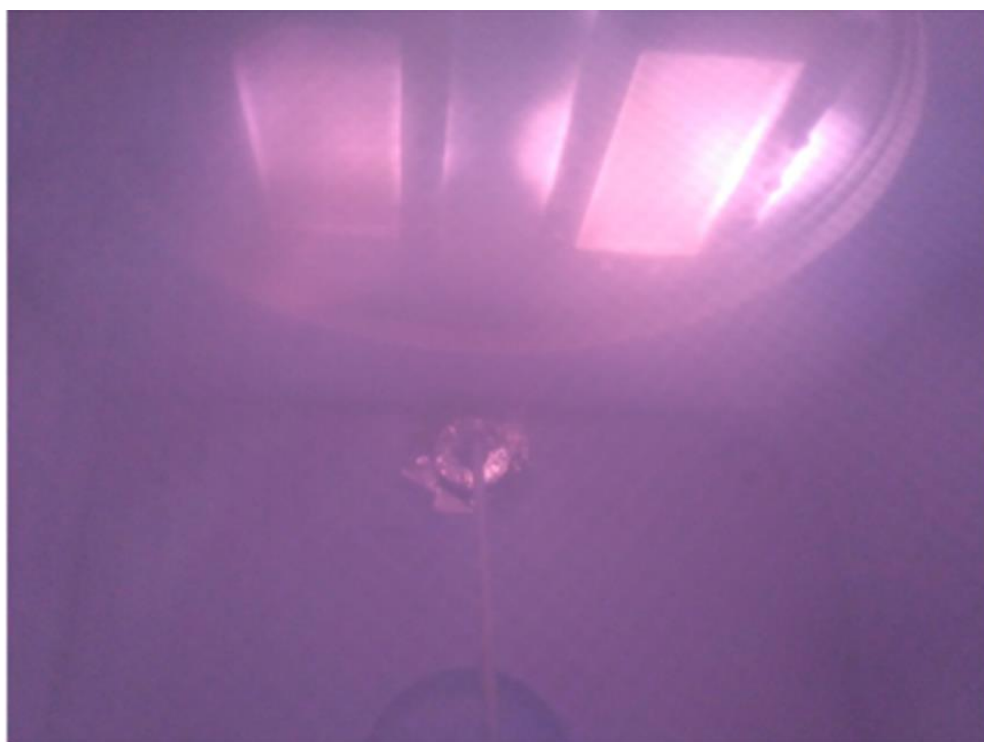
V případě, že jsou překročeny elektronové plazmové frekvence, ani elektrony nedokáží zcela reagovat na změny budícího elektronového pole. Tyto frekvence jsou v rozmezí řádů stovek MHz až deset GHz [40].

Ferrier a Loureir zjistili, že tvar rozdělení energie elektronů u argonového výboje je závislý na poměru v/ω , kde v udává srážkovou frekvenci. Z jejich práce vyplynulo, že měrný výkon na jeden elektron při jednotkovém taktu pro udržení stabilního argonového výboje klesá, pokud stoupá budící frekvence ω . Za daných podmínek se tedy intenzita vyzařovaného světla zvyšuje spolu se zvýšením ionizace a excitace horních energetických hladin atomů a iontů argonu [41].

V jejich teorii následně pokračoval Wertheimer se svými spolupracovníky. Předpokládali, že přibližná shodnost teorie pro argon bude platit i v případě molekulových plynů. Jejich zjištěním bylo, že rozdělení energie elektronů blíží se Maxwellovskému rozdělení je platné pro poměr $v/\omega > 1$, u kterého je větší počet nízkoenergetických elektronů na úkor elektronů vysokoenergetických [42].

V porovnání s jinými typy nízkotlakých výbojů umožňuje mikrovlnný výboj generovat více elektronů s vyšší energií a s tím souvisí i vyšší stupeň ionizace plynu. U tohoto výboje je tedy možné docílit vyšší efektivity použití. Tato vlastnost má však i svou negativní stránku v podobě vyšší teploty. V případě některých materiálů může vyšší teplota zapříčinit jejich degradaci [43].

Tento typ výboje může být realizován za širokého rozmezí podmínek. Výkon u mikrovlnného výboje může v rozmezí několika W a do stovek kW. Z hlediska tlaku se hodnoty mohou pohybovat v rozmezích 0,1 Pa až k hodnotám blízkým tlaku atmosférického. Lze využívat inertních, ale i molekulárních plynů [44]. Na obrázku 6 je znázorněn tento typ výboje pořízený při modifikaci bavlněné textilie v rámci experimentu této diplomové práce.



Obrázek 6: Mikrovlnný plazmový výboj.

1.2.3 Plazmové technologie

V období posledních desetiletí je do výzkumu v oblasti plazmových technologií investováno relativně velké množství finančních prostředků. Velkým důvodem je široké zastoupení v technické praxi. S plazmatem je možné se setkat např. v případech plazmového zpracování, deponovaných vrstev, u osvětlovacích systémů založených na této platformě, v případě pohonných jednotek ke generaci tahu pro pohon, ke generaci elektrické energie, u plazmových optických prepínačů, v laserech, při užití plazmatu v zobrazovacích panelech atd. [43, 45].

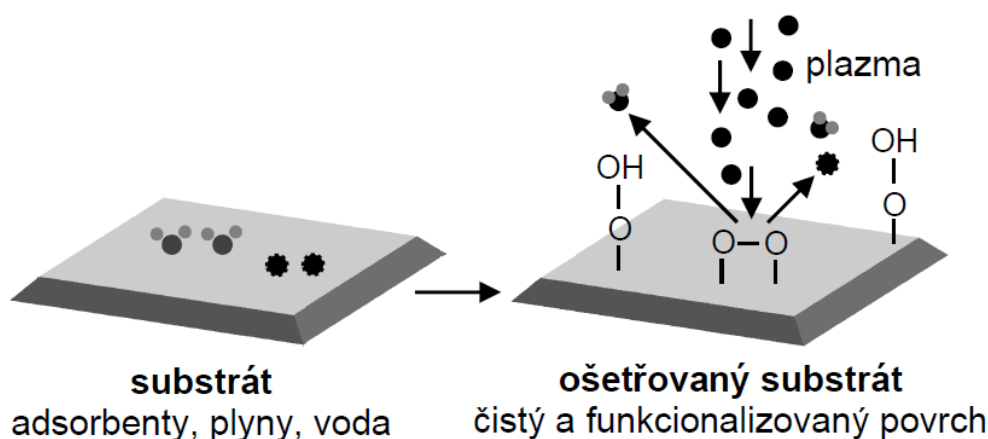
Největší uplatnění v současné době má plazma v případě povrchových úprav materiálu. Díky aktivním částicím (ionty, elektrony, excitované atomy pod.), které jsou v plazmatu obsaženy, může dojít k reakci s povrchem materiálu díky vyvolání chemických reakcí. Těchto reakcí se mohou aktivní částice sami účastnit, případně může docházet k vytváření vrstev [32, 46].

Z makroskopického hlediska může docházet ke třem základním typům interakce s povrchem materiálu. V případě depozice dochází ke vzniku nové vrstvy na povrchu daného substrátu. U funkcionalizace se mění nejsvrchnější vrstva povrchu a vlivem odprašování, nebo leptání, lze dosáhnout odstranění částic z povrchu [47].

1.2.3.1 Plazmová funkcionalizace

Interakce povrchu materiálu s plazmatem se používá z důvodu modifikace. Modifikovat lze téměř všechny povrchy polymerů, kovů, keramických, ale i kompozitních materiálů. Nejčastěji se však tato metoda používá u polymerů. Důvodem této modifikace může být požadované zvýšení povrchové energie materiálů, adheze, snížení tření, úprava smáčivosti, barvitelnosti, chemické odolnosti, změna indexu lomu nebo tvrdosti. Mimo jiné lze plazmové modifikace využít pro ošetření povrchů přichozících do styku s krevní plazmou. Tímto způsobem lze ošetřovat cévní štěpy, membrány atd. [48, 49, 50, 51].

Argon je jedním z inertních plynů, který se využívá ke změnám fyzikálních jevů na povrchu substrátu. Mezi tyto změny patří čištění nebo oprášování povrchu, nicméně nedochází zde k navazování chemických skupin. Pokud je v plazmě obsažen reaktivní plyn, např. kyslík, mohou částice těchto plynů reagovat s povrchem daného substrátu a vytvářet tak nové funkční skupiny. Zpravidla se vznik nových funkčních skupin na povrchu substrátu projevuje změnou povrchové energie a s ní související smáčivosti povrchu daného materiálu [52]. Obrázek 7 znázorňuje schéma principu plazmové funkcionalizace.



Obrázek 7: Schématické znázornění principu plazmové funkcionalizace [53].

Cíleného navázání konkrétních chemických skupin lze na daný povrch substrátu docílit různými postupy. V souladu s žádanou chemickou funkční skupinou je volen experimentální postup za užití procesního plynu.

K navazování hydroxylových skupin jsou využívány zpravidla dva různé způsoby. První metodou je plazmové ošetření za pomoci argonu, jakožto procesního plynu. Poté je substrát vystaven působení vzdušného kyslíku. Následně dojde k začlenění hydroxylových chemických skupin. Druhá z metod využívá plazmové ošetření přímo v kyslíkovém plazmatu, vedoucí k navázání hydroxylových chemických skupin během probíhajícího plazmového procesu [54, 55, 56, 57].

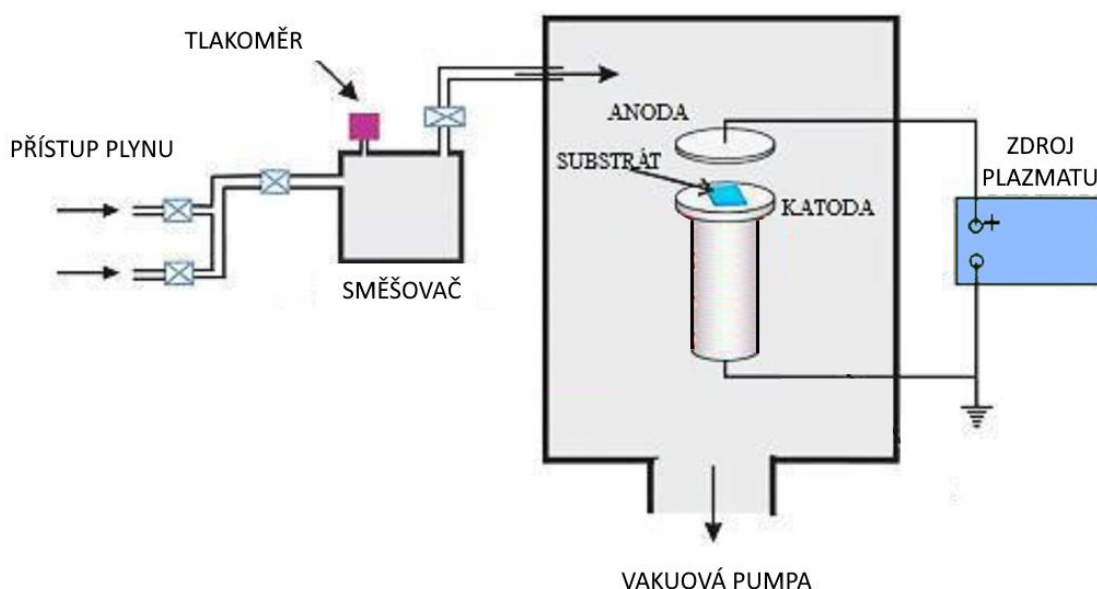
Inkorporaci karboxylových skupin lze provést například během plazmového ošetření za přítomnosti CO nebo CO₂. V závislosti na procesních podmínkách a typu ošetřovaného substrátu nevznikají pouze –COOH skupiny. Naopak zde mohou vzniknout další chemické funkční skupiny s kyslíkem a uhlíkem, jako aldehydová, esterová, hydroxylová ketoskupina a další [58, 59, 60].

Zatímco při navázání aminových, karboxylových a hydroxylových skupin zpravidla dochází ke zvýšení hydrofility ošetřeného povrchu, při navázání organosilanových skupin může mít za následek opačný účinek. Z tohoto důvodu je funkcionalizace organosilany využívána mimo jiné pro hydrofobizaci povrchů. Odborná literatura uvádí, že funkcionalizované povrchy silanovými skupinami mohou nabývat od hydrofobního až po superhydrofobní charakter [39]. Je-li prekurzorem silanových skupin použit hexametyldisiloxan, ošetřené povrchy jsou zpravidla hydrofobní [61, 62, 63, 64, 65].

Mezi nejužívanějšími prekurzory organosilanových funkčních skupin patří tetraethylortosilikát (TEOS) a hexametyldisiloxan (HMDSO). Tyto prekurzory našli své využití v procesech chemické depozice oxidu křemičitého z plynné fáze (CVD), plazmatem podporované CVD a u procesů plazmové polymerace [66].

1.2.3.2 PECVD

Metoda PECVD (plasma enhanced CVD) je založena na principu plazmochemického nařování tenké vrstvy z plynné fáze na pevný substrát. Jedná se o použití elektrického náboje v plazmatu, v tomto důsledku získávají částice plynu větší množství energie. Vynutí této metody sahá již do 60. let 20. století pro potřeby polovodičového průmyslu [67]. Schématický obrázek tohoto typu reaktoru je znázorněn na obrázku 8.



Obrázek 8: Schéma reaktoru PECVD, převzato a upraveno z [68].

Princip metody PECVD je založen na využití plazmového výboje mezi elektrodami, které jsou umístěny ve vakuu, ke zvýšení energie přítomných plynů zapříčiněných silnou ionizací. Chemické reakce mohou v plazmatu probíhat za relativně nízkých teplot. Díky tomu lze tenkou vrstvu nanášet na substrát, který je z tepelně citlivých materiálů [69].

Ve výboji, který obklopuje povrch ošetřovaného substrátu, dochází k aktivaci pracovní směsi plynů, v tomto důsledku dochází k excitaci molekul jednotlivých částí směsi. Při tomto procesu vznikají radikály, jež se posléze účastní při vytváření tenké vrstvy na povrchu daného substrátu. V důsledku jiných teplot částic, tedy odlišnou energii

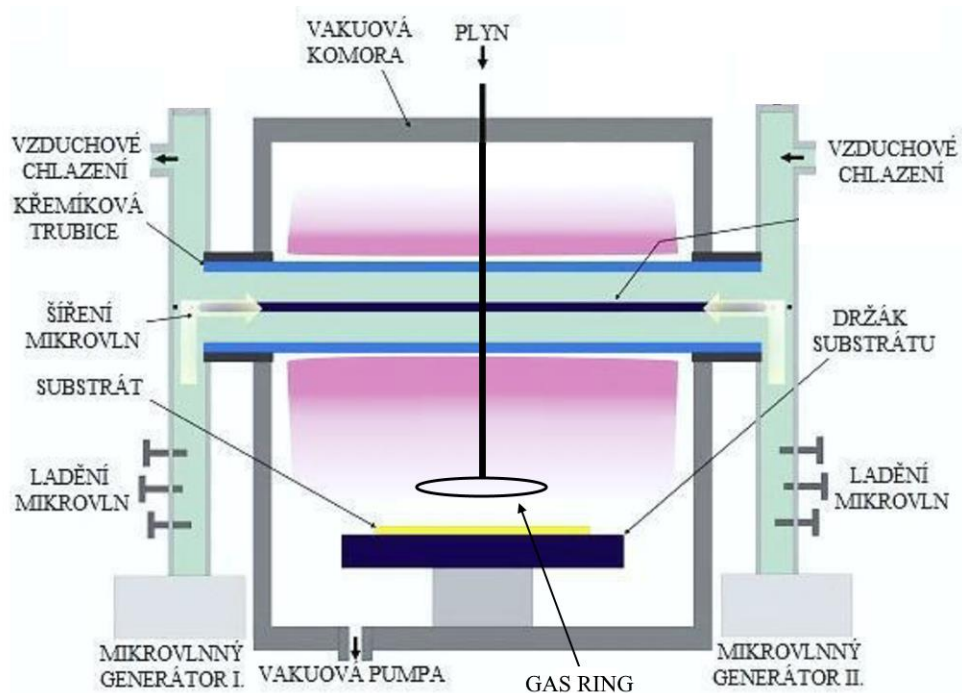
a rychlost, může být plazma neizotermické. U elektronů může teplota dosahovat desítky tisíc kelvinů, nicméně průměrná teplota neutrálních částic je pokojová a teploty iontů jsou v rozmezí 400 K až tisíce K [67].

Potřebné plazma je možné budít pomocí vysokofrekvenčního, stejnosměrného, nebo mikrovlnného elektrického pole. Chemické reakce, které popisují vznik vrstev vznikajících působením plazmatu však neodpovídají přesně skutečnému průběhu depozice. Fyzikální a chemické procesy působící v plazmatu jsou totiž komplikovanější a jejich jednoznačný popis ještě není prozatím zcela formulován [70].

Mezi výhody této metody patří především nízká teplota depozice pohybující se kolem 350 °C. Díky tomu lze používat substráty s nižší teplotou tání, mohou se také vytvářet vrstvy s nižším pnutí díky menšímu vlivu různých koeficientů tepelné roztažnosti vrstvy a substrátu. Jako další výhody lze uvést např. dobrou adhezi a vysoký koeficient ulpění reaktivních částic

Mezi nevýhody u metody PECVD patří vysoký podíl nečistot ve vytvořené vrstvě, které jsou zapříčiněny zachycováním vedlejších produktů do struktury vytvořené vrstvy, a bombard iontů, které v průběhu depozice dopadají na daný substrát [67].

V případě metody s využitím mikrovlnného výboje MWPCVD (Micro wave plasma CVD) je technologie (PECVD) s generováním plazmatu mikrovlnným generátorem za teploty o hodnotě do 600 °C mimo oblast substrátu. U tohoto druhu je možno nanášet tenké vrstvy i na citlivější materiály. Během cesty z plazmatu k substrátu nedochází k nadměrným rekombinacím vzniklých radikálů v důsledku řízeného toku radikálů vytvořených v plazmatickém výboji. Generace plazmatu je zprostředkována generátorem mikrovln a rezonátorem. Zdrojem vytvořených mikrovln je magnetron, který disponuje říditelným výkonem od 0 do 200 W a frekvencí 2,54 GHz. Funkce rezonátoru slouží k efektivnímu předávání výkonu generátoru do aparatury. Jeho složení tvoří laditelná anténa. Vhodným naladěním této antény je nastavena maximální amplituda mikrovln [71]. Na obrázku 9 je znázorněno schéma této aparatury.



Obrázek 9: Schéma aparatury pro MW depozici, převzato a upraveno z [68].

Plazma je vytvořeno reakčním plynem procházejícím elektrickým polem buzeným mikrovlnným generátorem, tento plyn je přiváděn přes mřížku do reaktoru. Další možností vytvoření mikrovlnného pole je pomocí dvou generátorů, které vytvářejí mikrovlny přenášené přes křemíkovou trubici do reakční komory. Díky této metodě je možné vytvářet hladké diamantové povrchy na velkých plochách. Diamantové krystaly jsou veliké 5 až 20 nm. Tato metoda má svou přednost při použití k depozici oxidačních druhů plynu při nanášení diamantových povrchů [72].

2 Materiály a metody

2.1 Použité materiály

2.1.1 Bavlněná textilie

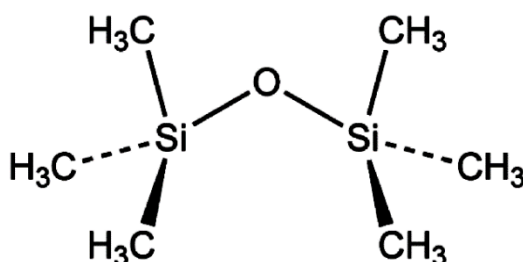
100% bavlněná nebarvená textilie s plošnou hmotností 150 g/m² ošetřená pomocí nízko-tlakého mikrovlnného plazmového výboje vyrobená z biobavlny byla zakoupena od firmy AMWA Organic s.r.o. (Česká republika).

2.1.2 Hexametyldisiloxan

Při plazmové funkcionalizaci bavlněných textilií byl jako prekurzor silanových skupin použit hexametyldisiloxan (HMDSO) dodaný firmou Mach Chemikálie spol. s.r.o. (Česká republika). Jeho koncentrace činí 98 – 99 % a molární hmotností je 162,38 g/mol.

Hexametyldisiloxan (HMDSO) je hojně využíván v procesech plazmové polymerace. Je vhodný jako netoxický prekurzor různých chemických sloučenin na bázi křemíku. Chemické skupiny na bázi křemíku ovlivňují do značné míry vlastnosti modifikovaného povrchu.

HMDSO se vzorcem C₆H₁₈OSi₂ je organosilanovou sloučeninou. Strukturní vzorec je vyobrazen na obrázku 10. Při teplotě 20 °C je tato látka bezbarvou tekutinou bez zápachu, nicméně je hořlavá a těkavá. Při jejím zpracování nevznikají škodlivé páry, jedná se tedy o látku netoxickou [73].



Obrázek 10: Strukturní vzorec HMDSO [74].

HMDSO je řazen mezi nejjednodušší disiloxanové sloučeniny. Jeho výhodou je vyšší tlak nasycených par než ostatní disiloxanové sloučeniny při pokojové teplotě [75].

Z tohoto monomeru lze získat celou řadu pestrých struktur. Důvodem je celá řada rozmanitých částic vyskytujících se v plazmatu HMDSO. HMDSO v plazmatu disponuje možností polymerních $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ vrstev. Využívá se také v kombinaci s argonem nebo kyslíkem. Účelem těchto plynů je podpora disociace HMDSO [76]. Základní fyzikální vlastnosti jsou v tabulce č. 3. Tabulka 4 popisuje vazebné energie přítomných vazeb v HMDSO.

Název	hexamethyldisiloxan
Skupenství	kapalné (20 °C)
CAS RN	107-46-0
Molekulová hmotnost	162,38 g·mol⁻¹
Teplota varu	101 °C
Teplota tání	-59 °C
Bod vzplanutí	0,6 °C
Hustota	764 kg·m⁻³
Klasifikace	Hořlavé kapaliny. Chronická toxicita pro vodné prostředí.
Rizikové věty	H225: Vysoce hořlavá kapalina a páry. H411: Toxický pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky.
Bezpečnostní oznámení	P210: Chraňte před teplem/jiskrami/otevřeným plamenem/horkými povrchy. – Zákaz kouření. P273: Zabraňte uvolnění do životního prostředí.

Tabulka 3: Základní fyzikální vlastnosti hexametyldisiloxanu [76].

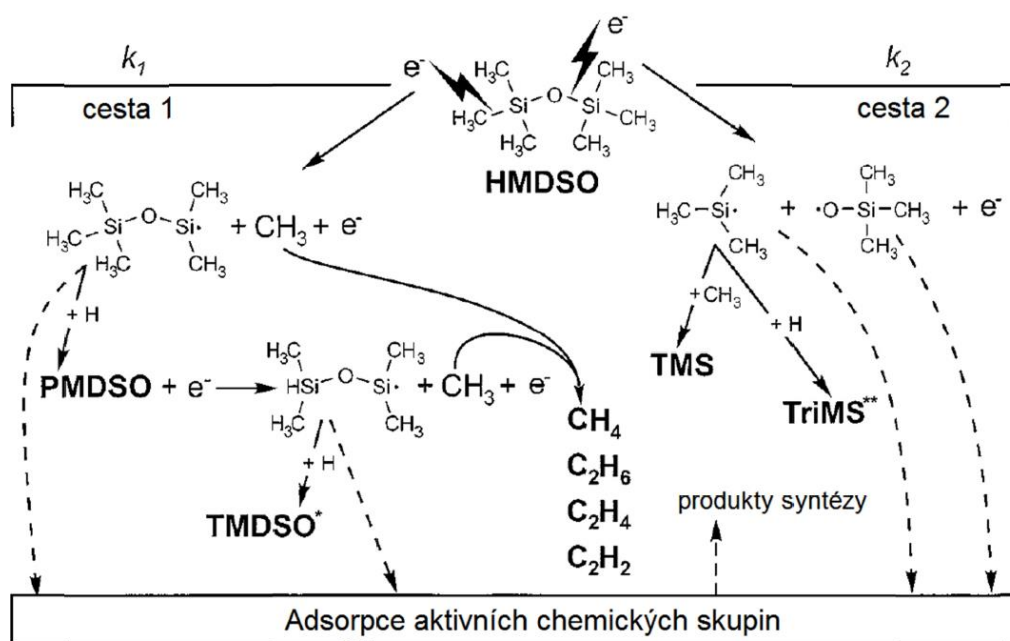
Vazba	Energie vazby
Si-O	4,6 eV
Si-C	3,7 eV
C-H	4,5 eV

Tabulka 4: Vazebné energie vazeb přítomných v HMDSO [77].

Porušením vazby Si-C za vzniku $\text{Si}_2\text{OC}_5\text{H}_{15}$ a metylového radikálu se může HMDSO disociovat. V následujících reakcích se začne formovat tetrametyldisiloxan ($\text{Si}_2\text{OC}_4\text{H}_{14}$) a pentametyldisiloxan (PMDSO, $\text{Si}_2\text{OC}_5\text{H}_{16}$).

Dalším způsobem disociace molekuly HMDSO je porušení vazby mezi atomy kyslíku a atomy křemíku (Si-O). V tomto případě dojde k vytvoření dvou radikálů SiC_3H_9 a SiOC_3H_9 . Jmenované radikály mohou posléze reagovat s trimetylsilanem (TriMS, $\text{SiC}_3\text{H}_{10}$), nebo s tetrametylsilanem (TMS, $\text{SiC}_4\text{H}_{12}$).

Možné způsoby disociace molekuly HMDSO jsou vyobrazeny na obrázku 11. Plazmových procesů se mohou účastnit všechny zmíněné radikály, nicméně je možné, že nad disociací molekuly HMDSO započatou porušením vazby Si-O bude dominovat způsob disociace započatý porušením vazby Si-C [78].



Obrázek 11: Způsoby disociace HMDSO [78].

2.2 Použité metody

2.2.1 Povrchová úprava pomocí mikrovlnného plazmového výboje

Samotná modifikace bavlněné textilie byla uskutečněna na aparatuře navržené a zkonstruované mým školitelem panem Mgr. Pavlem Černým Ph.D. Tato aparatura disponuje vakuovou komorou o objemu 56 litrů, což umožňuje ošetřovat vzorky poměrně velkých rozměrů.

Tato aparatura dále umožňuje ošetřovat sypké vzorky (pelety, granule apod.), je totiž opatřena jednoduchým míchacím zařízením. Další možností je ošetřování práškových materiálů (celulózu, syntetické polymery ve formě prášku) díky míchacímu zařízení pro práškové materiály. Lze rovněž ošetřovat speciální substráty, které jsou z materiálů citlivých na teplotu, a to díky vysoké variabilitě experimentálních podmínek, jež jsou zajištěny širokou optimalizací procesních parametrů

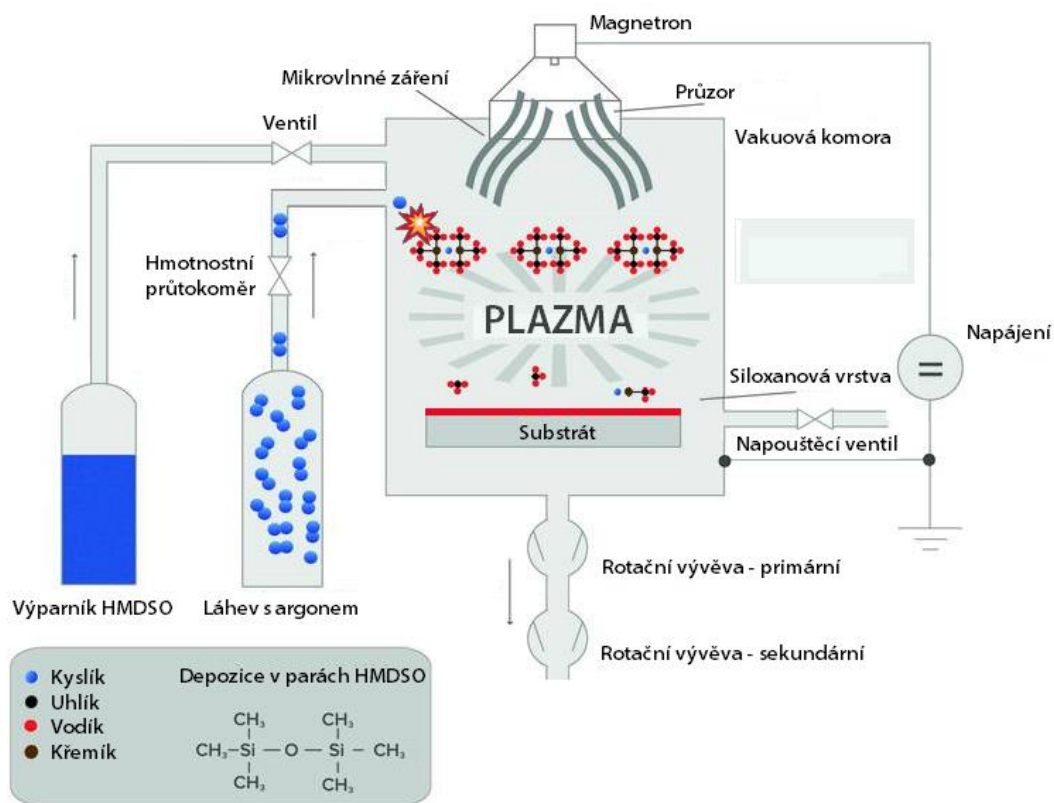
V oblasti nastavení procesních parametrů disponuje tato technika mikrovlnným zdrojem o výkonu v rozsahu 85 – 850 W. Možná vzdálenost vzorku od zdroje mikrovlnného záření může být v rozmezí 0 – 40 cm. Tlak uvnitř vakuové komory, který je možné udržovat, lze nastavit od 15 Pa až do maximálního možného tlaku umožňujícího „zažehnutí“ plazmového výboje. Aparatura dále obsahuje hmotnostní průtokoměry, které slouží k regulaci průtoku až třem procesním plynům, přičemž lze zavést další plyny do prostředí vakuové komory prostřednictvím jehlového ventilu. Další možnosti této techniky spočívají v zavádění par kapalných prekurzorů do vakuové komory odpařených ve výparníku, který je ovládán vlastní řídicí jednotkou a možnost využít stejnosměrné předpětí pod substrátem nastavitelné v rozmezí 0 – 400 V. Tato možnost je uskutečnitelná díky přítomnosti instalovaného stejnosměrného zdroje. Z něj je elektrická energie přiváděna do prostoru vakuové komory prostřednictvím vakuové průchodky [79]. Používaná aparatura je na obrázku 12.



Obrázek 12: Používaná nízkotlaká mikrovlnná plazmová aparatura CX-22.

Typ konfigurace plazmového reaktoru je „dutinný mikrovlnný plazmový reaktor“. V tomto zařízení není vlnovod umístěn uvnitř vakuové komory a zavedení mikrovlnného výboje do recipientu je realizované skrze průzor. Schématické znázorňující části této aparatury je na obrázku 13. Při návržení a samotné realizaci zkonstruování této aparatury nebylo myšleno pouze na univerzalitu. Byl kladen důraz rovněž na maximální funkčnost tohoto zařízení v podobě návržení a instalace systému spínání jednotlivých elektrických větví prostřednictvím otočných přepínačů, který v případě poruchy softwaru, případně hardwaru, programovatelného terminálu zastane jeho funkci [79].

Nízkotlaký mikrovlnný plazmový systém: Depozice tenké siloxanové vrstvy v mikrovlnném argonovém plazmatu (2,45 GHz)



Obrázek 13: Schéma aparatury.

Systém zavádění pracovních plynů do vakuové komory je složen z hmotnostního průtokoměru umožňujícího sledovat a regulovat průtok pracovních plynů. Mezi těmito dvěma součástmi jsou zařazeny pomocné ventily, které plní dvě úlohy. První úloha spočívá v přerušení dodávek pracovního plynu do vakuové komory v době přerušení procesu. Druhou úlohu plní v případě netěsnosti hmotnostního průtokoměru, kdy je možné zcela uzavřít tento přívod a pokračovat v provozu aparatury bez navýšení tlaku ve vakuové komoře.

Pro přivedení par prekursoru na bavlněnou textilií bylo využito zařízení v literatuře označované pod názvem „gas ring“. Jedná se o trubici rozdělenou na dvě větve spolu tvořící kruhový tvar. Vespod těchto větví jsou pravidelně rozmístěné otvory s postupně rozšiřujícím průměrem v závislosti na vzdálenosti od trubice se společným přívodem. Čím větší vzdálenost od trubice, tím větší je průměr otvorů. Díky tomuto zařízení se páry prekursoru dostanou do kontaktu s ošetřovanou textilií dříve, než by došlo k opuštění vakuové komory [79]. Tento gas ring je vyobrazen na obrázku 14.



Obrázek 14: Gas ring, převzato a upraveno z [79].

2.2.2 Kapková metoda

Kapková metoda byla využita k určení smáčivosti ošetřené bavlněné textilie. Smáčivost vyjadřuje schopnost kapaliny udržovat kontakt s pevným povrchem. Její míra je dána velikostí adhezních (přitažlivých) a kohezních (odpudivých) sil mezi částicemi u dvou stýkajících se látek. Tuto míru určuje úhel tečny k povrchu vedené v bodě styku kapky s rozhraním nazývaný kontaktní úhel.

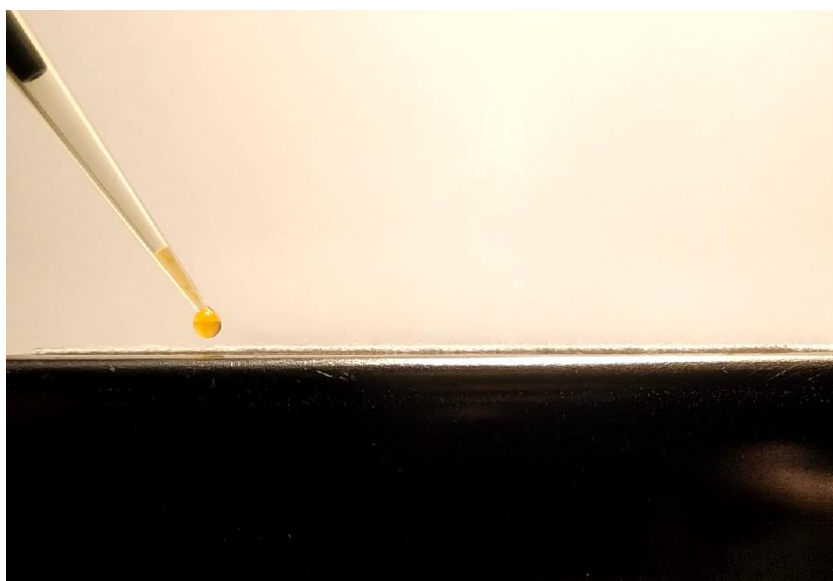
Velikostí kontaktního úhlu lze určit, zda kapalina daný pevný povrch smáčí, či nikoli. V případě kontaktního úhlu většího než 90° kapalina smáčí pevný povrch špatně, nebo vůbec. Pokud je kontaktní úhel pod 90° , jedná se o dobrou smáčivost kapaliny ve styku s pevným povrchem. O dokonalém smáčení lze hovořit v případě, kdy kapka

vytvoří na povrchu souvislou tenkou vrstvou. U využití vody, jakožto kapaliny určené pro testování v této práci je možné v případě, kdy povrch je vodou smáčen hovořit o tzv. hydrofilitě povrchu. Pokud povrch vodou smáčen není, je možné hovořit o tzv. hydrofobitě. Na obrázku 15 jsou uvedeny různé případy chování kapaliny s pevným povrchem [80, 81].



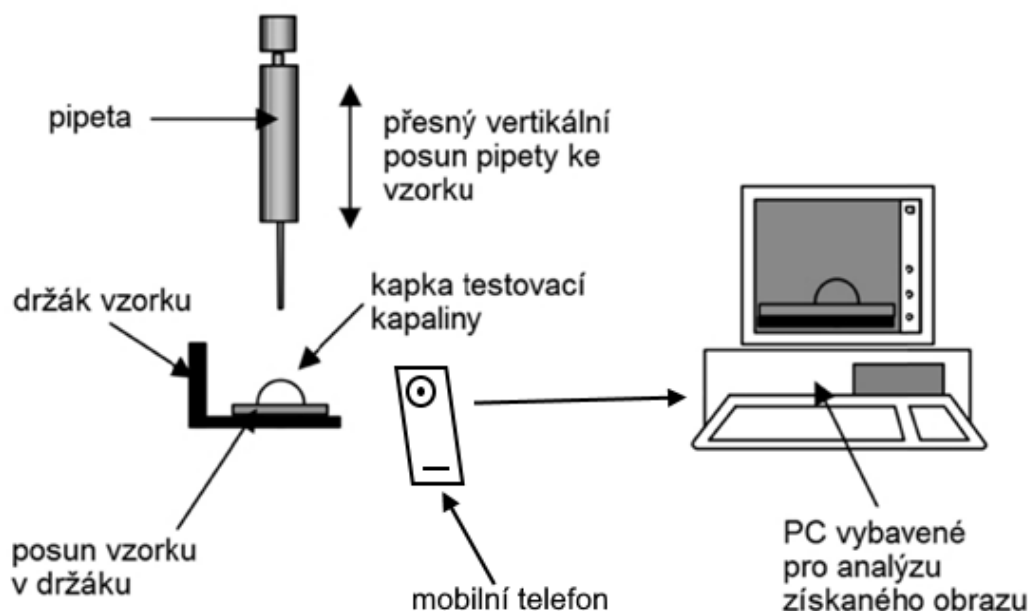
Obrázek 15: Chování kapaliny s pevným povrchem [82].

Průběh kapkové metody pro měření smáčivosti má několik fází. V první fázi je nanesena kapka testovací kapaliny pomocí pipety na pevný povrch testované látky (upevnění pipety nejlépe v přípravku, který umožňuje plynulý posun pipety směrem v pevnému povrchu). Obrázek 16 znázorňuje ilustrativní fotografii nanášení kapky vody na bavlněnou textilii pořízenou při realizaci experimentálního měření. Poté následuje odečtení hodnoty příslušného kontaktního úhlu (snímáním CCD kamery s následným přenosem do počítače, následuje naměření kontaktního úhlu prostřednictvím vhodného nebo přímo určeného softwaru k tomuto účelu) [83].



Obrázek 16: Ilustrativní fotografie nanášení kapky vody na bavlněnou textilii.

V případě měření smáčivosti kapkovou metodou byla v rámci experimentu nahrazena CCD kamera mobilním telefonem a měření proběhlo za pomoci jeho fotoaparátu. Na obrázku 17 je vyobrazeno schéma principu užitého při měření smáčivosti kapkovou metodou v rámci prováděného experimentu.



Obrázek 17: Schéma zařízení k detekci smáčivosti kapkovou metodou, převzato a upraveno z [83].

Mobilní zařízení bylo při natáčení připevněno k tomuto účelu uzpůsobenému stativu. V současné době dosahuje kvalita fotomobilů daleko lepších výsledků než u zařízení z dřívějších dob k tomuto měření určených. Kompletní sestava pro měření smáčivosti kapkovou metodou je vyobrazena na obrázku 18. Po pořízení snímků z mobilního telefonu následovalo přenesení dat do PC a následně byla tato data vyhodnocena za pomoci programu AutoCAD.



Obrázek 18: Sestava pro měření smáčivosti kapkovou metodou.

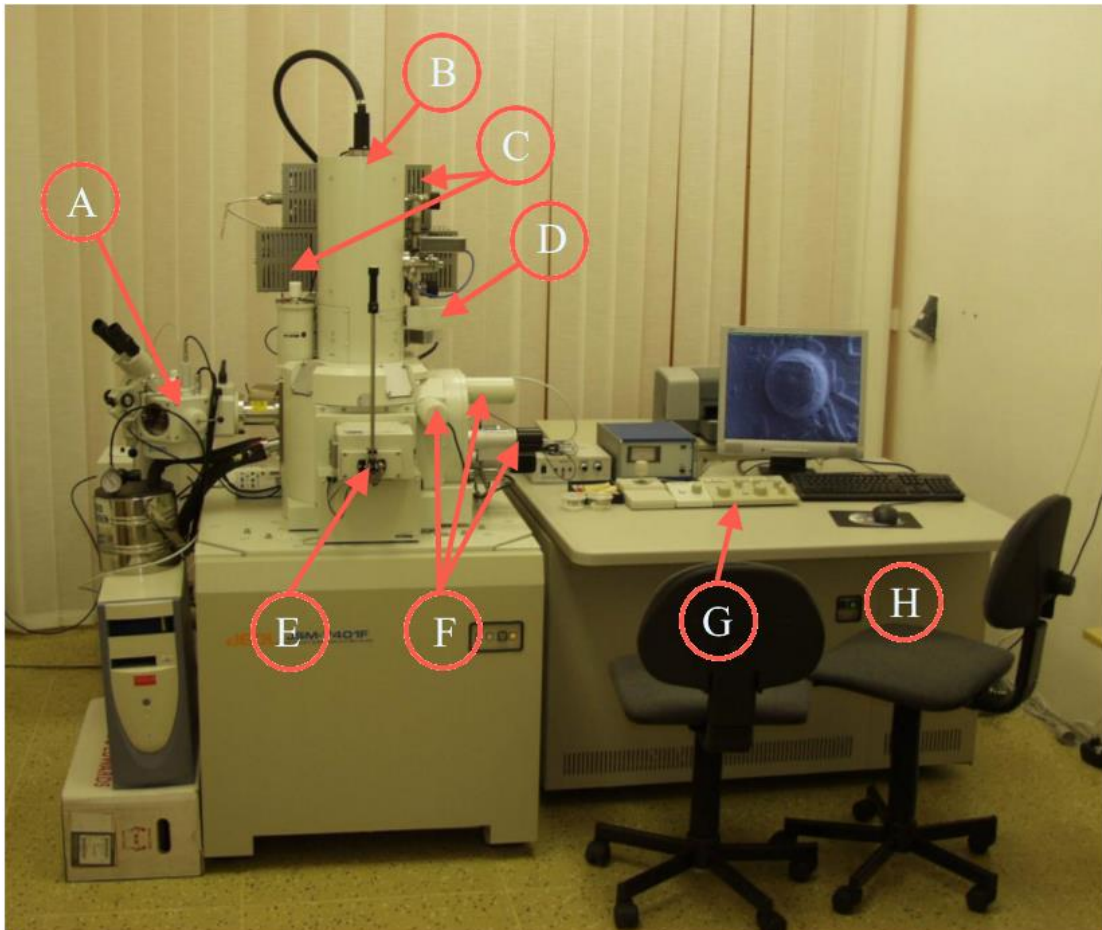
2.2.3 Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je metodou, která umožňuje studium mikrostruktury u zkoumaných objektů.

Samotné studium mikrostruktur je realizováno ve vakuu pomocí elektronového svazku vznikajícího emisí elektronů z katody. Tyto elektrony jsou dále urychlovány k anodě. Svazek elektronů je fokusován za pomoci vhodně upraveného elektrického, magnetického případně elektromagnetického pole tak, aby mohlo dojít k požadovanému zvětšení. Výsledný obraz je vytvořen interakcemi elektronového svazku s pozorovaným preparátem. Z hlediska fyzikální tvorby obrazu lze dělit elektronovou mikroskopii na dva základní druhy, transmisní a skenovací (rastrovací) [84].

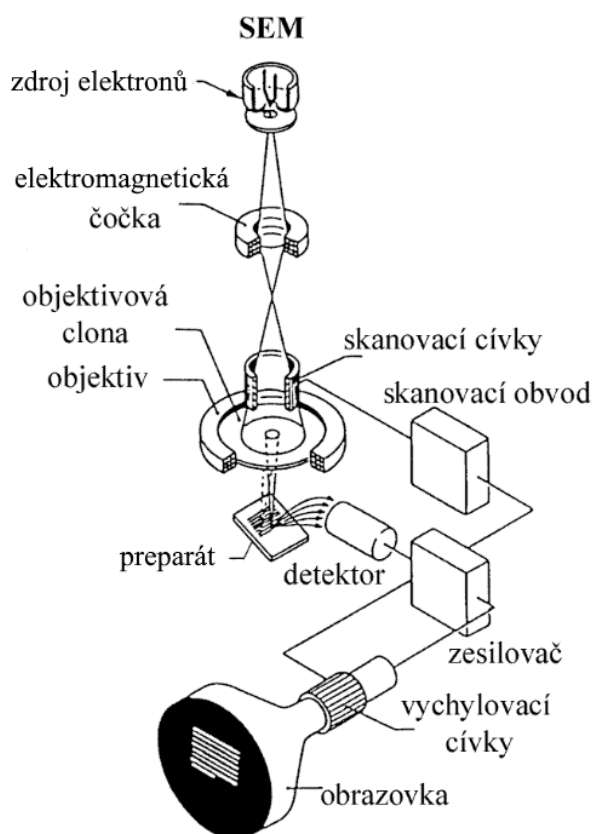
V rámci této diplomové práce byl využit mikroskop typu JEOL JSM-7401 F užívající princip tvorby obrazu za pomoci skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

Jednotlivé části tohoto mikroskopu jsou vyznačeny na obrázku 19, kde: A je mezikomora pro vkládání preparátů s možností kryo režimu, B je katoda, C je iontová pumpa, D je aperturní clona, E je mezikomora pro vkládání preparátů, F jsou motorizované posuvy vzorku, G označuje ovládací prvky a H na obrázku označuje prostor, kde je umístěn ovládací počítač.



Obrázek 19: Skenovací elektronový mikroskop JEOL JSM 7401F, převzato a upraveno z [85].

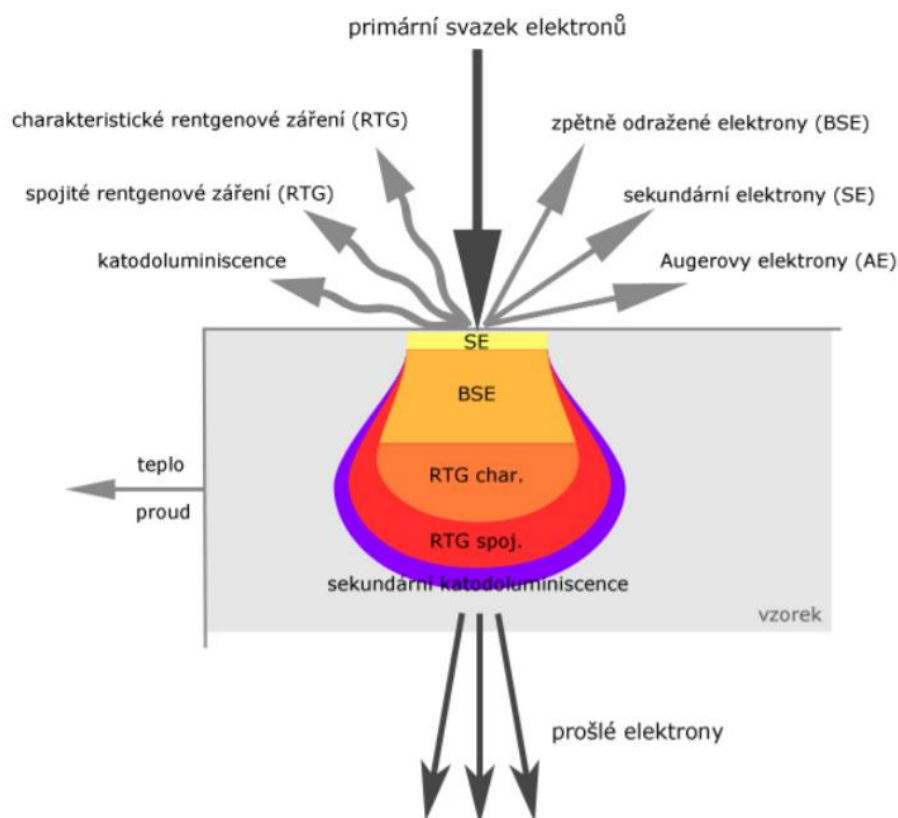
V případě skenovacího elektronového mikroskopu dopadají elektrony na pozorovaný preparát. Interakcí s hmotou vyráží ze vzorku elektrony, které jsou za pomoci vhodného potenciálu přitahovány na detektory. Následuje vytvoření upraveného signálu za pomoci detektorů připravený ke zpracování v zobrazovacím systému. Zobrazovacím systémem může být monitor vytvářející příslušný obraz vzniklý rastrováním elektronového paprsku snímané plochy. V závěru výsledným obrazem je snímek zachycující povrchovou strukturu preparátu [84]. Tento princip je vyobrazen na obrázku 21. Detailnější popis optické soustavy a jednotlivých systémů je popsán níže.



Rozlišení	0 . 5 n m
Zvětšení	×10~×1,000,000

Obrázek 20: Schéma skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) [85].

Aby mohl elektronový mikroskop interpretovat výsledný obraz, je nutná interakce elektronového svazku s preparátem. Výsledkem této interakce je některý ze signálů vyobrazených na obrázku 21. Tyto signály nesou informaci o mikrostruktuře zkoumaného preparátu. V případě transmisních mikroskopů jsou důležité především ty elektrony, které preparátem projdou. U skenovacího mikroskopu dochází k interpretaci obrazu převážně díky odraženým signálům [86].

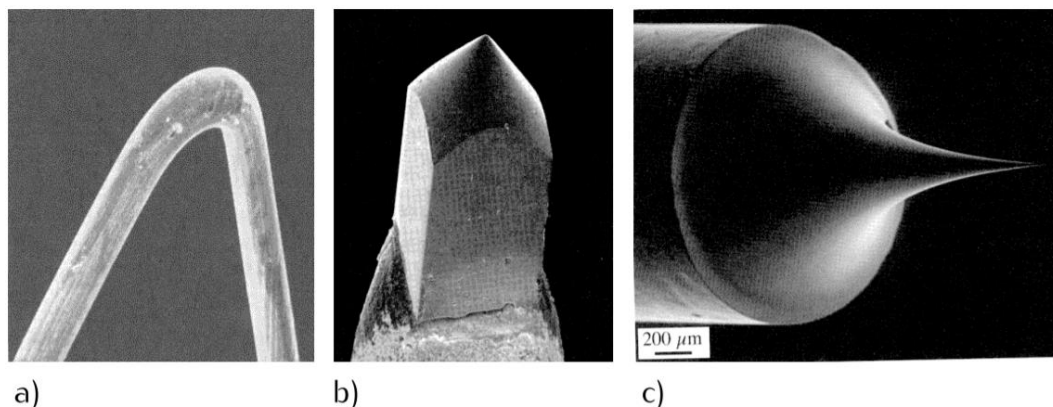


Obrázek 21: Působení primárního elektronového svazku s preparátem [87].

Optická soustava skenovacího elektronového mikroskopu se skládá ze dvou základních částí (osvětlovacího a zobrazovacího systému). Tyto systémy se poté dále dělí na jednotlivé části. V případě osvětlovacího systému jde o kondenzor a elektronovou trysku. Z hlediska zobrazovacího systému se jedná o vychylovací cívký, detektory, objektiv a obrazovku [88]. Během průchodu elektronového svazku optickou soustavou je nutné ho fokusovat. K tomuto účelu disponuje skenovací elektronový mikroskop elektronovými čočkami. Nejčastěji je užíváno elektromagnetických čoček.

Osvětlovací systém je zaměřen na dosažení maximální hustoty elektronového proudu do minimální plochy objektu.

Elektronová tryska je zdrojem elektronů. Její výroba je z materiálu, který má nízkou výstupní energii valenčních elektronů, wolframu. Druhou možností je výroba trysky z hexaboridu lanthanu vykazujícího vyšší emisi elektronů při potřebě podstatně vyššího stupně vakua [84]. Různé typy trysek užívaných u elektronových mikroskopů jsou vyobrazeny na obrázku 22.



Obrázek 22: Typy elektronových trysek: a) wolframová, b) LaB₆, c) autoemisní [90].

Emise elektronů bývá v elektronové mikroskopii dosažena užitím dvou krajních způsobů (termoemisí a autoemisí).

Termoemise je zahřívání katody, a tím dochází ke zvýšení její energie. V okamžiku, kdy převyší teplota katody mezní energii, začne docházet z jejího povrchu k uvolňování elektronů. Termoemise je nejužívanějším postupem.

Autoemise je založena na principu umístění elektrody s vysokým kladným napětím proti studenému kovovému vlákně, které je odleptané do tvaru hrotu. V okolí hrotu dochází ke vzniku silného elektrického pole schopného vytrhávat velké množství elektronů z povrchu hrotu. Nevýhoda tohoto postupu spočívá v potřebě velmi vysokého vakua v hodnotách $10^{-6} - 10^{-7}$ Pa [84, 89, 90].

Kondenzor je určen k fokusování elektronových paprsků na preparát, zajišťuje jeho intenzivní a homogenní ozáření [90].

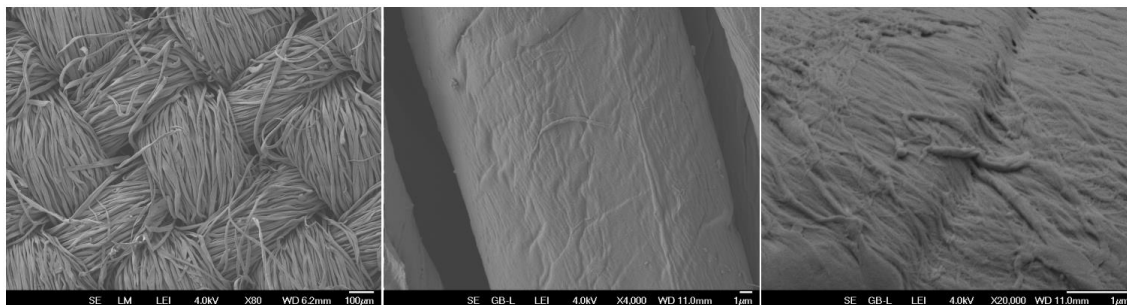
Zobrazovací systém slouží k formování svazku elektronů s požadovanými parametry (úhlová apertura, proudová hustota, průměr křížště) a zajišťuje osvětlení povrchu rastrovacím způsobem.

Vychylovací cívky jsou určeny k vychylování primárního svazku, a to ve dvou na sebe kolmých osách. Pro každý směr je využito dvojice cívek, aby došlo ke snížení optických vad zobrazení. Skenování povrchu preparátu je prováděno po řádcích, ty jsou tvořeny napájením vychylovacích cívek ze zdroje pilového napětí [84].

Detektory v elektronovém mikroskopu slouží k zachycení signálů, které pochází z interakcí elektronového svazku se zkoumaným preparátem. Detekovaný signál je posléze interpretován ve výsledný obraz.

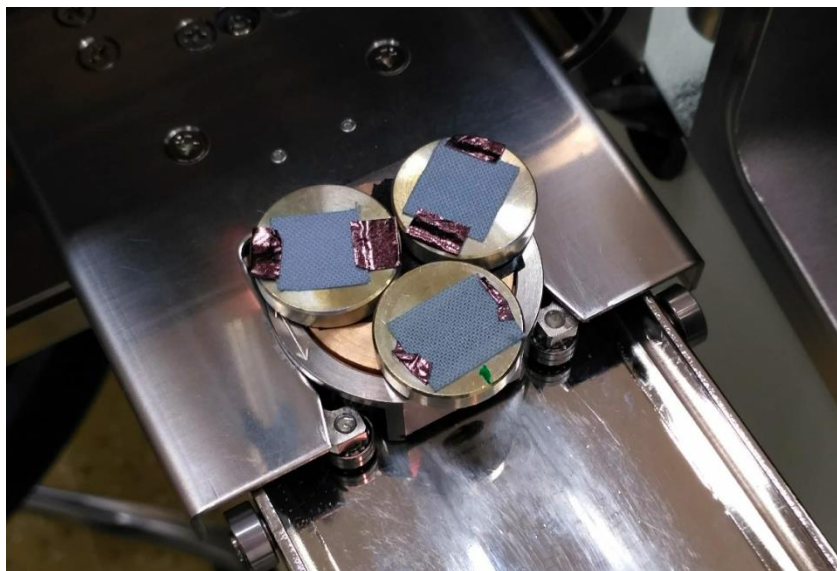
Objektiv je nejdůležitější částí zobrazovací soustavy skenovacího elektronového mikroskopu, který je určen k tvorbě obrazu. Rozlišovací schopnost, které lze dosáhnout

je závislá na jeho vlastnostech [84, 87, 90]. Výsledné zobrazení na monitoru je znázorněno na obrázku 23. Zvětšení u jednotlivých obrázků zleva je 80x, 4 000x a 20 000x.



Obrázek 23: Výsledné zobrazení ze SEM

Před analýzou skenovacím elektronovým mikroskopem je prováděno pokovování vzorků. Jelikož se biologické objekty ve vysokovakuovém SEM musí sledovat vysušené a nejsou elektricky vodivé, musí se před vložením do komory potáhnout tenkou vrstvou kovu s dobrou tepelnou a elektrickou vodivostí. V důsledku této vrstvy je zajištěn odvod záporného náboje a tepla, ve které se většina energie urychlených primárních elektronů přemění. Teplo lokálně uvolňující primární elektrony ve vzorku áje velké a může se projevit pohybem preparátu pod svazkem, jeho poškozením např. popraskáním nebo kontaminací skenované oblasti [91]. Obrázek 24 vyobrazuje fotografii vzorků bavlněné textilie potažené tenkou vrstvou zlata pořízenou před analýzou topografie povrchu.



Obrázek 24: Vzorky bavlněné textilie potažené tenkou vrstvou zlata.

3 Praktická část

3.1 Předběžné experimenty

V prvotní části bylo nutné uvést do provozu a nastavit jednotlivé části aparatury pro následný experiment. Postupná hierarchie nastavení aparatury spočívala v:

- zapojení aparatury do elektrické sítě;
- povolení bezpečnostních ventilů tlakových bomb;
- nastavení výparníku na požadovanou teplotu;
- nastavení velikosti průtoku plynu na ovládacím panelu;
- zapnutí vývěv na volno;
- vložení ošetřovaného vzorku a zavření komory;
- po dosažení správné teploty výparníku byly uvedeny do provozu vývěvy pro odčerpání vzduchu v komoře;
- nastavení správného tlaku v komoře a odčerpání vzduchu;
- přivedení argonu do prostoru komory;
- vpuštění par HMDSO do prostoru komory a kontrola správného tlaku v komoře;
- spuštění mikrovlnného plazmového výboje pro proces ošetření.

Předběžné experimenty byly zaměřeny na prvotní optimalizaci procesních parametrů aparatury pro ošetření bavlněné textilie. Na základě odborné literatury byly nastaveny pro první vzorek tyto procesní parametry:

- tlak v prostředí vakuové komory 100 Pa;
- průtok procesního plynu 100 sccm;
- teplota výparníku 55 °C;
- výkon budícího mikrovlnného zdroje blížíci se maximu 800 W.

Primárně bylo testováno spektrum procesních plynů vhodných pro úpravu. Vybranými plyny byly argon, kyslík a vzduch. Pro kontrolu výsledků ošetřených vzorků se zaměřením na změnu hydrofobity bylo užito měření smáčivosti kapkovou metodou.

Z předběžných výsledků vyplynulo, že při ošetřování vzorků v parách prekurzoru HMDSO za přítomnosti procesního plynu kyslíku nebo vzduchu nedošlo k pozorovatelným změnám oproti neošetřené bavlněné textilii, tyto vzorky byly stále silně hydrofilní. V případě ošetření v procesním plynu argonu došlo k mírnému zvýšení kontaktního úhlu

a zpomalení vsakování kapek. V důsledku tohoto zjištění pro následné experimenty byl jako proceň plyn zvolen argon.

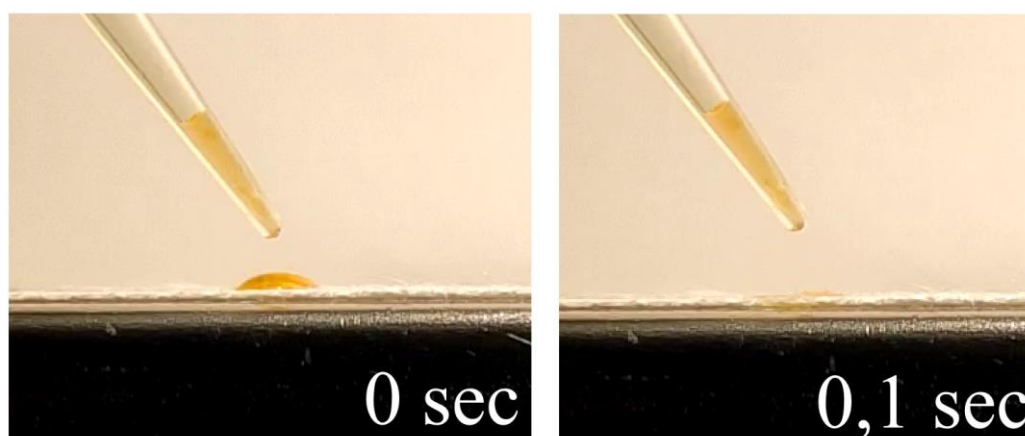
3.2 Výsledky a diskuze

3.2.1 Měření smáčivosti kapkovou metodou

Cílem experimentu v rámci této diplomové práce bylo ovlivnění hydrofobních vlastností bavlněné textilie s následnou optimalizací parametrů nízkotlaké mikrovlnné plazmové aparatury pro dosažení nejlepších výsledků. V samotné konfiguraci mikrovlnného plazmového zařízení byl využit gas ring pro rovnoměrné rozložení procesního plynu.

V prvotní fázi byla tato metoda aplikována na neošetřenou bavlněnou textilií označenou ZERO SAMPLE. V tomto případě bylo měření kontaktního úhlu velmi obtížné, jelikož po nanesení kapky na vzorek došlo k okamžitému vsáknutí bavlněnou textilií, která byla silně hydrofilní.

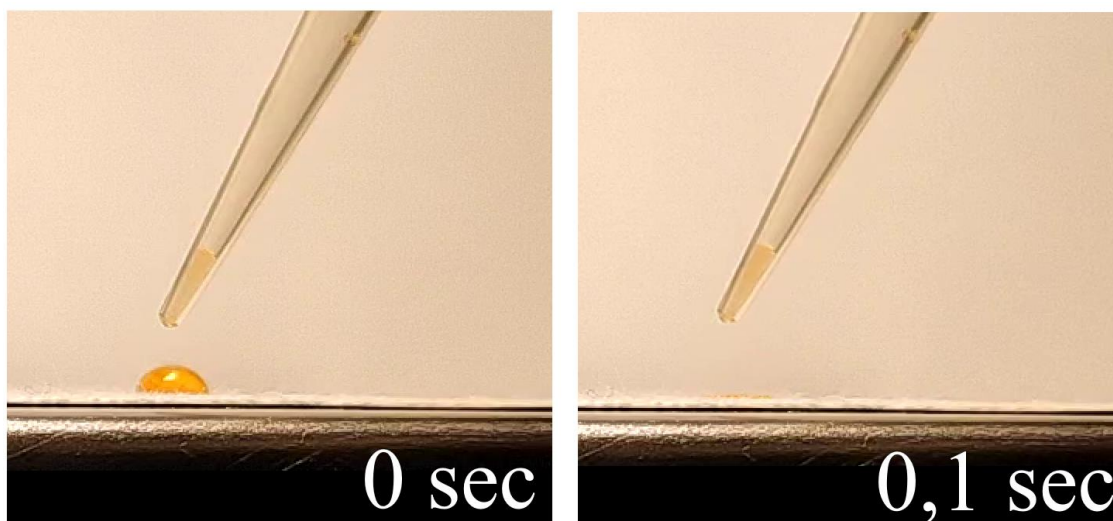
Z výsledků, které byly zaznamenány a vyhodnoceny prostřednictvím videoanalýzy je patrné, že kontaktní úhel u vzorků neošetřené bavlněné textilie bezprostředně po nanesení kapky byl v čase 0,01 s stanoven na přibližně 43°, přičemž doba vsakování činila zhruba 0,1 s. Kontaktní úhel vody v závislosti na době od usazení kapky a doba vsakování usazené kapky u neošetřených vzorků (ZERO SAMPLE) jsou uvedeny v tabulce č. 7 na straně 47. Na obrázku 25 je znázorněn kinogram zachycující průběh od nanesení kapky na povrch neošetřené bavlněné textilie po její absorpci u vzorku č. 1 v časových úsecích 0 s a 0,1 s.



Obrázek 25: Kinogram neošetřené bavlněné textilie (ZERO SAMPLE).

V případě druhých vzorků, které již prošly povrchovou úpravou v nízkotlaké plazmové mikrovlnné aparatuře v časovém úseku 5 minut s průtokem plynu argonu 100 sccm podle stanovených procesních parametrů z odborné literatury uvedených v kapitole předběžné experimenty, je patrné mírné navýšení kontaktního úhlu vzorků o hodnotě 67° v době 0,01 s od usazení kapky po její absorbování. Doba vsakování 0,11 s u těchto vzorků je téměř stejná, jako tomu bylo v podobě neošetřené hydrofilní bavlny ZERO SAMPLE.

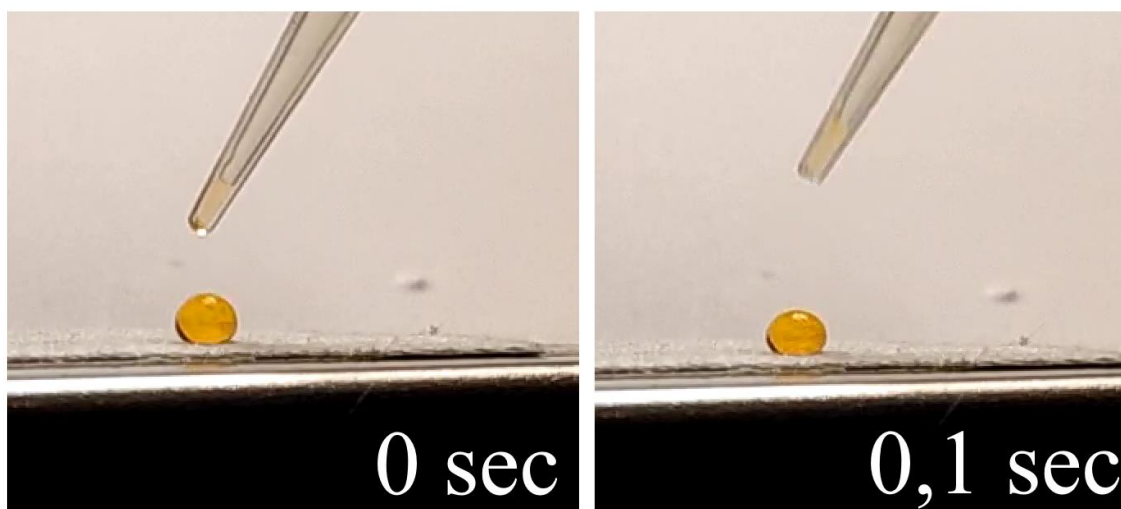
Kontaktní úhel vody v závislosti na době od usazení kapky a doba vsakování usazené kapky u vzorků ošetřených v argonu o průtoku 100 sccm po dobu 5 minut jsou uvedeny v tabulce č. 8 na straně 48. Průtok 100 sccm pro první vzorek byl zvolen, jelikož se jedná o běžný průtok, který je nastavován standardně vzhledem k velikosti vakuové komory a ostatních parametrů. V důsledku dosažených výsledků bylo přistoupeno k rozhodnutí navýšit čas, po který je bavlněná textilie ošetřována v aparatuře. Na obrázku 26 je znázorněn kinogram zachycující průběh od nanesení kapky na povrch ošetřené bavlněné textilie u vzorku č. 2 v časových úsecích 0 s a 0,1 s.



Obrázek 26: Kinogram ošetřené bavlněné textilie (5 min, 100 sccm).

U dalších vzorků byla navýšena doba, po kterou je bavlněná textilie ošetřována na 30 minut. Ostatní parametry aparatury zůstaly, stejné jako tomu bylo u vzorků předcházejících. Z výsledků je patrné, že došlo ke dvojnásobnému nárůstu kontaktního úhlu v čase 0,01 s na hodnotu 126° od doby usazení kapky na bavlněnou textili. Doba vsakování taktéž narostla na 0,49 s. Je pravděpodobné, že mohlo dojít k možné změně povrchu ve smyslu nespécifické modifikace nebo nanesením vrstvy na povrch bavlněného

materiálu. Celková doba od usazení kapky po její následné vsáknutí je ovšem stále okamžitá, účinek je opět jen těžko pozorovatelný. Stále se tedy nedá hovořit o hydrofobním materiálu. Kontaktní úhel vody v závislosti na době od usazení kapky a doba vsakování usazené kapky u vzorků ošetřených v argonu o průtoku 100 sccm po dobu 30 minut jsou uvedeny v tabulce č. 9 na straně 49. Na obrázku 27 je znázorněn kinogram zachycující průběh od nanesení kapky na povrch ošetřen bavlněné textilie u vzorku č. 1 v časových úsecích 0 s a 0,1 s.

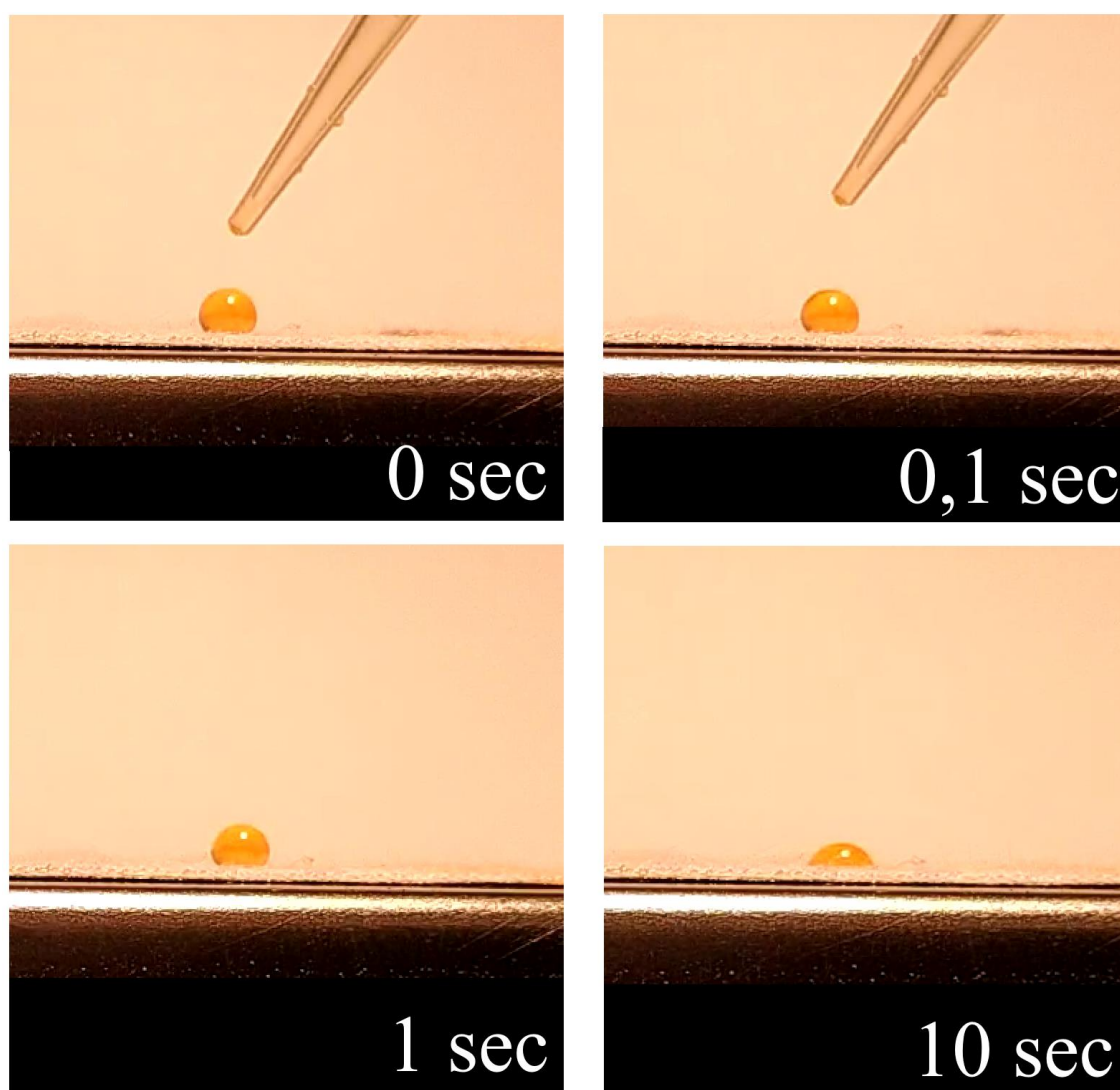


Obrázek 27: Kinogram ošetřené bavlněné textilie (30 min, 100 sccm).

V důsledku prozatímních, neuspokojivých výsledků bylo nutno změnit další možné parametry. Doba 30 minut, po kterou byla bavlněná textilie ošetřována v předchozí části, se nadále již nezvyšovala. Pro účely průmyslové aplikace u takového druhu úpravy je nutné určit rozumný čas, po který je daný materiál ošetřován. Proto bylo zadání omezeno na maximální možnou dobu 30 min. Tím je udržen aplikační potenciál v rámci této úpravy.

Doba, po kterou bylo možné textilií ošetřovat, už nadále nebyla zvyšována. Jednou z dalších možností změny parametrů při ošetřování byla výměna procesního plynu nebo velikost jeho průtoku. Přijatelnější možností se jevila změna průtoku procesního plynu. V důsledku tohoto rozhodnutí došlo ke snížení průtoku procesního plynu na 10 sccm. Doba modifikace zůstala na nejvyšší možné hranici 30 min. Při následném vyhodnocení kapkovou metodou nedošlo u vzorků k nijak výraznému navýšení kontaktního úhlu, nicméně doba vsakování se v porovnání s předchozími vzorky výrazně zvýšila na 10 s. Jedná se tedy o stonásobné zvýšení doby od nanesení kapky na povrch, do následného

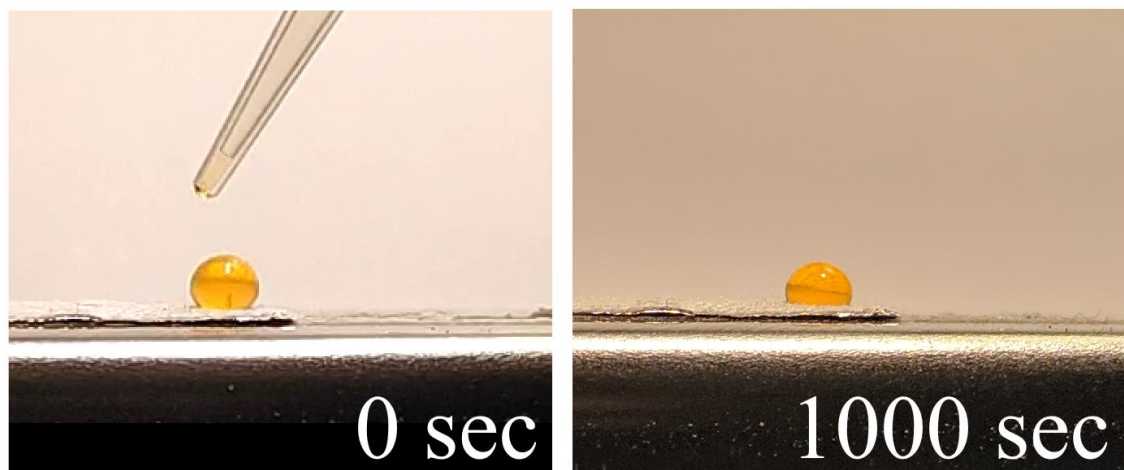
vsáknutí. Možnými příčinami ovlivnění tohoto výsledku mohou být dokonalejší pokrytí povrchu bavlněné textilii souvislou vrstvou, případně obecně homogenním ošetřením n-specifickou funkcionalizací. Stonásobné zvýšení doby od nanesení po samotné vsáknutí je sice mnohonásobně lepší, nicméně opět došlo ke vsáknutí kapky bavlněnou textilií. Za tohoto předpokladu nelze označit takto modifikovanou textilií za hydrofobní. Kontaktní úhel vody v závislosti na době od usazení kapky a doba vsakování usazené kapky u vzorků ošetřených v argonu o průtoku 10 sccm po dobu 30 minut jsou uvedeny v tabulce č. 10 na straně 50. Na obrázku 28 je znázorněn kinogram zachycující průběh od nanesení kapky na povrch modifikované bavlněné textilie u vzorku č. 1 v časových úsecích 0 s, 0,1 s, 1 s a 10 s.



Obrázek 28: Kinogram ošetřené bavlněné textilie (30 min, 10 sccm).

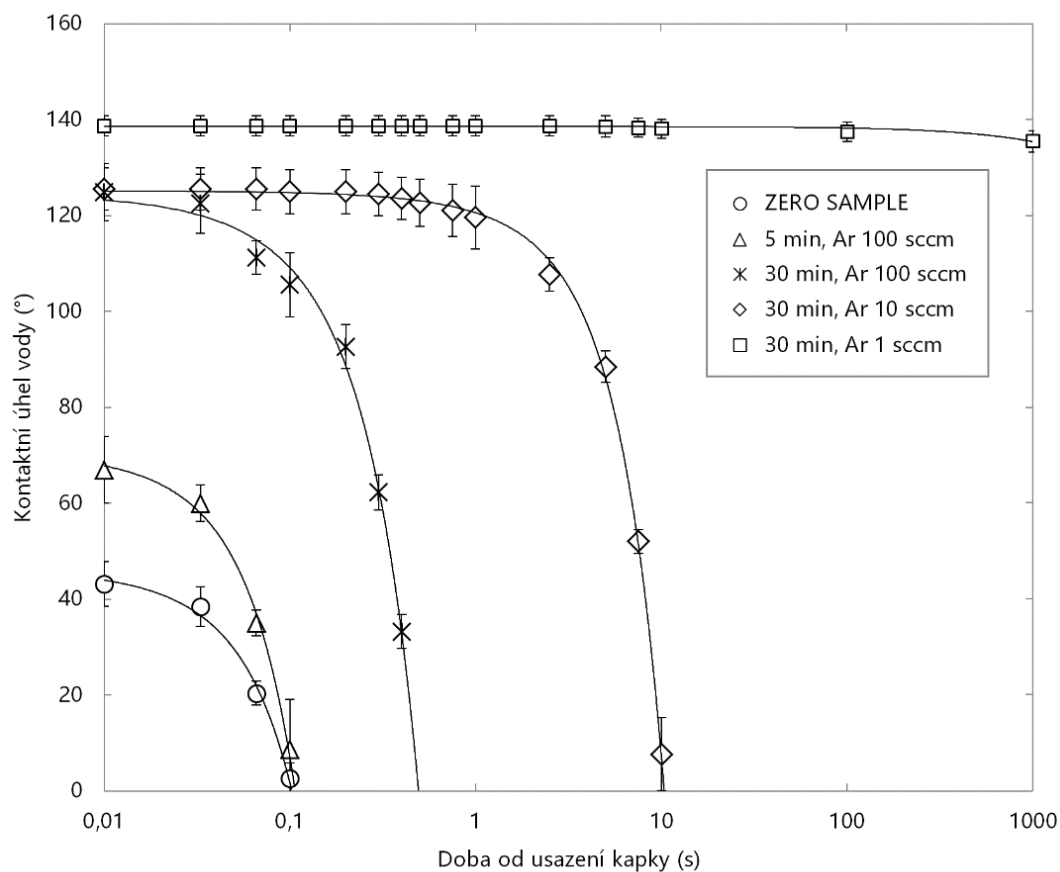
Upravení parametru v podobě snížení průtoku procesního plynu argonu měla daleko pozitivnější dopad na zvýšení doby, po kterou nebyla kapka vody absorbována. Z tohoto zjištění došlo k následné modifikaci při stejné době, přičemž průtok procesního plynu byl opět desetinásobně snížen na hodnotu 1 sccm.

Tento vzorek vykazoval evidentně zvýšený nárůst kontaktního úhlu, který se oproti předchozím testovacím vzorkům v čase již výrazně neměnil. Kapka vody nanesená na bavlněný povrch textilie se takřka nevsakovala. Při uplynutí doby 1000 s od nanesení nejevila kapka žádné změny. Kontaktní úhel byl stále vysoký a takřka neměnný (pokles o 3°). Kontaktní úhel vody v závislosti na době od usazení kapky a doba vsakování usazené kapky u vzorků ošetřených v argonu o průtoku 1 sccm po dobu 30 minut jsou uvedeny v tabulce č. 11 na straně 51. Kinogram na obrázku 29 znázorňuje průběh od nanesení kapky na povrch ošetřené bavlněné textilie u vzorku č. 1 v časových úsecích 0 s a 1000 s.



Obrázek 29: Kinogram ošetřené bavlněné textilie (30 min, 1 sccm).

Hodnoty dosažené v rámci poslední modifikace vzorků bavlněné textilie jsou uvedeny v tabulce 11. Bylo patrné, že kapka nanesená na tento povrch je viditelně odpařována dříve, než by došlo k jejímu vsáknutí. Tento povrch sice není dokonale hydrofobní, dochází zde stále k mírné smáčivosti, kterou zanechává na testovaném vzorku nanesená kapka, nicméně navržený mechanismus funguje velmi dobře. Graf dynamického kontaktního úhlu vody na neošetřeném (ZERO SAMPLE) a ošetřeném bavlněném substrátu je uveden v grafu 1.



Graf 1: Dynamický kontaktní úhel vody na neošetřeném (ZERO SAMPLE) a ošetřeném bavlněném substrátu.

č.	0,01 s	0,033	0,066	0,1 s	0,2 s	0,3 s	0,4 s	0,5 s	0,75 s	1 s	2,5 s	5 s	7,5 s	T_{abs} [s]
1	36	33	17	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,116
2	58	52	30	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,116
3	46	42	21	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,116
4	42	38	19	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1
5	37	33	17	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,116
6	41	36	19	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1
7	43	38	21	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1
8	39	34	19	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,084
9	41	37	19	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,084
10	49	42	22	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,084
	43 ± 5	39 ± 4	20 ± 2	3 ± 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,10 ± 0,01

Tabulka 7: Kontaktní úhel vody v závislosti na době od usazení kapky a doba vsakování usazené kapky (T_{abs}) u neošetřených vzorků (ZERO SAMPLE).

č.	0,01 s	0,033	0,066	0,1 s	0,2 s	0,3 s	0,4 s	0,5 s	0,75 s	1 s	2,5 s	5 s	7,5 s	T_{abs} [s]
1	81	67	40	44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,133
2	74	64	38	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,133
3	68	61	36	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,133
4	60	58	32	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1
5	58	55	31	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1
6	76	65	38	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,133
7	64	59	34	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1
8	65	60	35	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1
9	53	49	30	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,084
10	71	62	37	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,084
	67 ± 7	60 ± 4	35 ± 3	9 ± 9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,11 ± 0,02

Tabulka 8: Kontaktní úhel vody v závislosti na době od usazení kapky a doba vsakování usazené kapky (T_{abs}) u vzorků ošetřených v argonu (100 sccm) po dobu 5 minut.

č.	0,01 s	0,033	0,066	0,1 s	0,2 s	0,3 s	0,4 s	0,5 s	0,75 s	1 s	2,5 s	5 s	7,5 s	T_{abs} [s]
1	127	125	105	103	95	60	34	-	-	-	-	-	-	0,66
2	126	124	116	112	92	62	32	-	-	-	-	-	-	0,43
3	123	121	101	102	93	61	35	-	-	-	-	-	-	0,56
4	132	130	126	110	95	60	35	-	-	-	-	-	-	0,59
5	126	124	112	110	95	61	33	-	-	-	-	-	-	0,42
6	123	120	110	102	90	61	32	-	-	-	-	-	-	0,58
7	119	115	106	106	93	61	30	-	-	-	-	-	-	0,44
8	133	129	116	109	96	65	35	-	-	-	-	-	-	0,38
9	135	134	130	120	105	78	45	-	-	-	-	-	-	0,58
10	105	103	85	82	73	54	22	-	-	-	-	-	-	0,48
	125±6	123±6	111±4	106±7	93±5	62±4	33±4	-	-	-	-	-	-	0,49 ± 0,07

Tabulka 9: Kontaktní úhel vody v závislosti na době od usazení kapky a doba vsakování usazené kapky (T_{abs}) u vzorků ošetřených v argonu (100 sccm) po dobu 30 minut.

č.	0,01 s	0,033	0,066	0,1 s	0,2 s	0,3 s	0,4 s	0,5 s	0,75 s	1 s	2,5 s	5 s	7,5 s	10 s	100 s	T_{abs} [s]
1	117	117	117	117	117	117	117	117	116	112	105	85	50	21	-	14
2	121	121	121	119	119	119	118	118	116	112	106	88	51	20	-	14,56
3	131	131	131	130	130	130	129	128	127	127	110	90	55	0	-	7,6
4	132	132	132	132	132	131	130	130	129	129	112	95	57	0	-	9,4
5	129	129	129	129	129	128	127	127	126	126	112	92	54	0	-	8,5
6	125	125	125	124	124	124	123	120	115	114	103	84	50	0	-	7,77
7	130	130	130	130	130	129	128	128	127	126	114	93	54	10	-	10,51
8	128	128	128	127	127	127	126	125	124	123	103	89	53	0	-	9,23
9	119	119	119	119	119	118	116	115	114	114	106	85	49	11	-	10,35
10	124	124	124	123	123	122	122	119	116	113	106	84	48	15	-	11,05
	126±4	126±4	126±5	125±5	125±5	125±5	124±4	123±3	121±6	120±7	108±3	89±3	52±3	8±8	-	10,30 ± 1,80

Tabulka 10: Kontaktní úhel vody v závislosti na době od usazení kapky a doba vsakování usazené kapky (T_{abs}) u vzorků ošetřených v argonu (10 sccm) po dobu 30 minut.

č.	0,01 s	0,033 s	0,066 s	0,1 s	0,2 s	0,3 s	0,4 s	0,5 s	0,75 s	1 s	2,5 s	5 s	7,5 s	10 s	100 s	1000 s	T_{abs} [s]
1	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138	137	133	-
2	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	138	134	-
3	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	140	140	140	137	-
4	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	134	133	132	-
5	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138	136	-
6	139	139	139	139	139	139	139	139	139	139	139	139	138	138	138	136	-
7	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	140	140	139	138	-
8	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	134	134	134	132	-
9	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	136	136	-
10	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	142	142	141	-
	139±2	139±2	139±2	139±2	139±2	139±2	139±2	139±2	139±2	139±2	139±2	139±2	138±2	138±2	138±2	136±2	-

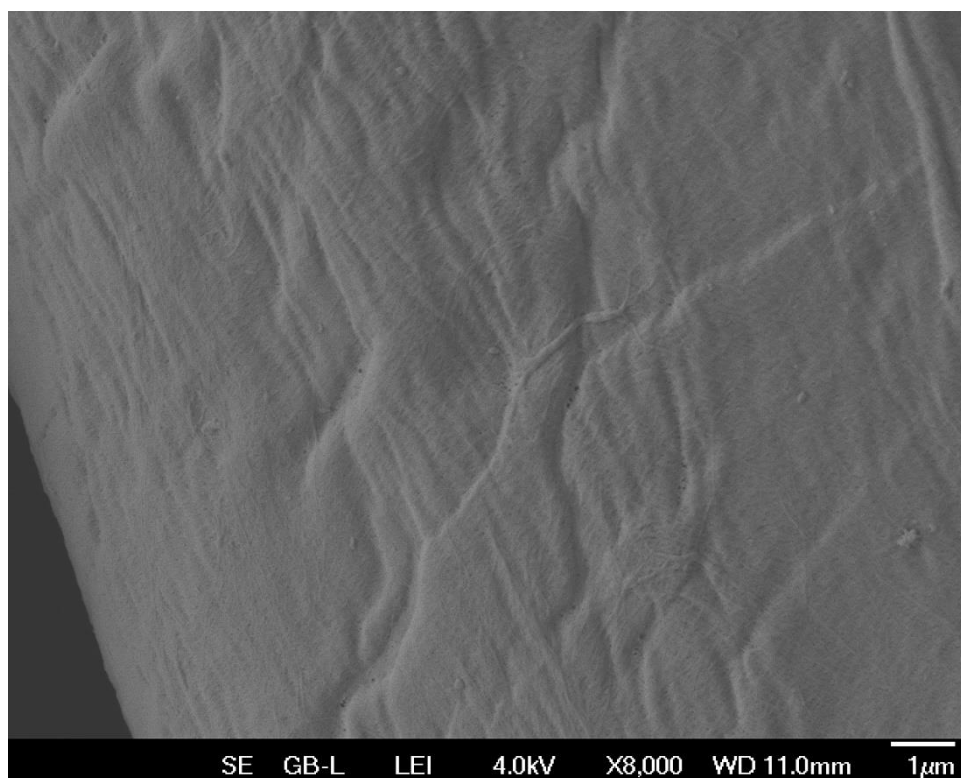
Tabulka 11: Kontaktní úhel vody v závislosti na době od usazení kapky a doba vsakování usazené kapky (T_{abs}) u vzorků ošetřených v argonu (1 sccm) po dobu 30 minut.

3.2.2 Analýza topografie povrchu pomocí SEM

Pro analýzu topografie povrchu vláken bavlněné textilie a jeho případnou změnou vyvolanou procesem plazmové modifikace nízkotlakým mikrovlnným plazmovým výbojem byla zvolena metoda využívající skenovací elektronový mikroskop. Měřicí aparaturou byl skenovací elektronový mikroskop typu JEOL JSM 7401F.

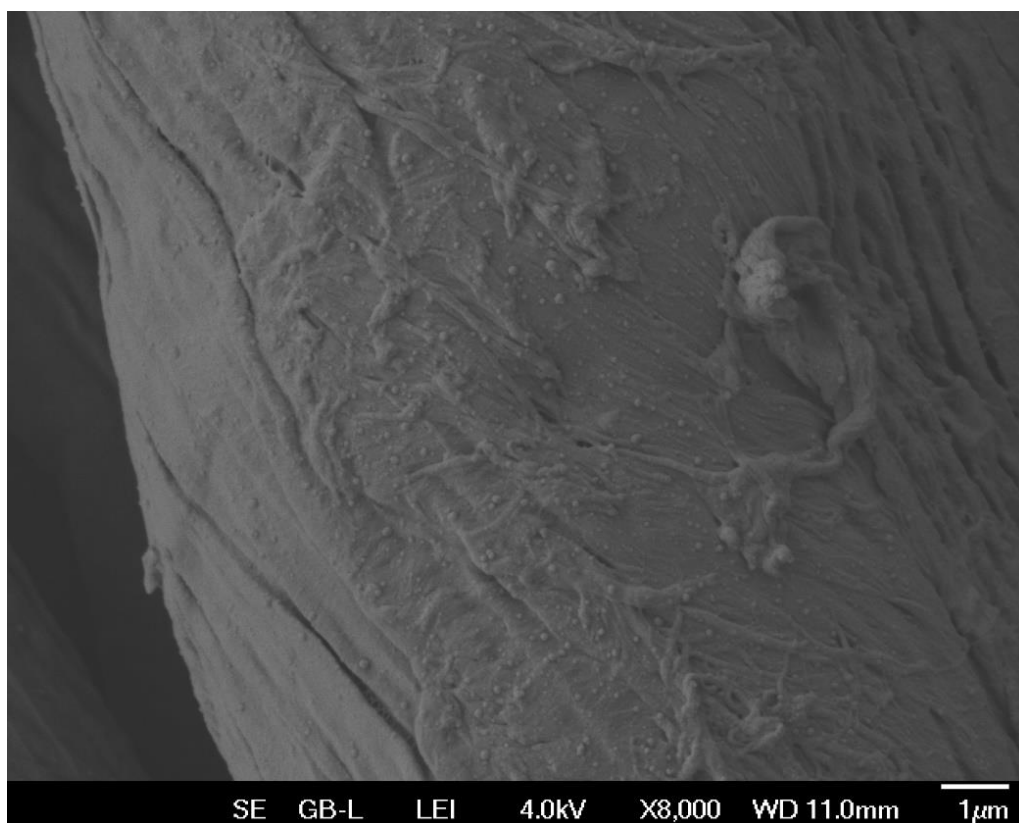
Na obrázku 30 je vyobrazen povrch vlákna neošetřené bavlněné textilie. Obrázek 31 znázorňuje vlákno ošetřené po dobu 5 minut s ošetřením v procesním plynu argonu o průtoku 100 sccm. Na obrázku 32 je vyobrazeno ošetřené vlákno po dobu 30 minut v procesním plynu argonu s průtokem 1 sccm.

Z obrázku 30 zobrazujícího neošetřený povrch bavlněné textilie je patrný hladký povrch vlákna. Nejsou na něm viditelné žádné struktury.



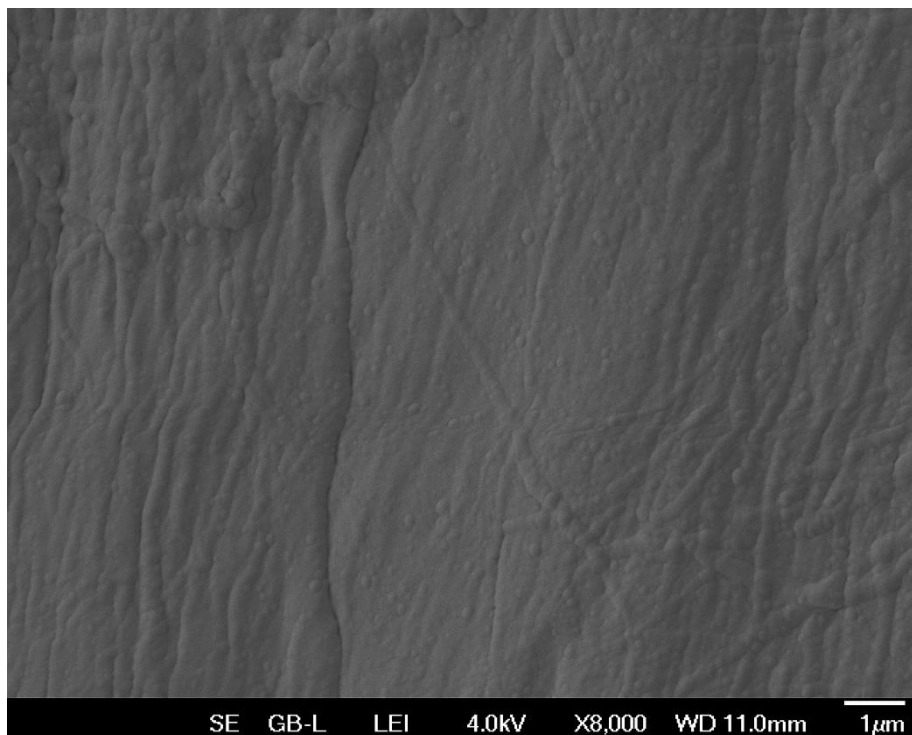
Obrázek 30: Detail povrchu neošetřeného bavlněného vlákna pořízený skenovacím elektronovým mikroskopem pomocí (SEM).

Obrázek 31 vyobrazující vlákno ošetřované po dobu 5 minut při průtoku procesního plynu argonu 100 sccm vykazuje jisté změny na povrchu. Ze snímku jsou patrné nově vytvořené globulární struktury pravděpodobně vzniklé rozpadem prekurzoru HMDSO v plazmatu. U tohoto případu se může jednat o nově vytvořené siloxanové struktury vzniklé použitým prekurzorem HMDSO.



Obrázek 31: Detail povrchu ošetřeného bavlněného vlákna (5 min.), při průtoku argonu (100 sccm) pořízený skenovacím elektronovým mikroskopem pomocí (SEM).

Obrázek 32 znázorňuje ošetřovaná vlákna bavlněné textilie po dobu 30 minut s průtokem procesního plynu argonu 1 sccm. Na tomto snímku jsou patrné globulární struktury, které jsou oproti předchozímu vzorku již pokryté celistvou vrstvou. V průběhu ošetřování nedocházelo ke zvětšování těchto globulárních struktur. Může se tedy jednat o globulární struktury vzniklé v okamžiku zapnutí plazmového výboje, kdy dojde v místech s vyšší koncentrací HMDSO k tzv. sraženinám. Toto je pouze teorie navrhuující příčinu vzniku těchto globulárních struktur, proto je nutné ji ověřit v rámci následného výzkumu.



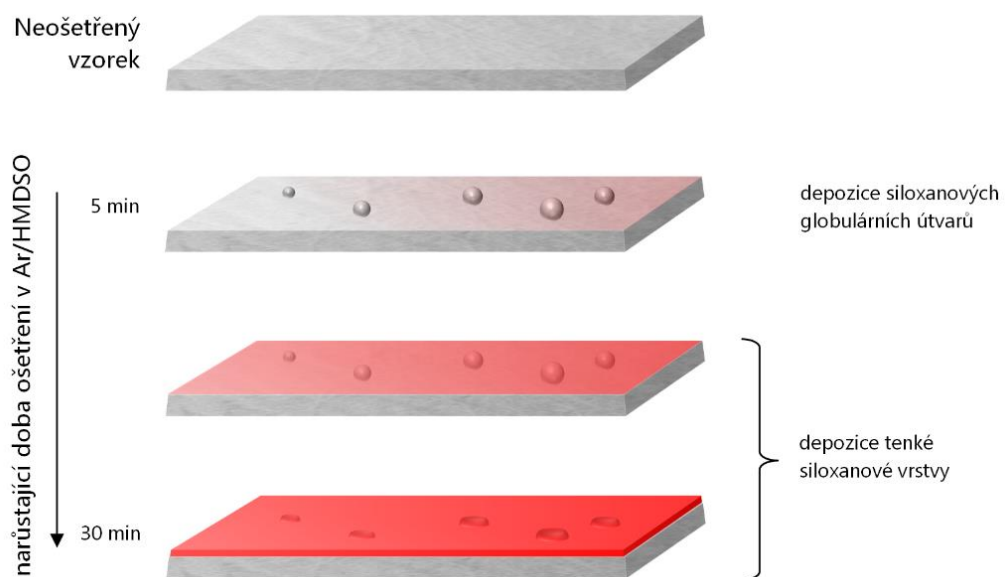
Obrázek 32: Detail povrchu ošetřeného bavlněného vlákna (30 min.), při průtoku argonu (1 sccm) pořízený skenovacím elektronovým mikroskopem pomocí (SEM).

3.2.3 Navržený zobecněný mechanismus hydrofobizace povrchu bavlněného vlákna

Na základě výsledků zobrazených výše ze skenovací elektronové mikroskopie je navržen zobecněný mechanismus hydrofobizace bavlněného vlákna vyobrazený na obrázku 33.

Neošetřený vzorek bavlněného vlákna je tvořen hladkým povrchem. V průběhu ošetřování povrchu prekurzorem HMDSO v procesním plynu argonu jsou na vláknech bavlněné textilie utvořeny globulární struktury pravděpodobně vzniklé v místech s vyšší koncentrací prekurzoru v okamžiku zapnutí plazmového výboje. Následně dochází k depozici souvislé vrstvy překrývající tyto struktury nacházející se na hydrofilním povrchu.

V rámci diplomové práce nebyla realizována chemická analýza deponované vrstvy na povrchu vlákna ošetřené bavlněné textilie. Tato analýza je plánována v rámci dalšího výzkumu, který bude na tomto pracovišti dále realizován. Na obrázku 33 je znázorněna pravděpodobná struktura deponované vrstvy na bavlněném vláknu. Tato pravděpodobná struktura bude v následném průběhu výzkumu potvrzena nebo vyvrácena. S tímto navrženým zobecněným mechanismem korespondují snímky pořízené pomocí SEM.



Obrázek 33: Návrh zobecněného mechanismu nanášení deponované vrstvy přes globulární struktury utvořené na bavlněném vláknu.

Závěr

- Pro ošetření povrchu 100% bavlněné textilie působením prekurzoru HMDSO byl vybrán vhodný procesní plyn – argon.
- Bylo provedeno kontrolní měření kontaktního úhlu a doby vsakování kapky u neošetřené bavlny bavlněné textilie pro následné porovnání rozdílů s bavlnou ošetřenou.
 - V čase 0,01 s po nanesení kapky na povrch substrátu byl u neošetřené bavlněné textilie stanoven kontaktní úhel 43° , doba vsakování kapky od nanesení činila 0,1 s.
 - Pro první vzorky ošetřené bavlněné textilie byly stanoveny procesní parametry: průtok procesního plynu 100 sccm a doba ošetření 5 minut. Došlo ke zvýšení kontaktního úhlu na 67° v době 0,01 s od usazení kapky. Doba vsakování 0,11 s byla téměř stejná jako u neošetřené bavlny.
 - U dalších vzorků byla doba ošetření navýšena na 30 minut, průtok byl zachován. Došlo ke dvojnásobnému zvýšení hodnot kontaktního úhlu na 125° v době 0,01 s od usazení kapky. Doba vsakování narostla na 0,49 s.
 - Další vzorky byly ošetřovány 30 minut při sníženém průtoku plynu na 10 sccm. Velikost kontaktního úhlu v čase 0,01 s od usazení kapky se nezměnila. V porovnání se ZERO SAMPLE došlo k výraznému nárůstu doby vsakování na 10 s.
 - Nejlepšího výsledku bylo dosaženo u vzorků ošetřených 30 minut při průtoku procesního plynu 1 sccm. Velikost kontaktního úhlu v čase 0,01 s od usazení kapky se zvýšila na 139° . V čase 1000 s od nanesení kapky na povrch došlo ke snížení kontaktního úhlu o pouhé 3° .
- Byl prokázán výrazný vliv provedené úpravy na hydrofobní vlastnosti bavlněné textilie.
- Při analýze topografie povrchu pomocí SEM byly u ošetřené bavlněné textilie detekovány nově utvořené globulární struktury deponované souvislou vrstvou.

Literatura

- [1] MARTIN, Peter M. *Introduction to surface engineering and functionally engineered materials*. Hoboken, NJ: Wiley, 2011. ISBN 978-0-470-63927-6.
- [2] KOLOUCH, Aleš. *Aplikace plazmových výbojů pro úpravy a zušlechťování povrchů*. Liberec, 2006. Dizertační práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Petr Špatenka.
- [3] HLADÍK, Jan. *Aplikace plazmových technologií pro úpravy a zušlechťování povrchů práškových hmot*. Liberec, 2007. 112 s. Dizertační práce. Technická univerzita v Liberci.
- [4] Bledzki AK & Gassan J. (1999). *Composites reinforced with cellulose based fibres*. J Prog Polym Sci; 24, 221–74.
- [5] GRÉGR, Vratislav. *Cvičení z rostlinné výroby*. Praha: VŠZ (Praha), 1987.
- [6] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [7] LI, Xue, Lope G. TABIL a Satyanarayan PANIGRAHI. *Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review*. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2007-2-17, 15(1), 25-33 [cit. 2018-10-21]. DOI: 10.1007/s10924-006-0042-3. ISSN 1566-2543. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10924-006-0042-3>
- [8] DHAWAN, Abhishek. *Synthesis of block copolymers from cellulose nanoparticles via atom transfer radical polymerization*[online]. Raleigh, North Carolina, 2007 [cit. 2018-12-10]. Dostupné z: <http://repository.lib.ncsu.edu/ir/bitstream/1840.16/576/1/etd.pdf>
- [9] KAČÍK, František, Danica KAČÍKOVÁ, Michal JABLONSKÝ a Svetozár KATUŠČÁK. *Cellulose degradation in newsprint paper ageing*. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2009, 94(9), 1509-1514 [cit. 2018-12-10]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.033. ISSN 01413910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391009001554>
- [10] KOMÁREK, Jaroslav, Miroslav ŠRÁMEK a Jaroslav MRÁZEK. *Deriváty celulózy*. Vyd. 1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1966, 181 s. Řada chemické literatury.

- [11] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009, 78 s. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [12] COMPOUND SUMMARY: *Cellulose* [online]. In: . [cit. 2019-01-12]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16211032#section=Structures>
- [13] NOVOTNÝ, Vladimír. *Chemie dřeva a pomocné papírenské přípravky pro 2. ročník SPŠ papírenských*. Praha, 1974.
- [14] ŠVACHOVÁ, Veronika. *Modifikace celulózy pro medicínální účely*. Brno, 2010. Bakalářská práce. Masarykova univerzita v Brně.
- [15] KOOLMAN, Jan a Klaus-Heinrich RÖHM. *Barevný atlas biochemie*. 1. české vyd. Praha: Grada, 2012, xiv, 498 s. ISBN 978-80-247-2977-0.
- [16] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-859-2072-7.
- [17] KOMÁREK, Jaroslav, Miroslav ŠRÁMEK a Jaroslav MRÁZEK. *Deriváty celulózy*. Vyd. 1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1966, 181 s. Řada chemické literatury.
- [18] NOVOTNÝ, Vladimír. *Chemie dřeva a pomocné papírenské přípravky pro 2. ročník SPŠ papírenských*. 1. vyd. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1974, 103 s.
- [19] SLÁVIK, Ivan. *Celulóza a jej chemické spracovanie*. Bratislava: Slovenská akadémia vied, 1953, 224 s.
- [20] *Technický slovník naučný*. Praha: Encyklopedický dům, 2001. ISBN 80-860-4416-5.
- [21] *Technický naučný slovník: I. díl A - D*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [22] *Naučný slovník zemědělský*. Praha: Státní zemědělské nakladatelství, 1966.
- [23] KULHÁNEK, Petr. *Úvod do teorie plazmatu*. Praha: AGA, 2018. ISBN 978-80904582-2-2.
- [24] CHEN, F.F. *Úvod do fyziky plazmatu*. Praha: Academia, 1984. ISBN neuváděno
- [25] *ÚSTAV FYZIKY A MATERIÁLNĚHO INŽENÝRSTVÍ. Definice plazmatu, základní charakteristiky plazmatu* [online]. Zlín [cit. 2019-01-07]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/plazmochemie/PCH_02.pdf

- [26] BMBF, German Federal Ministry of Education and Research. Plasma Technology: Process Diversity and Sustainability. Bonn, 2001.
- [27] KRČMA, František. Plazma za sníženého tlaku, vlastnosti a aplikace. Plazma za sníženého tlaku, vlastnosti a aplikace (F. Krčma) 2, 2006, 2.
- [28] ŠPERKA, Jiří, Lucie POTOČÁKOVÁ a Vít KUDRLE. *Fotografie klouzavého obloukového výboje typu gliding arc v argonu* [online]. In: . [cit. 2019-01-07]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/Commons:European_Science_Photo_Competition_2015/Winners#/media/File:GRAVARC.png
- [29] VRBKA, Pavel, Lukáš MAREK a Jakub SMRČEK. *Elektrické výboje v plynech: Doutnavý výboj* [online]. In: . 2015 [cit. 2019-01-07]. Dostupné z: <https://slideplayer.cz/slide/6094917/>
- [30] SCHOLTZ, Vladimír. *Nízkoteplotná plazma I: Čo je to plazma?: Korónový výboj* [online]. In: . 2012 [cit. 2019-01-07]. Dostupné z: https://www.aldebaran.cz/bulletin/2012_22_pla.php
- [31] LIBRA, Martin a Zdeněk Kluiber. *Plazma je všude kolem nás. Světlo* [online]. 2001 [cit. 2019-01-07]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/svetlo/casopis/tema/plazma-je-vsude-kolem-nas--16959>
- [32] ČERNÝ, Pavel. *Plazmová modifikace práškových materiálů*. České Budějovice, 2011. Diplomová práce. JU. Vedoucí práce Petr Bartoš.
- [33] CHALUPOVÁ, Lenka. *Nové způsoby sterilizace zdravotnického materiálu s přihlédnutím na plazmovou sterilizaci*. Brno, 2007. Bakalářská práce. Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity na Ústavu fyzikální elektroniky. Vedoucí práce Prof. RNDr. Jan Janča, DrSc.
- [34] KRACÍK, J., Tobiáš, J. *Fyzika plazmatu*. Praha: Academia, 1966.
- [35] LIBRA, Martin a Zdeněk KLUIBER. *Plazma je všude kolem nás* [online]. Praha [cit. 2019-01-09]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/svetlo/casopis/tema/plazma-je-vsude-kolem-nas--16959>
- [36] Wikipedia: Internetová encyklopedie: *Fyzika plazmatu* [on-line]. [cit. 2019-01-09]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Fyzika_plazmatu
- [37] PROLL, Jan. *Využití automatického robotického systému pro povrchovou úpravu materiálů*. České Budějovice, 2012. Diplomová práce. JU. Vedoucí práce Petr Špatenka.

- [38] MICHALČÍK, Zdeněk. *Sestavení a diagnostika aparatury pro depozici titanoxidových vrstev*. České Budějovice, 2007. 48 s. Diplomová práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích.
- [39] HOUSER, František. *Plazmatický výboj generovaný surfatronem s frekvencí 2,45 GHz*. České Budějovice, 2007. 72 s. Diplomová práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích.
- [40] ROTH, J. *Industrial plasma engineering*. Bristol: Institute of Physics Publishing, 1995, xvi, 538 s. ISBN 07-503-0318-2.
- [41] E. M. Ferreira, D. Laureiro: *Journal of Applied Physics* 17 (1984) 1175
- [42] M. R. Wertheimer, M. Moisan, *Journal of Vacuum Technology A3* (1987) 1747
- [43] BARTOŠ, Petr. *Využití plazmových procesů v oblasti úpravy povrchu materiálů*. Praha, 2011. Habilitační práce. ČVUT.
- [44] TIMMERMANS, E. *Atomic and Molecular Excitation Processes in Microwave Induced Plasmas*. Eindhoven, 1999. Dizertační práce. Eindhoven University of Technology.
- [45] VARJU, Jozef. *Plazma: Aplikace plazmatu* [online]. [cit. 2019-01-20]. Dostupné z: <https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/s4r/plazma/?p=16>
- [46] PETRÁŇ, Aleš. *Využití plazmových procesů v biologii a lékařství*. Liberec, 2012. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní. Vedoucí práce Ing. Marta Horáková Ph.D.
- [47] MARTIN, Edited by Peter M. *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. 3rd ed. Norwich, N.Y: William Andrew, 2009, 861 s. ISBN 978-081-5520-313.
- [48] *VĚDA A TECHNIKA V POZADÍ: PLAZMOVÁ KOULE* [online]. In: . [cit. 2019-01-20]. Dostupné z: <https://edu.techmania.cz/cs/veda-v-pozadi/779>
- [49] BÍLEK, F. *Příprava bioaktivních povrchů pomocí fyzikálně - chemických metod a jejich aplikace*. Zlín, 2006. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [50] SLÁDKOVÁ, K. *Hmotnostní spektrometrie klastrů a nanomateriálů*. Brno, 2010. Diplomová práce. Masarykova univerzita v Brně.
- [51] CHAN, C.M., KO, T.M., Hiraoka, H. *Polymer surface modification by plasmas and photons*. *Surface Science Reports*, 24(1-2): 3-54, 1996.

- [52] SIOW, K., L. BRITCHER, S. KAMAR a H.J. GRIESSER. *Plasma methods for generation of chemically reactive surfaces for biomolecule immobilization and cell colonization. Plasma process and polymers*. 2006, vol. 3, issue 6-7.
- [53] DESMET, Tim, T. BILLIET, Elke BERNEEL, Ria CORNELISSEN, David SCHAUBROECK, Etienne SCHACHT a Peter DUBRUEL. *Post-Plasma Grafting of AEMA as a Versatile Tool to Biofunctionalise Polyesters for Tissue Engineering. Macromolecular Bioscience*. 2010-12-08, vol. 10, issue 12, s. 1484-1494. DOI: 10.1002/mabi.201000147.
- [54] GOUTEV, Nicolai, Zhorro S. NICKOLOV, Georgi GEORGIEV a Hiroatsu MATSUURA. *Hydration of a short chain poly(oxyethylene) (C1E2C1) studied by analysis of the O—H Raman band. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* [online]. 93(17), 3167-3171 [cit. 2019-01-23]. DOI: 10.1039/a702629c. ISSN 09565000. Dostupné z: <http://rsc.li/2z4GX1N>
- [55] INAGAKI, N. *Plasma surface modification and plasma polymerization*. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1996. ISBN 1566763371.
- [56] MORRA, M., E. OCCHIELLO a F. GARBASSI. *Contact angle hysteresis in oxygen plasma treated poly(tetrafluoroethylene)*. *Langmuir* [online]. 1989, 5(3), 872-876 [cit. 2019-01-23]. DOI: 10.1021/la00087a050. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <http://bit.ly/2h6d5GU>
- [57] GOLUB, M. A., T. WYDEVEN a R. D. CORMIA. *Langmuir*. 1991, (7), 1026.
- [58] IGANAKI, N., S. TASAKA a K. HIBI. *Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 1992, (30), 1425.
- [59] KO, T. M., J. C. LIN a S. L. COOPER. *Journal Colloid Interface Science*. 1993, (156), 207.
- [60] GANCARZ, J., G. POZNIAK a M. BRYJAK. *Eur. Polym. J.* 1999, (26), 333.
- [61] CHEN, W., X. ZHOU, X. ZHANG, J. BIAN, S. SHI, T. NGUYEN, M. CHEN a J. WAN. *Fast enhancement on hydrophobicity of poplar wood surface using low-pressure dielectric barrier discharges (DBD) plasma*. *Applied Surface Science*. 2017, (407), 412-417.

- [62] JI, Young-Yeon, Yong-Cheol HONG, Suck-Hyun LEE, Sung-Dae KIM a Sang-Sik KIM. *Formation of super-hydrophobic and waterrepellency surface with hexamethyldisiloxane (HMDSO) coating on polyethyleneterephthalate fiber by atmospheric pressure plasma polymerization. Surface and Coatings Technology* [online]. 2008, 202(22-23), 5663-5667 [cit. 2019-01-23]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.06.151. ISSN 02578972. Dostupné z: <http://bit.ly/2zgrJWM>
- [63] BASTOS, Daniele C., Anastácia E.F. SANTOS, Marta D. DA FONSECA a Renata A. SIMÃO. *Inducing surface hydrophobization on cornstarch film by SF6 and HMDSO plasma treatment. Carbohydrate Polymers* [online]. 2013, 91(2), 675-681 [cit. 2019-01-24]. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.08.031. ISSN 01448617. Dostupné z: <http://bit.ly/2h5EJUH>
- [64] ZANINI, S., C. RICCARDI, M. ORLANDI, P. ESENA, M. TONTINI, M. MILANI a V. CASSIO. *Surface properties of HMDSO plasma treated polyethylene terephthalate. Surface and Coatings Technology* [online]. 2005, 200(1-4), 953-957 [cit. 2019-02-15]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.01.093. ISSN 02578972. Dostupné z: <http://bit.ly/2zAT86k>
- [65] ZIARI, Z., I. NOUICER, S. SAHLI, S. REBIAI, A. BELLEL, Y. SEGUI a P. RAYNAUD. *Chemical and electrical properties of HMDSO plasma coated polyimide. Vacuum* [online]. 2013, 93, 31-36 [cit. 2019-02-15]. DOI: 10.1016/j.vacuum.2012.12.009. ISSN 0042207x. Dostupné z: <http://bit.ly/2lQp9RO>
- [66] BULLA, D.A.P a N.I MORIMOTO. *Deposition of thick TEOS PECVD silicon oxide layers for integrated optical waveguide applications. Thin Solid Films* [online]. 1998, 334(1-2), 60-64 [cit. 2019-02-15]. DOI: 10.1016/S0040-6090(98)01117-1. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://bit.ly/2AbxYrF>
- [67] VYSLOUŽIL, F. *Fyzikální metody nanášení tenkých vrstev* [online]. In: . [cit. 2019-04-03]. Dostupné z: http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/03_Fyzikalni_20metody_nanaseni_tenkych_vrstev
- [68] BITTNER, J. *Metody povlakování řezných nástrojů*. Brno, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Anton Humár.
- [69] *Tenké vrstvy* [online]. In: . [cit. 2019-04-03]. Dostupné z: http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf

- [70] VYSLOUŽIL, F. Technologie a vlastnosti tenkých vrstev, tenkovrstvé senzory [online]. In: . [cit. 2019-04-03]. Dostupné z: http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/05_Technologie_CVD_%20PVD_PE-CVD_MOVPE_MBE.pdf
- [71] VYSLOUŽIL, F. Vytváření tenkých speciálních vrstev metodou plazmochemické depozice z plynné fáze [online]. In: . [cit. 2019-04-03]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/kat/download/lab2_vytvareni_tenkych_specialnich_vrstev.pdf
- [72] BITTNER, J. *Metody povlakování řezných nástrojů*. Brno, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Anton Humár.
- [73] JAUBERTEAU, J. L. a I. JAUBERTEAU. *Comparison of Hexamethyldisiloxane Dissociation Processes in Plasma* [online]. [cit. 2019-05-04]. DOI: 10.1021/jp304694z. ISBN 10.1021/jp304694z. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp304694z>
- [74] HMDSO. In: Wikipedia:the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001, [cit. 2019-04-05]. Dostupné z: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/44/Hmds.png>
- [75] BENISSAD, N, C BOISEE-LAPORTE, C VALLÉE, A GOULLET a A GRANIER. *Silicon dioxide deposition in a microwave plasma reactor. Surface and Coatings Technology* [online]. 1999(116-119), 868-873 [cit. 2019-04-05]. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00264-9. ISBN 10.1016/S0257-8972(99)00264-9. ISSN 02578972. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897299002649>
- [76] BANG, S.B., T.H. CHUNG a Y. KIM. *Plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon oxide films using TMOS/O₂ gas and plasma diagnostics. Thin Solid Films* [online]. 2003, 444(1-2), 125-131 [cit. 2019-04-05]. DOI: 10.1016/S0040-6090(03)01127-1. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609003011271>
- [77] HEGEMANN, D., U. SCHÜTZ a A. FISCHER. *Macroscopic plasma-chemical approach to plasma polymerization of HMDSO and CH₄*. *Surface and Coatings Technology*. 2005, (200), 458-462.

- [78] HOLLAHAN, J. R., B. B. STAFFORD, R. D. FALB a S. T. PAYNE. *Attachment of amino groups to polymer surfaces by radiofrequency plasmas*. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 13(4), 807-816 [cit. 2019-04-05]. DOI: 10.1002/app.1969.070130419. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://bit.ly/2ITVHdN>
- [79] ČERNÝ, Pavel. *Plazmochemické úpravy za účelem funkcionalizace povrchu*. Liberec, 2017. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Petr Špatenka.
- [80] GOOD, Robert J. *Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review*. *Journal of Adhesion Science and Technology* [online]. 1992, 6(12), 1269-1302 [cit. 2019-04-05]. DOI: 10.1163/156856192X00629. ISSN 0169-4243. Dostupné z: <http://bit.ly/2zgaeWE>
- [81] PIERRE-GILLES DE GENNES, *Françoise Brochard-Wyart a TRANSLATED BY AXEL REISINGER*. *Capillarity and wetting phenomena drops, bubbles, pearls, waves*. New York: Springer, 2004. ISBN 9780387216560.
- [82] *Wetting-diagram*. In: Lankem: Expertise in Surfactant Technology [online]. United Kingdom, 2017 [cit. 2019-04-05]. Dostupné z: <http://www.lankem.eu/wetting-agents.html>
- [83] DUNCAN, B., R. MERA, D. LEATHERDALE, M. TAYLOR a R. MUSGROVE. *Techniques for characterising the wetting, coating and spreading of adhesives on surfaces*. Hampton Road, Teddington, Middlesex: Queen's Printer for Scotland, 2005.
- [84] *Elektronová mikroskopie* [online]. [cit. 2019-04-05]. Dostupné z: http://triton.paru.cas.cz/old-lem/bak/1_1.htm
- [85] NEBESÁŘOVÁ, Jana. *Laboratoř elektronové mikroskopie Biologické centrum AV ČR, v.v.i.* [online]. In: . [cit. 2019-04-05]. Dostupné z: https://www.jhk.cz/download/akce_cs/1446616551_cs_laborator-elektronove-mikroskopie.pdf
- [86] *Elektronová mikroskopie* [online]. In: . 2009 [cit. 2019-04-05]. Dostupné z: http://home.pf.jcu.cz/~bilyto00/bak/2_1.htm

- [87] HAVLÍČEK, Petr. *DESIGN ELEKTRONOVÉHO MIKROSKOPU* [online]. Brno, 2011 [cit. 2019-07-11]. Dostupné z: http://www.ustavkonstruovani.cz/FileDownload/getFile/549/Petr_Havlicek__Design_elektronoveho_mikroskopu.pdf/. Diplomová práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce MIROSLAV ZVONEK.
- [88] *Elektronová mikroskopie* [online]. In: . 2009 [cit. 2019-04-05]. Dostupné z: http://home.pf.jcu.cz/~bilyto00/bak/3_1.htm
- [89] *Elektronová mikroskopie transmissní a rastrovací* [online]. In: . [cit. 2019-04-05]. Dostupné z: http://jointlab.upol.cz/~soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html
- [90] KUBÍNEK, R., K. ŠAFÁŘOVÁ a M. VŮJTEK. Elektronová mikroskopie [online]. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011 [cit. 2019-04-05]. ISBN 978-80-244-2739-3. Dostupné z: <http://bit.ly/2ziFP7J>
- [91] NOCAROVÁ, Petra. Využití elektronové mikroskopie v biologii [online]. [cit. 2019-04-05]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/up5t3y/STAG84703.pdf>. Bakalářská práce. Univerzita Hradec Králové. Vedoucí práce Vladimír Dvořák.