



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta strojní



Plazmochemické úpravy za účelem funkcionalizace povrchu

Disertační práce

Studijní program: P2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: 3911V011 – Materiálové inženýrství
Autor práce: **Mgr. Pavel Černý**
Vedoucí práce: prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechanical Engineering ■

Plasma-chemical treatments for surface functionalization

Dissertation

Study programme: P2301 – Mechanical Engineering
Study branch: 3911V011 – Materials engineering

Author: **Mgr. Pavel Černý**
Supervisor: prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.



Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou disertační práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé disertační práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li disertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Disertační práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé disertační práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval svému školiteli prof. RNDr. Petru Špatenkovi, CSc. za trpělivost, odborné vedení, podnětné rady a vstřícný přístup. Mé poděkování patří také Ing. Martě Horákové, Ph.D. za cenné rady a odborné vedení a v neposlední řadě také kolektivu Katedry aplikované fyziky a techniky PF JU za materiální a odbornou podporu. Poděkovat bych chtěl rovněž celé mé rodině. Zvláštní poděkování patří zejména mé zesnulé babičce za neutuchající podporu, kterou mi věnovala v náročných chvílích během mého studia.

Anotace

Cílem disertační práce byla příprava kompozitních materiálů na bázi termoplastů vyztužených přírodními vlákny. V rámci této práce byl nejprve připraven hydrofobní celulóзовý substrát ve výboji Gliding Arc. Dále byl vyvinut a optimalizován proces funkcionalizace práškové celulózy silanovými skupinami ve směsi s HMDSO v nízkotlakém mikrovlnném plazmovém výboji, která byla v připravených kompozitních materiálech použita jako vláknenná výztuž. Byla studována souvislost mezi procesními parametry (procesní plyn, výkon budícího zdroje, průtok par prekurzoru, doba ošetření) a makroskopickými vlastnostmi ošetřené celulózy. Pro porovnání byly připraveny rovněž vzorky kompozitních materiálů obsahujících celulózu ošetřenou v kyslíku bez HMDSO a vzorky obsahující vazebné činidlo PP-g-MA. Jako matrice byl použit neošetřený polypropylen, polypropylen ošetřený ve vzduchovém plazmatu a polypropylen s redukovanou velikostí práškových částic. U ošetřené celulózy byla testována smáčivost, morfologie (SEM) a chemické složení povrchu (XPS). U připravených vzorků kompozitních materiálů bylo studováno mezifázové rozhraní (SEM) a základní mechanické vlastnosti.

Klíčová slova: termoplastové kompozity, polypropylen, celulóza, plazmová funkcionalizace, hydrofobita, polypropylen modifikovaný anhydridem kyseliny maleinové (PP-g-MA), hexametyldisiloxan (HMDSO)

Summary

The aim of the dissertation thesis is the preparation of composite materials based on natural fiber reinforced thermoplastics. During my first experiments, a hydrophobic cellulosic substrate using Gliding Arc plasma discharge was prepared. Furthermore, a process for the functionalization of powdered cellulose by silane groups in an oxygen/HMDSO mixture in a low-pressure microwave plasma discharge was developed and optimized. The treated cellulose was used as a fibrous reinforcement in prepared composite materials. A summarization of relations between used process parameters (process gas, MW power, flow of HMDSO, treatment time) and macroscopic properties of treated cellulose was studied. For comparison, composite materials containing cellulose treated with pure oxygen and composite materials containing the PP-g-MA coupling agent were also prepared. Untreated polypropylene, treated polypropylene and polypropylene with reduced particle size were used as the matrix. Surface wettability, morphology (SEM) and chemical composition (XPS) of the treated cellulose were tested. The interfacial adhesion and mechanical properties of prepared composite materials were studied.

Key words: thermoplastic composites, polypropylene, cellulose, plasma functionalization, hydrophobicity, polypropylene-graft-maleic anhydride (PP-g-MA), hexamethyldisiloxane (HMDSO)

Seznam zkratek

Al ₂ O ₃	oxid hlinitý
ATR	chemická analytická metoda zeslabeného úplného odrazu
AV ČR	Akademie věd ČR
CCD	charge-coupled device (snímač obrazové informace)
CFRP	Carbon Fiber Reinforced Polymer (uhlíkovými vlákny zpevněný polymer)
CH ₃	metyl
CO	oxid uhelnatý
CO ₂	oxid uhličitý
-COOH	karboxylová funkční skupina
CVD	chemická depozice z plynné fáze
DBD	dielektrický bariérový výboj
GA	Gliding Arc výboj
GMT	desky z termoplastu vyztužené rohožemi ze skleněných vláken
H ₂	vodík
HMDSO	hexamethyldisiloxan
IR	infračervený
KBr	bromid draselný
MA	kyselina maleinová
MFC	hmotnostní průtokoměr (kontrolér)
MFI	index toku taveniny
Mo	molybden
MW	mikrovlnný
N ₂	dusík
NASA	Národní úřad pro letectví a kosmonautiku USA
NH ₃	amoniak
Ni	nikl
O ₂	kyslík
-OH	hydroxylová funkční skupina

-OR	alkoxylová funkční skupina
PE	polyetylen
PE-CVD	Plasma-enhanced chemical vapor deposition (plazmaticky podpořená chemická depozice z plynné fáze)
PID	proporciální, integrační a derivační kontrolér
PMDSO	pentametyldisiloxan
PP	polypropylen
PP-g-MA	polypropylene-grafted maleic anhydride (polypropylen modifikovaný anhydridem kyseliny maleinové)
PTFE	polytetrafluorethylen
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SiC	karbid křemíku
Si ₃ N ₄	nitrid křemičitý
TEOS	tetraethyl ortosilikát
UHMWPE	polyetylen s ultravysokou molekulovou hmotností
USA	Spojené státy americké
USB	univerzální sériový port
UV	ultrafialový
W	wolfram
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
ZnSe	zirkon selenid
Z.S.	Zero sample (nulový, kontrolní vzorek)

Obsah

Anotace	5
Seznam zkratk	7
Úvod	11
1 Teoretická část	13
1.1 Kompozitní materiály	13
1.1.1 Definice a základní vymezení.....	13
1.1.2 Důležité pojmy	14
1.1.3 Vazba na rozhraní matrice a disperze	14
1.1.4 Disperze, úloha a rozdělení.....	16
1.1.5 Matrice, úloha a rozdělení	17
1.1.6 Kompozitní materiály s termoplastovou maticí	19
1.1.6.1 Termoplastové kompozity s krátkými vlákny .	21
1.2 Současný stav problematiky termoplastových kompozitů s přírodními vlákny	32
1.3 Plazma a plazmové technologie	34
1.3.1 Základní vymezení plazmatu	34
1.3.2 Výboj Gliding Arc	35
1.3.3 Mikrovlnný výboj	36
1.3.4 Plazmová funkcionalizace	37
1.3.4.1 Plazmová funkcionalizace organosilanovými skupinami	38
Cíle práce	42
2 Užité materiály a metody řešení	43
2.1 Užité materiály	43
2.2 Užité metody	45
2.2.1 Měření smáčivosti kapkovou metodou.....	45
2.2.2 Infračervená spektrofotometrie	47

2.2.3	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS).....	50
2.2.4	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	52
2.2.5	Zkoušení mechanických vlastností namáháním v tahu..	54
2.2.6	Ošetření atmosférickým výbojem Gliding Arc.....	54
2.2.7	Ošetření nízkotlakým mikrovlnným výbojem.....	55
3	Přehled dosažených výsledků	56
3.1	Ošetření substrátu na bázi celulózy výbojem Gliding Arc.....	56
3.1.1	Aparatura pro generování výboje Gliding Arc	56
3.1.2	Optimalizace procesních parametrů	57
3.1.3	Vlastnosti a char. ošetřených bavlněných textilií.....	60
3.2	Nízkotlaká mikrovlnná plazmová aparatura.....	63
3.2.1	Řídicí systém	67
3.2.2	Systém zavádění pracovních plynů.....	70
3.2.3	Systém čerpání plynů	71
3.2.4	Zařízení pro optim. aparatury pro ošetření celulózy.....	72
3.3	Kompozity polypropylen/celulóza	76
3.3.1	Plazmové ošetření celulózy za účelem navázání silanových skupin	76
3.3.1.1	Optimalizace procesních parametrů.....	76
3.3.1.2	Objemové ošetření celulózy.....	87
3.3.1.3	Vlastnosti a charakterizace ošetřené celulózy .	94
3.3.2	Ošetření celulózy v kyslíkovém plazmatu.....	101
3.3.3	Plazmová modifikace polypropylenu	102
3.3.4	Vzorky z kompozitního materiálu PP/celulóza	104
3.3.4.1	Kombinace matrice a disperze	104
3.3.4.2	Metodika přípravy vzorků komp. materiálů .	106
3.3.4.3	Mech. vlastnosti připravených kompozitů	111
3.3.4.4	SEM analýza mezifázového rozhraní.....	114
	Zhodnocení dosažených výsledků	118
	Závěr	121
	Návrhy pro další směřování výzkumu	123
	Seznam použité literatury	124
	Seznam publikovaných prací	140
	Projekty a granty	142

Úvod

Moderní doba klade na materiály stále vyšší nároky. To platí obzvláště v případě materiálů pro náročné aplikace a v aplikačních oblastech, kde jsou vyžadovány specifické vlastnosti použitých materiálů. V takových případech může být řešením buď vývoj zcela nových materiálů s vyhovujícími vlastnostmi, nebo úprava materiálů stávajících. Úprava již existujících materiálů představuje často jednodušší a ekonomičtější způsob, jak získat materiál požadovaných vlastností. Tento přístup se s úspěchem uplatňuje především v aplikacích, kde jsou rozhodující vlastnosti povrchu [1].

Konvenční povrchové úpravy zahrnují metody, které na povrch materiálů působí z hlediska chemického, mechanického i fyzikálního. Příkladem chemického působení může být například leptání povrchu pomocí kyselin či působení jiných chemických činidel. Chemické povrchové úpravy jsou však často zatíženy ekologickými aspekty. Mechanické úpravy pak zahrnují například kartáčování a tryskání, přičemž tyto techniky bývají spojeny s nežádoucím rozrušováním povrchu materiálu a navíc jsou ne zřídka málo efektivní. Poslední skupinou povrchových úprav jsou povrchové úpravy založené na fyzikálním působení na materiálový povrch. Sem patří mimo jiné i technologie využívající plazma [2].

Plazmové technologie povrchových úprav zahrnují problematiku generování plazmatu a potažmo aktivních částic, které jsou dopravovány na povrch materiálu. Aktivní částice mohou interagovat s povrchem vzorku, způsobovat chemické změny povrchu a následně i změny pozorovatelné na makroskopické úrovni skrze změnu některých zejména fyzikálních vlastností. Je-li podstatou chemických změn povrchu navázání nových chemických funkčních skupin v důsledku působení plazmatu, hovoří se o tzv. plazmové funkcionalizaci [3-4].

Metoda plazmové funkcionalizace v současné době představuje relativně mocný nástroj, kterým lze dosahovat žádoucího chemického složení ošetřovaného povrchu. Zejména pro široké možnosti variace procesních parametrů, kterými lze účinně ovlivnit výsledné chemické složení, stejně tak jako

řadu dalších vlastností povrchu, se plazmová funkcionalizace stala v posledních několika dekádách vyhledávaným objektem zájmu mnoha vědeckých pracovišť po celém světě.

Ve studiích zabývajících se plazmovou funkcionalizací se lze setkat s nejrůznějšími typy ošetřovaných substrátů, avšak velmi často se jedná o různé polymerní materiály. To lze vysvětlit především velkou poptávkou po takových polymerech, které se budou vyznačovat specifickými vlastnostmi pro celou řadu nejrůznějších aplikačních oblastí, z nichž lze uvést například strojní, materiálové nebo biomedicínské inženýrství [5].

V aplikačních oblastech, kde se využitelnost daného materiálu měří zejména jeho povrchovými vlastnostmi, lze s úspěchem využít metody zmíněných plazmových povrchových úprav. Zatímco v oblastech, kde jsou stěžejní objemové vlastnosti, se v souvislosti s vývojem nových moderních materiálů stále více prosazují kompozitní materiály, které ne zřídka hledají inspiraci v přírodě.

V současné době existuje nemálo odvětví, ve kterých jsou konvenční materiály, jako je například dřevo, ocel či sklo, ve velké míře nahrazovány materiály kompozitními. Patří sem nejen části strojů, konstrukční prvky či materiály pro letectví a kosmonautiku, ale například i sportovní vybavení.

Zatímco v oblasti běžných materiálů zaznamenávají reaktoplasty po delší dobu značný ústup ve prospěch termoplastů, které se z hlediska objemu výroby řadí mezi nejprodukovnější materiály vůbec, je situace v oblasti kompozitů odlišná. Většina kompozitních materiálů s polymerní maticí, které doposud našly uplatnění v praxi je postavena na bázi reaktoplastů, zatímco termoplasty pro svoje specifické vlastnosti pronikají do této oblasti výrazně pomaleji a transfer termoplastických kompozitů z laboratorního prostředí do reálné praxe je v současné době velkou výzvou pro řadu výzkumných pracovišť.

Jelikož jsou kompozitní materiály složeny z více složek, je pro výsledné mechanické vlastnosti takto vzniklých materiálů rozhodující míra mezifázové adheze na jejich rozhraní. Vhodnou úpravou povrchu disperze lze ovlivňovat vznik a pevnost mechanické, fyzikální i chemické vazby na rozhraní obou povrchů a potažmo i výsledné makroskopické vlastnosti daného materiálu.

Tato disertační práce se zabývá plazmochemickou úpravou přírodních vláken zejména za účelem navázání silanových skupin na jejich povrch a využitím takto upravených vláken v kompozitních materiálech s polypropylenovou maticí s ohledem na žádoucí podpoření mezifázové adheze.

Kapitola 1

Teoretická část

1.1 Kompozitní materiály

1.1.1 Definice a základní vymezení

Pojmem kompozitní materiál se zpravidla rozumí takový materiál, který je složen z nejméně dvou fyzikálně a chemicky odlišných fází, které jsou v materiálu jasně odděleny. V současné době existuje mnoho definic kompozitního materiálu, které se vzájemně liší svým stářím i způsobem vymezení.

Zatímco starší definice se obvykle omezují na konstatování, že kompozitem se rozumí jakýkoliv vícefázový materiál, novější definice pak zdůrazňují požadavek, aby si jednotlivé složky ponechaly své vlastnosti a potažmo se uplatnily zejména jejich přednosti, zatímco nedostatky zůstaly potlačeny. Některé definice navíc rozlišují kompozitní materiály umělé a přírodní [6-8].

Jako příklad novodobých definic lze uvést definici NASA (USA), která zní takto: „*Kompozitní materiál je kombinace dvou nebo více materiálů (vyztužovací elementy, výplně a spojovací matrice), lišících se v makroměřítku tvarem nebo složením. Složky si v nich zachovávají svou identitu (tzn., že se vzájemně úplně nerozpouštějí ani neslučují), ačkoliv na své okolí působí v součinnosti. Každá složka může být fyzikálně identifikována a mezi ní a dalšími složkami je rozhraní.*“ [9].

Kompozitní materiály nejsou pouze novodobým výdobytkem moderní společnosti. Příklady uplatnění kompozitních materiálů, které vyhovují výše zmíněným definicím lze nalézt i v přírodě. Ostatně právě v přírodě se inženýři a vědečtí pracovníci v oblasti materiálového inženýrství ne zřídka

inspirují při vývoji nových kompozitních materiálů. Za příklad lze uvést buňku vlny merino, která v řezu nápadně připomíná synteticky připravený kompozit složený z epoxidové pryskyřice vyztužené uhlíkovými vlákny nebo dřevo, které obsahuje systém trubic naplněných mízou [6-8, 10].

1.1.2 Důležité pojmy

Kompozit musí vždy obsahovat alespoň jednu spojitou fázi, která zajišťuje soudržnost materiálu jako celku. Tato fáze se nazývá matrice. Další fáze, které jsou v kompozitu rozptýlené (více či méně rovnoměrně) se nazývají disperze. V krajním případě deskového kompozitu, který je vytvořen vrstvením desek různých materiálů na sebe, může rozdíl mezi maticí a disperzí zaniknout.

V souvislosti s kompozitními materiály se velmi často hovoří o tzv. synergickém (spolupracujícím) efektu, při němž je dosahováno v celku takových vlastností, které nemají jednotlivé složky kompozitního materiálu samostatně a nelze jich dosáhnout ani jejich sumací. Synergický efekt se nemusí uplatňovat pouze ve smyslu zlepšení mechanických vlastností, nýbrž i v jiných oblastech, jako je například oxidační nebo tepelná odolnost materiálu, odolnost proti korozi, teplotní dilatace a další.

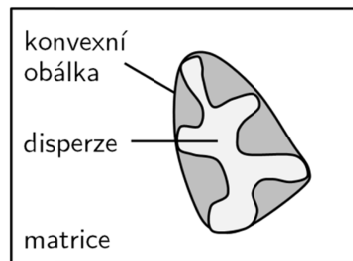
Další důležitý pojem, který bývá v souvislosti s kompozity často zmiňován, je izotropie, respektive anizotropie materiálu. Materiály, které se označují za izotropní, mají ve všech směrech stejné vlastnosti, zatímco anizotropní materiály mají analogicky v různých směrech vlastnosti různé. Vzhledem k jejich vnitřní stavbě patří mezi izotropní materiály některé konvenční technické materiály, jako například sklo. Vnitřní stavba kovů zahrnuje různě orientované krystality, avšak vzhledem k jejich velkému množství a náhodnému rozdělení je možné kovy zpravidla považovat rovněž za izotropní. Uspořádání většiny kompozitních materiálů způsobuje jejich anizotropii, kterou lze více či méně eliminovat vhodným uspořádáním. V některých případech je anizotropie žádoucí a je jí možné vhodně využít [6, 11-13].

1.1.3 Vazba na rozhraní matrice a disperze

Kritickým místem každého kompozitu je rozhraní mezi maticí a disperzí. Zejména z hlediska mechanických vlastností je rozhodující, zdali a v jaké

míře vzniká na tomto rozhraní vazba, jaký má charakter a pevnost. Vazba vznikající na mezifázovém rozhraní může být svou povahou vazbou mechanickou, fyzikální a chemickou.

Mechanická vazba je ve své podstatě zapříčiněna mechanickým zaklíněním disperze v matici. V souvislosti s mechanickou vazbou na mezifázovém rozhraní se zavádí pojem konvexní obálka, která obklopuje částici disperze. Míra mechanického zaklínění pak závisí na poměru velikosti povrchu částice k velikosti povrchu konvexní obálky. Zcela hladké částice a vlákna pak vykazují menší mechanické zaklínění než disperze s vyšší drsností povrchu. Představa mechanické vazby je zjednodušeně vyobrazena na obrázku 1.1.



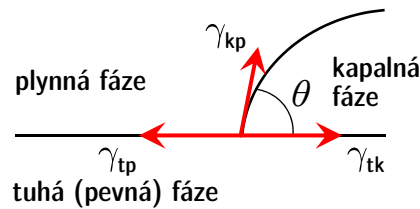
Obrázek 1.1: Zjednodušené vyobrazení mechanické vazby na rozhraní matrice a disperze [6].

Fyzikální vazba velmi úzce souvisí se smáčivostí obou povrchů a tudíž je ji možné vyjádřit právě povrchovou energií nebo napětím. Tento typ vazby působí na vzdálenost asi 0,3 až 0,5 nm a její teoretická pevnost je v rozmezí od 0,7 do 7 GPa. V některých případech nastává mezi jednotlivými fázemi difuze a vytváří se difuzní mezivrstva, která je silněji vázaná. Základním předpokladem vzniku všech typů vazeb včetně vazby fyzikální, je dobré obklopení disperze maticí, které je podmíněno jejím dobrým smáčením. Ke smáčení disperze maticí dochází tehdy, je-li energie volného povrchu disperze pokud možno co nejvyšší, zatímco povrchová energie matrice naopak co nejnižší. Kapalná fáze dobře smáčí tuhou fází, je-li poměr rozdílu povrchové energie na rozhraní tuhé a plynné fáze γ_{tp} a rozdílu na rozhraní tuhé a kapalně fáze γ_{tk} ku povrchové energii na rozhraní kapaliny a plynu γ_{kp} co nejnižší. Z uvedeného poměru lze vypočítat i tzv. kontaktní úhel neboli úhel smáčení θ :

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{\gamma_{tp} - \gamma_{tk}}{\gamma_{kp}} \right).$$

Příklad dobré smáčivosti tuhé fáze kapalnou fází je možné vidět na obrázku 1.2.

Chemická vazba má ze všech možných vazeb vznikajících na mezifázovém rozhraní nejvyšší pevnost (od 7 do 70 GPa) a působení na vzdálenost asi 0,1 až 0,3 nm. Vzniká tehdy, mohou-li matrice a disperze vzájemně chemicky reagovat. Na rozhraní se vytváří mezivrstva chemické sloučeniny [6-8, 12, 14].



Obrázek 1.2: Povrchové energie a kontaktní úhel θ u kapky na tuhém povrchu [6, 14].

1.1.4 Disperze, úloha a rozdělení

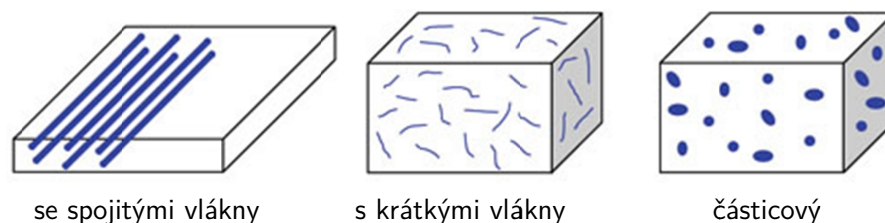
Zatímco matrice musí být z podstaty látkou pevnou, disperze mohou být ve skupenství pevném, kapalném i plynném. Podle skupenství disperze se pak kompozitní materiály rozdělují na kompozity prvního (pevná disperze), druhého (kapalná disperze) a třetího druhu (plynná disperze). V technické praxi jsou nejvýznamnější kompozity prvního druhu, které se skládají z pevné matrice i disperze.

Pevné disperze mohou mít různou velikost a tvar. Častým příkladem jsou vláknité disperze, které bývají podle délky rozdělovány na spojité, dlouhé a krátké. Určit, o který typ se jedná, je možné z tzv. aspektního poměru (aspect ratio) L/D , kde L je délka vlákna a D je průměr vlákna. U dlouhovláknových kompozitů převyšuje výrazně rozměr délky vlákna jeho průměr a platí, že poměr $L/D > 100$. U krátkovláknových kompozitů je tomu naopak a platí, že poměr $L/D < 100$. Hodnota L/D má vliv na mechanické vlastnosti kompozitu. Podle autorů [15, 16] vede vyšší aspektní poměr ke zvýšení modulu pružnosti v tahu a snížení meze pevnosti v tahu, což naznačuje, že dlouhá tenká vlákna mohou iniciovat vznik trhlin.

Dalšími příklady jsou disperze částicové, které se dále dělí podle tvaru (jehličky, tyčinky, kuličky apod.), či disperze deskové zmíněné výše.

V některých případech jsou vlákna v kompozitu uspořádána do tzv. rohoží. Materiálem disperzí bývá často sklo, uhlík, plast, aramid, silon, keramika, kov nebo přírodní polymery.

Skleněná vlákna se používají často v kompozitech s plastovou maticí, jejich hustota je přibližně $2,5 \text{ g/cm}^3$ a modul pružnosti v tahu je 70 až 100 GPa. Uhlíková vlákna mají při hustotě $1,8 - 2 \text{ g/cm}^3$ přibližně desetinásobně vyšší tuhost oproti skleněným vláknům a vykazují vynikající tepelné vlastnosti a mnoho dalších zajímavých a výhodných vlastností (elektrickou vodivost, minimální teplotní roztažnost, při běžných teplotách chemickou netečnost aj.). Plastová vlákna mají nízkou hustotu (okolo 1 g/cm^3), středně velkou pevnost a relativně nízkou tuhost. Představiteli plastových vláken jsou kevlar (aramid - aromatický polyamid), UHMWPE či kopolyestery. Keramická vlákna vynikají zejména vysokou teplotní odolností a stabilitou, vysokou tuhostí při nižší hustotě než u kovových vláken a vyšší hustotě ve srovnání s vlákny plastovými. Kovová vlákna jsou relativně levná a mají vysokou hustotu (podle typu vlákna). Používají se zejména ocelová, wolfrmová, či borová vlákna. Překvapivě dobré vlastnosti mohou mít vlákna přírodní, která jsou detailně popsána v podkapitole 1.1.6.1.2 [6-8, 12].



Obrázek 1.3: Rozdělení kompozitů podle tvaru a uspořádání disperze [17].

Disperze má zpravidla nějakou výhodnou vlastnost, kterou je žádoucí uplatnit v kompozitu jako celku. Nejčastější jsou dobré mechanické vlastnosti, jako je vysoká mez pevnosti v tahu nebo modul pružnosti v tahu. Takové disperze pak mají v kompozitu zejména vyztužující účinek [6-8, 12].

1.1.5 Matrice, úloha a rozdělení

Jak bylo uvedeno výše, matrice používané v kompozitních materiálech zajišťují zejména soudržnost materiálu. Maticí je vlastně prosycen systém

disperzních částic či vláken tak, že ve výsledku vznikne po zpracování tvarově stálý výrobek. Kromě toho jsou na matici kladeny i další požadavky:

- udržování disperze v požadovaném směru vůči namáhání;
- zprostředkování přenosu vnějších napětí na disperzi;
- oddělení jednotlivých částic/vláken disperze od sebe a zabránění spojitému šíření trhliny;
- ochrana disperze vůči působení vnějšího prostředí.

Materiálem matrice jsou polymery, kovy, sklo, keramika, či uhlík. Velmi často se využívá polymerních matic, které se vyznačují v technické praxi řadou výhodných vlastností, z nichž lze uvést například dobrou odolnost vůči korozi a chemickým činidlům, dielektrické vlastnosti či nízkou hustotu. Polymerní matrice lze klasifikovat podle typu na dvě hlavní skupiny - na matrice reaktoplastové a matrice termoplastové.

Reaktoplasty a z nich odvozené reaktoplastové matrice jsou vývojově starší. Patří sem fenol-formaldehydová, polyesterová či epoxidová pryskyřice. Reaktoplasty mají při teplotě 20 °C pevnost v tahu 20 - 80 MPa a modul pružnosti v tahu 2 - 5,2 GPa. Výhodou reaktoplastových matic s reaktivním rozpouštědlem je nízká viskozita, která umožňuje dobré prosycení disperze i bez použití přetlaku. Navíc reaktoplasty jsou většinou tekuté již při běžné teplotě a tudíž mohou snadno smáčet disperze.

Jako známé zástupce termoplastů lze uvést například polyetylen, polypropylen či polystyren, avšak existuje jich celá řada. Termoplastové matrice vykazují vyšší houževnatost při porovnání s maticemi z reaktoplastů. Mez pevnosti u termoplastů se uvádí při teplotě 20 °C rovněž nižší než 100 MPa, modul pružnosti v tahu pak v rozmezí 2 až 4 GPa. Nevýhodou termoplastových matic je vysoká viskozita taveniny, která znesnadňuje dobré prosycení disperze.

Zatímco kompozity s reaktoplastovou maticí jsou zkoumány intenzivně po několik posledních dekád s nezanedbatelnými úspěchy (kovovými, skleněnými a uhlíkovými vlákny zpevněné reaktoplasty), kompozity s termoplastovou maticí jsou stále spíše předmětem výzkumu v laboratořích na odborných pracovištích a jejich využití v praxi je stále spíše omezené. To dobře dokládá i vývoj objemu výroby kompozitních materiálů s polymerní maticí vyztužených skleněnými vlákny [6-8, 10, 14].

Mezi léty 1970 - 1980 se navyšoval objem výroby kompozitů vyztužených skleněnými vlákny s reaktoplastovou maticí z 320 na 510 kilotun ročně, zatímco tentýž typ kompozitů s termoplastovou maticí nebyl pro-

dukován vůbec. V roce 1990 činil objem výroby těchto kompozitů s reaktoplastovou maticí již 700 kilotun ročně, zatímco u kompozitů s termoplastovou maticí pouze 15 kilotun ročně. V roce 2005 byla roční produkce skleněnými vlákny vyztužených kompozitů s reaktoplastovou maticí 963 kilotun, zatímco u kompozitů s termoplastovou maticí to bylo jen 83 kilotun. Obdobný trend lze očekávat i u kompozitů vyztužených jinými typy vláken [17].

Zřejmě vůbec nejvýznamnější moderní kompozitní materiál využívaný v současné době v praxi označovaný zkratkou CFRP (Carbon Fiber Reinforced Polymer) vzniká nejčastěji vyztužením epoxidové pryskyřice uhlíkovými vlákny. Průmyslový význam kompozitů s reaktoplastovou maticí je výrazně vyšší, než je tomu doposud u kompozitů s termoplastovou maticí [10].

1.1.6 Kompozitní materiály s termoplastovou maticí

Termoplasty se od reaktoplastů liší svými uživatelskými a zpracovatelskými vlastnostmi. Počet jednotlivých druhů termoplastů je však velmi vysoký a vzájemně se značně liší, tudíž jejich všeobecné porovnání je velmi obtížné.

Zatímco reaktoplasty jsou ve výchozím stavu nízkomolekulární nízkoviskózní látky, termoplasty zkapalňují obvykle až při teplotách kolem 200 °C. Termoplasty je možné při zahřátí nad určitou teplotu převést do tvárného stavu, dodatečně tvarovat a svařovat, po zchlazení je možné je skladovat po prakticky neomezenou dobu.

Termoplastové matrice se rozdělují do dvou základních skupin na amorfní a semikrystalické. Další kritérium pak představuje určení materiálu pro technickou praxi; první kategorii představují běžné standardní termoplasty, druhou kategorii představují konstrukční termoplasty a třetí kategorii tzv. hi-tech termoplasty [6, 10, 18-19].

Mezi přednosti kompozitních materiálů s termoplastovou maticí ve srovnání s kompozity na bázi reaktoplastů mimo jiné patří:

- v některých případech nízká cena matrice;
- neomezená skladovatelnost;
- vhodnost pro výrobu velkých sérií tvarováním;
- vyšší houževnatost.

Na druhou stranu mají termoplastové kompozity řadu nedostatků, které pravděpodobně stojí i za nižším objemem produkce a pomalejším transfe-

rem nových materiálů z laboratorního prostředí do technické praxe. Mezi tyto nevýhody patří zejména:

- nižší přilnavost matrice k některým druhům vláknitých disperzí;
- vysoká viskozita matrice ve formě taveniny a její obtížnější zpracovatelnost;
- obtížné smáčení a prosycování při předimpregnaci;
- vysoká cena předimpregnace;
- nutnost použití vyšších lisovacích tlaků;
- obtížná výroba velmi velkých dílů;
- vyšší závislost vlastností na teplotě;
- tendence k tečení za studena;
- nižší odolnost vůči stárnutí;
- nižší opravitelnost.

Termoplasty vyztužené vlákny zpravidla přinášejí určité výhody při zpracování, kdy není zapotřebí chemické reakce, zvýšenou odolnost proti opotřebení, houževnatost a jsou vyráběny s nižšími surovinovými náklady. Naproti tomu vznikly v souvislosti s využitím termoplastů jako matic v kompozitech nové problémy, z nichž lze uvést nutnost vypořádat se s krystalovou strukturou závisující na podmínkách zpracování, nízkou odolnost povrchu vůči aktivním látkám způsobující korozi, náchylnost k tečení za studena, nízkou kvalitu povrchu a nízkou tvrdost. V souvislosti s nepolárním charakterem některých termoplastů lze také v některých případech uvést nízkou přilnavost nátěrů [10, 12, 20].

Termoplastové matrice jsou ve většině případů vyztuženy vlákny (textilními, skleněnými, kovovými apod.). Rozlišují se termoplastové matrice vyztužené:

- až 80 % dlouhých vláken (zhruba o délce 25 mm);
- tkaninami, jednosměrnými pásy a rohožemi;
- 15 - 50 % krátkých vláken (zhruba o délce 0,2 mm).

Do kategorie termoplastů vyztužených dlouhými vlákny patří také vysokopevnostní termoplastové kompozity s obsahem až 80 % vyztužujících dlouhých vláken. Významné jsou zejména termoplasty vyztužené prošívanými skleněnými rohožemi (GMT). GMT kompozity jsou složeny ze dvou vrstev skleněných rohoží a většinou polypropylenové matrice [10].

1.1.6.1 Termoplastové kompozity s krátkými vlákny

Pokud jde o vlastní koncentraci vláken, pak platí, že nižší koncentrace krátkých vláken než 15 % by na mechanické vlastnosti měly jen zanedbatelný vliv, zatímco vyšší koncentrace než 50 % by negativně ovlivnily rovnoměrné smáčení disperze a tudíž nelze obsah vláken u termoplastů zvyšovat libovolně [10].

U kompozitů vyztužených krátkými vlákny je jedním z nejdůležitějších hodnotících kritérií cena. Vyztužení termoplastů krátkými vlákny bývá účelné zejména tehdy, pokud dochází k výraznému zlepšení mechanických vlastností nebo nelze-li zlepšení mechanických vlastností dosáhnout jiným způsobem, dochází-li ke zlepšení jiných žádoucích materiálových vlastností či dochází-li ke snížení ceny v porovnání s nevyztuženými termoplasty [10].

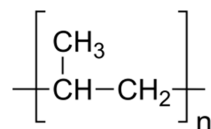
Náklady na zpracování vláken do běžných termoplastů, jako je polyetylen, polystyren či polyvinylchlorid, jsou při porovnání s náklady na zpracování nevyztužených termoplastů poměrně vysoké. Z těchto důvodů se tyto typy termoplastů většinou nevyztužují. Naopak dražší konstrukční termoplasty, jako jsou polyamidy, polykarbonát, polyfenylenoxid nebo polyacetal se vyztužují krátkými vlákny často. Výjimku tvoří polypropylen, který patří do kategorie standardních termoplastů, avšak snadno vykazuje některé speciální vlastnosti. Pro cenově výhodný polypropylen je však charakteristická nízká soudržnost s vyztužujícími vlákny a poměrně velká kritická délka vlákna [10, 19-20].

1.1.6.1.1 Polypropylen

Počátky vývoje polypropylenu sahají až do 19. století, avšak první semikrystalický polymer tohoto typu byl vyroben až v roce 1952 (Hogan a Banks) a následně v roce 1954 (G. Natta). Semikrystalický polypropylen připravený za pomoci katalyzátorů Zieglerova typu vykazoval vysokomolekulární charakter, pravidelnou strukturu, relativně vysoký bod tání a dobré mechanické vlastnosti.

Polypropylen (PP) je nepolárním termoplastem, který se řadí mezi polyolefiny. Polyolefiny představují největší skupinu syntetických polymerů, vyznačují se snadnou dostupností surovin, relativně snadným a levným zpracováním a širokou využitelností v praxi. Konstituční jednotka polymerního řetězce polypropylenu obsahuje jen atomy uhlíku a vodíku

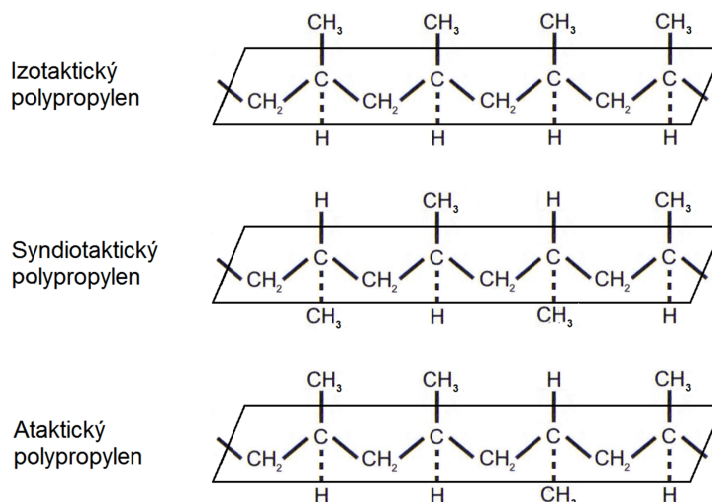
s chemickým vzorcem $(C_3H_6)_n$ [21-23]. Strukturální vzorec polypropylenu je vyobrazen na obrázku 1.4.



Obrázek 1.4: Strukturální vzorec polypropylenu [24].

Molární hmotnost polypropylenu se pohybuje mezi 100 000 až 600 000. Polypropylen je díky semikrystalické nadmolekulární struktuře mléčně zakalený a neprůhledný. Hustota polypropylenu se pohybuje v rozmezí mezi 900 a 920 kg/m^3 , čímž se řadí mezi nejlehčí syntetické polymery. Teplota tání se uvádí většinou 160 $^\circ\text{C}$ a teplota skelného přechodu -10 $^\circ\text{C}$. Chemická odolnost polypropylenu je velmi dobrá, odolává olejům, rozpouštědlům i alkoholům.

Asymetrická molekula polypropylenu polymerizuje ve třech různých uspořádáních - izotaktickém, syndiotaktickém a ataktickém, které jsou vyobrazeny na obrázku 1.5. Jednotlivá uspořádání se liší orientací bočních metylových skupin připojených k alternujícímu atomu uhlíku [21-23].



Obrázek 1.5: Různá uspořádání polypropylenu [25].

Největší komerční a průmyslový význam má polypropylen izotaktický, ve kterém jsou metylové skupiny uspořádány pravidelně na stejné straně polymerního řetězce. Toto uspořádání má za následek mimo jiné i nejvyšší stupeň krystalinity v rozmezí 60 až 75 %. Zastoupení jednotlivých typů polypropylenu ve výsledném materiálu je dáno použitými katalyzátory, přičemž u obchodních typů se podíl izotaktického polypropylenu pohybuje od 94 do 98 %. Izotaktický polypropylen má ze všech tří typů nejvyšší pevnost, teplotu tání i hustotu, a proto se využívá i jako konstrukční materiál [26].

Využití polypropylenu je velmi široké. Své uplatnění nachází tento materiál v celé řadě oblastí od strojírenství, přes automobilový průmysl a potravinářství až po textilní průmysl. Často bývá používán jako alternativa k polyvinylchloridu při izolaci vodičů, jako obalový materiál nebo například na výrobu laboratorního vybavení [21-23].

1.1.6.1.2 Přírodní vlákna

Přírodní vlákna jsou využívána dlouhodobě již od dob starověkého Egypta. V průběhu průmyslového vývoje byla nahrazena vlákny s lepšími mechanickými vlastnostmi, zejména vlákny kovovými a skleněnými. V současné době se však stupňuje ekonomický a ekologický tlak společnosti vedoucí k opětovnému zvýšení zájmu o přírodní vlákna.

Na rozdíl od vláken kovových a skleněných přinášejí přírodní vlákna úsporu hmotnosti, nižší cenu základního materiálu či vyšší recyklovatelnost. Jednou z největších předností přírodních vláken je, že představují obnovitelný zdroj. Na druhou stranu přináší použití přírodních vláken v praktických aplikacích některé nevýhody, jako například nižší životnost a pevnost oproti vláknům kovovým a skleněným.

Pro výrobu kompozitů je možné využít celou řadu různých přírodních vláken, z nichž všechny obsahují větší či menší množství celulózy. Jednotlivé typy přírodních vláken se liší svými mechanickými vlastnostmi v závislosti na mnoha faktorech (tvar, uspořádání, hustota, navlhavost a další) [27-29]. Vybrané druhy přírodních vláken a jejich vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1.1.

	Hustota [g/cm ³]	Pevnost v tahu [MPa]	Modul E v tahu [GPa]	Tažnost [%]	Absorpce vlhkosti [%]	Cena za kg [\$]
Lněné	1,4-1,5	500-900	50-70	1,3-3,3	12	1,5
Konopné	1,48	310-750	30-60	2-4	12	0,6-1,8
Jutové	1,46	200-450	20-55	2-3	12	0,35
Raminové	1,5	915	23	3,7	8,5	1,5-2,5
Palmové	1,25	220	6	15-25	10	0,25-0,5
Sisalové	1,33	80-840	9-22	2-14	11	0,6-0,7
Bavlněné	1,51	300-700	6-10	6-8	8,5	1,5 - 2,2

Tabulka 1.1: Vlastnosti přírodních vláken [27, 30].

Pro srovnání hodnot uvedených v tabulce 1.1 mají skleněná vlákna hustotu 2,55 g/m³, pevnost v tahu asi 2400 MPa, modul pružnosti v tahu 73 GPa, tažnost 3 %, neabsorbují vlhkost a cena za kilogram činí asi 1,3 \$ [27, 30].

Vznik vyztužujícího účinku je u kompozitního materiálu obecně podmíněn vyšší pevností a tuhostí vláken, než jakou má matrice, přičemž matrice se nesmí porušit dříve než vlákno [10].

Například u polypropyleny se uváděná mez pevnosti pohybuje mezi 20 - 30 MPa, modul pružnosti v tahu 0,8 - 1,3 GPa a tažnost 500 - 800 %. Polykarbonát, který se jako dražší konstrukční termoplast vyztužuje vlákny často, má mez pevnosti 65 - 75 MPa, modul pružnosti v tahu 2 - 2,4 GPa a tažnost 80 - 110 % [31]. Jak je patrné z tabulky 1.1, všechny typy uvedených přírodních vláken vyhovují požadovaným vlastnostem, aby mohly plnit vyztužující roli v kompozitních materiálech s termoplastovou matricí.

Mezi výhody přírodních vláken patří:

- nízká hustota;
- dobré tepelné a akustické izolační vlastnosti;
- výroba s nízkou energetickou náročností;
- čištění ovzduší od CO₂ během růstu rostlin, ze kterých se vlákna získávají;
- vysoká perspektiva pro chudé a rozvojové země;

- zpracování bez opotřebení nástrojů;
- možnost termální recyklace.

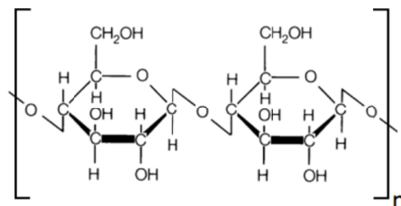
Naopak za nevýhody přírodních vláken lze považovat:

- absorpci vlhkosti a bobtnání vláken, které je způsobeno přítomností hydroxylových funkčních skupin v celulóзовém řetězci interagujících s molekulami vody a vedoucí ke zhoršení mechanických vlastností a v krajním případě až k popraskání matrice;
- hořlavost vláken;
- horší mechanické vlastnosti ve srovnání s některými jinými typy vláknitých výztuží;
- proměnlivou kvalitu a cenu (závisí na počasí atp.);
- omezenou maximální teplotu zpracování;
- nižší životnost [10].

Základní stavební složkou rostlinných buněčných stěn (tj. všech rostlinných přírodních vláken) je celulóza. Obsah celulózy v jednotlivých typech vláken se liší. Největší zastoupení celulózy je v bavlněném vlákne (82,7 %), zatímco například juta obsahuje jen asi 61 - 71 % celulózy [32].

1.1.6.1.2.1 Celulóza

Celulóza je organická látka složená z kyslíku, uhlíku a vodíku. Chemický vzorec celulózy je $(C_6H_{10}O_5)_n$ a konstituční jednotku lze schematicky vyobrazit způsobem na obrázku 1.6. Celulóza je nejrozšířenější biopolymer na Zemi [33-34].



Obrázek 1.6: Schématické znázornění konstituční jednotky celulózy [35].

Celulóza se řadí mezi polysacharidy, je nejrozšířenější přírodní vysokomolekulární látkou na Zemi, kde je jí ročně vyprodukováno zhruba 1,5 miliardy tun. Celulóza je hlavním stavebním materiálem rostlinných buněčných stěn, kde je doprovázena dalšími látkami, jako je hemicelulóza, lignin

nebo pektin. Z toho plyne i její název, jelikož „cellula“ znamená latinsky buňka.

Buněčná stěna je vlastně kompozitní systém, ve kterém celulóza ve formě tzv. mikrofibril představuje vyztužující prvek pevný na tah uložený v matrici tvořené mimo jiné právě hemicelulózou, ligninem a pektinem. Pevnost mikrofibril z celulózy je až 5 GPa a modul pružnosti dosahuje až hodnoty 70 GPa. Tyto skutečnosti činí z celulózových vláken materiál velmi perspektivní pro použití v nejrůznějších typech kompozitních materiálů [33].

Teplota tání celulózy leží v intervalu mezi 260 °C a 270 °C. Rozklad celulózy přitom nastává při teplotách nad 180 °C, což umožňuje zpracovávat a upravovat celulózu technologiemi za relativně vyšších teplot [33]. To umožňuje použít i technologie pracující s nízkoteplotním plazmatem.

Celulóza nachází širokého využití v nejrůznějších oblastech lidské činnosti. Vedle papírenského a potravinářského průmyslu je využívána i v lékařství jako obvazový materiál, jako pojivo léčiv a při léčbě zažívacího traktu. Ve formě tkaných i netkaných plošných textilií se používá k očištění pokožky před a po injekcích a infuzích a jako savý polštářek při malých zraněních. Celulóza je dostupná rovněž v tzv. mikrokrytalické formě, která se rovněž používá jako disperze u kompozitních materiálů [36].

Mikrokrytalická celulóza je chemicky čištěná celulóza, která vzniká hydrolytickým štěpením celulózy. Celulózová vlákna jsou v důsledku toho očištěna od cizích příměsí a převedena na jemný prášek, který tvoří spojené mikrokrytaly [36-37].

1.1.6.1.3 Spojení vlákno-matrice

Žádoucích mechanických vlastností kompozitu je možné dosáhnout pouze za předpokladu, že se podaří přenést v co největší míře působící síly na vyztužující vlákna. Toho je možné dosáhnout za předpokladu, že je v kompozitním systému zajištěno dobré spojení mezi vláknem a matricí. Polymerní matrice se od používaných vláken liší svým chemickým složením a tudíž i vlastnostmi povrchu. Aby byla pevnost spojení vlákno-matrice co nejvyšší, používá se různých povrchových úprav a vazebných činidel. Úprava vyztuže spojená s nanesením vazebných činidel se nazývá apretura [6-7, 10].

Povrchové úpravy se týkají zejména vyztužujících vláken a mohou být fyzikální i chemické. Příkladem fyzikální povrchové úpravy je modifikace

pomocí plazmatu. Mezi chemické povrchové úpravy vláken patří alkalické úpravy, acetylace, benzoylace, modifikace peroxidem, chloritanem sodným, izokyanátem, kyselinou stearovou a další [25, 37-39].

Častými apreturami, které jsou součástí lubrikace a před dalším zpracováním se nanáší na vlákna, jsou organosilany. Obsah organosilanů v běžně používaných lubrikacích je velmi malý, obvykle menší než 0,05 %. Organosilany jsou pro člověka při vdechování a požití toxické, poškozují kůži a dráždí oči, avšak vzhledem k nízkým používaným koncentracím nepředstavuje tato skutečnost v praxi významný problém. Kromě organosilanů existují i další možnosti - jako vazebné činidlo pro nepolární termoplasty se mohou použít chemicky reaktivní skupiny roubované na polymerní řetězec, jako například v případě polypropylenu modifikovaného anhydridem kyseliny maleinové.

Apretury představují jakousi mezivrstvu mezi povrchem vlákna a maticí. V ideálním případě je mezivrstva oboustranně chemicky vázána na povrch vlákna i matrice. Ve skutečnosti tomu tak však často není, přičemž vazba může být narušena například působením vlhkosti [10].

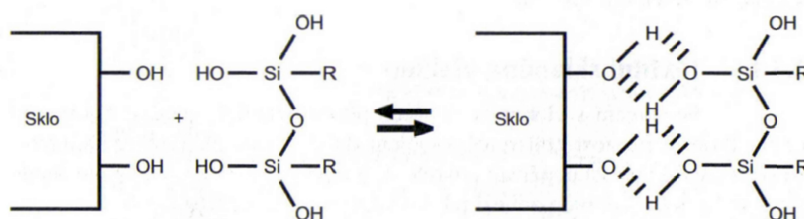
1.1.6.1.3.1 Vazebná činidla na bázi organosilanů

Spojení všech plastů s vlákny se děje prostřednictvím vedlejších kovalentních vazeb, přičemž pevnost takového spojení je velmi nízká. Zejména v případě použití reaktoplastových matic a matic na bázi polárních termoplastů se často využívá ke zlepšení spojení vláken a matrice povrchové úpravy na bázi organosilanů. Tyto matrice obsahují reaktivní skupiny, které jsou schopné chemicky s organosilanem reagovat.

Organosilany jsou vyhledávaným vazebným činidlem pro svou snadnou reaktivitu nejen s povrchem polárních matic, nýbrž i s povrchem většiny používaných vláknenných výztuží. Druh organosilanového vazebného činidla je vybírán tak, aby koncové skupiny mohly na jednom konci reagovat s maticí a na druhém konci s chemickými skupinami vlákna. Příkladem apretury na bázi organosilanu může být γ -aminosilan, který se často používá ve spojení s epoxidovou pryskyřicí. Tento organosilan obsahuje koncové aminoskupiny, které ochotně reagují s epoxidovými skupinami [10].

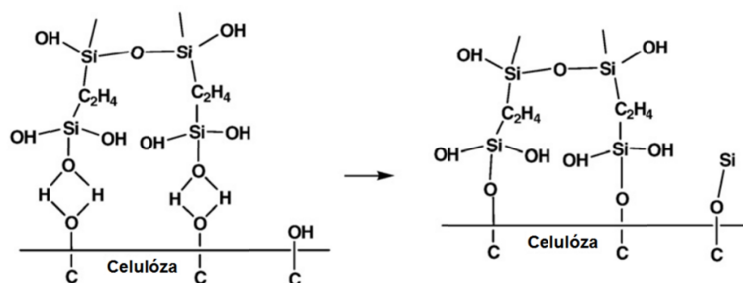
Mechanismus vzniku vazby organosilanů na disperzi je v současné době velmi dobře popsán pro případ skleněných vláken, které se často používají jako výztuž reaktoplastových i termoplastových matic. Chemická interakce probíhá skrze hydroxylové skupiny -OH, které jsou na povrchu skleněných

vláken přítomny v důsledku přetrvávajícího stopového množství vlhkosti. Hydrolýzou (tj. reakcí s vodou a odštěpením H-OR) se ze skupin -OR na molekule silanu tvoří skupiny -OH. Takto vzniklý silanol působí jako apretura a váže se na povrch skla kovalentní vazbou prostřednictvím hydroxylových skupin nebo pomocí vodíkových můstků. Apertura netvoří na skleněném vlákně monomolekulární vrstvu, ale vrstvu silnější o tloušťce několika molekul. Mechanismus vzniku vazby mezi silanolem a povrchem skla je vyobrazen na obrázku 1.7 [40-42].



Obrázek 1.7: Interakce mezi silanolem a sklem: dvě silanolové skupiny vázané prostřednictvím vodíkových můstků na povrch skla [40].

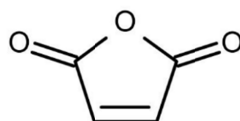
Obdobný mechanismus napojení vazebného činidla na bázi organosilanů lze předpokládat i v případě použití přírodních vláken. Přírodní vlákna obsahující celulózu a lignin rovněž disponují reaktivními hydroxylovými skupinami, prostřednictvím nichž je vysvětlován mechanismus napojení organosilanu na skleněná vlákna. Konkrétní příklad je uveden na obrázku 1.8. V tomto případě byl použit triethoxy(vinyl)silan jako vazebné činidlo mezi celulózą a polyesterovou pryskyřicí. Organosilanové vazebné činidlo spontánně reaguje s hydroxylovými skupinami celulózą, přičemž následně vzniká kovalentní vazba Si-O-C [43-45].



Obrázek 1.8: Interakce mezi triethoxy(vinyl)silanem a celulózą zprostředkovaná vodíkovými můstky [43].

1.1.6.1.3.2 Vazebné činidlo PP-g-MA (polypropylen modifikovaný anhydridem kyseliny maleinové)

Největším nedostatkem polypropylenu z hlediska použití v kompozitních materiálech je absence funkčních polárních skupin v jeho chemické struktuře. Polypropylen obsahuje pouze vazbu mezi uhlíkem a vodíkem, která je nepolární. Navenek je pak polypropylen nesmáčivý a chemicky nereaktivní. Tento nedostatek lze řešit roubováním vhodných chemických skupin na polymerní řetězec polypropylenu, z nichž patrně nejvýznamnější je anhydrid kyseliny maleinové (obrázek 1.9). Anhydrid kyseliny maleinové je ve výchozím stavu bílá hygroskopická pevná látka s ortorombickou krystalovou mřížkou [10, 45-47].

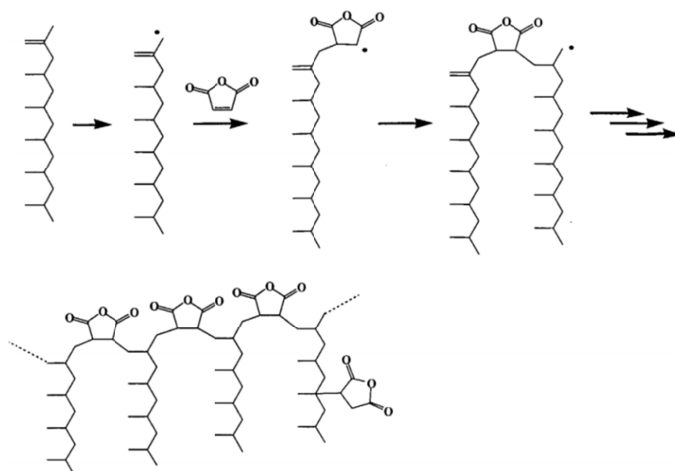


Obrázek 1.9: Strukturální vzorec anhydridu kyseliny maleinové [48].

Historie modifikace polypropylenu anhydridem kyseliny maleinové (MA) sahá až do roku 1969, kdy byla vyvinuta metoda reakce MA s izotaktickým polypropylenem pod jeho teplotou tání. Následně byly vyvinuty metody roubování MA na izotaktický i syndiotaktický polypropylen za různých podmínek.

Výroba polypropylenu modifikovaného MA se uskutečňuje několika různými metodami. Způsob výroby, který je zřejmě nejčastější, využívá přítomnosti peroxidu (dilaurylperoxidu), který slouží jako iniciátor volných radikálů. Polypropylen modifikovaný MA se vyrábí také za přítomnosti katalyzátorů na bázi metalocenů, které produkují polypropylen s vinylidenovou skupinou na konci každé molekuly [47, 49]. Možné schéma polymerizace polypropylenu s MA je naznačeno na obrázku 1.10.

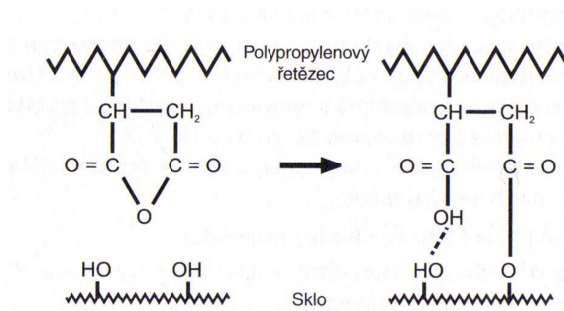
Naroubování MA na nepolární řetězec polypropylenu způsobí navýšení povrchové energie a smáčivosti polymeru. Polypropylen modifikovaný MA (PP-g-MA) se používá jako vazebné činidlo v kompozitních materiálech s polypropylenovou maticí vyztužených skleněnými, minerálními i přírodními vlákny a částicemi. Uplatnění nachází například i jako kompatibilizátor na rozhraní dvou nekompatibilních polymerů [47].



Obrázek 1.10: Schéma polymerizace polypropylenu s MA [47].

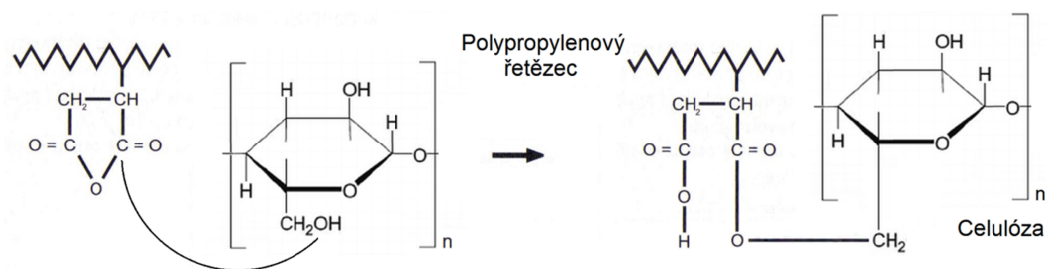
V případě použití syntetických i přírodních vláken pro vyztužování polypropylenové matrice musí dojít ke spojení nepolárního polypropylenu s více či méně polárním povrchem vláken. V případě přírodních vláken musí dojít ke spojení s polární celulózu, která je jejich základní stavební složkou. Nízká chemická kompatibilita obou látek vede k nedostatečné adhezi na rozhraní matrice a disperze.

Přidání vazebných činidel do kompozitního systému jako je PP-g-MA, vede ke zlepšení mezifázového připojení termoplastové matrice k vláknu. MA skupiny připojené na polypropylenovém řetězci se váží na hydroxylové skupiny (-OH), které jsou přítomny na vláknech. Při interakci -OH skupin na vláknech se poruší C-O vazba ve skupině MA a vytvoří se nová vazba mezi atomem uhlíku ze skupiny MA a atomem kyslíku na povrchu vlákna. Mechanismus navázání MA skupin na skleněné vlákno je naznačen obrázkem 1.11.



Obrázek 1.11: Navázání PP-g-MA na hydroxylovou skupinu skla [10].

Obdobným způsobem je v literatuře popsán mechanismus, kterým se tvoří vazba mezi skupinami naroubované MA skupiny na polypropylenovém řetězci s hydroxylovými skupinami na povrchu celulózy (obrázek 1.12) [10, 50].

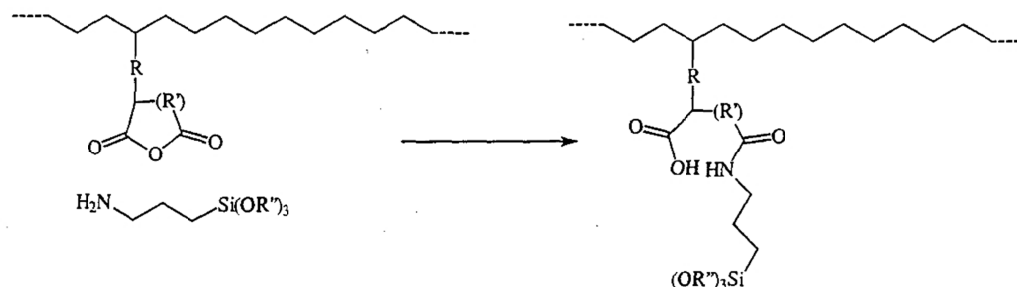


Obrázek 1.12: Navázání PP-g-MA na hydroxylovou skupinu celulózy [50].

Vazebné činidlo může být do kompozitu aplikováno v závislosti na způsobu zpracování různými postupy:

- vmícháním PP-g-MA v požadovaném množství přímo do směsi při výrobě granulátu (technologie lisostřiku a vytlačování);
- posypáním práškového PP-g-MA či vložením fólií a rohoží z PP-g-MA na rohož jako mezivrstvy [10].

V případě použití anhydridu kyseliny maleinové jako vazebného činidla u termoplastové matrice a organosilanu jako vazebného činidla v případě disperze, může dojít k interakci chemicky reaktivního organosilanu se skupinami anhydridu kyseliny maleinové naroubovanými na polymerním řetězci termoplastu způsobem, který naznačuje obrázek 1.13.



Obrázek 1.13: Navázání anhydridu kyseliny maleinové na organosilanové vazebné činidlo [51].

1.2 Současný stav problematiky termoplastových kompozitů s přírodními vlákny

Problematika termoplastových kompozitů vyztužených přírodními vlákny je velmi aktuální, což dobře dokládá i narůstající počet odborných publikací na toto téma v posledních letech. Pozornost se nejčastěji soustřeďuje na mechanické vlastnosti připravených kompozitních materiálů. Přídavkem přírodních vláken do termoplastové matrice lze však ovlivnit i další materiálové vlastnosti (smáčivost povrchu, odolnost proti degradaci aj.).

P. S. Delgado a kol. se ve své studii [52] z roku 2012 zaměřili na zkoumání potenciálu bambusových vláken pro využití v kompozitech s polyetylenovou matricí. Autoři se potýkali zejména s nedostatečnou mezifázovou adhezí na rozhraní matrice a disperze. Pevnost v tahu a tažnost připravených kompozitů se u všech testovaných vzorků snížila, zatímco modul pružnosti mírně narostl. Nejvyšší hodnoty meze pevnosti v tahu a modulu pružnosti v tahu vykazovaly vzorky s přídavkem vazebného činidla PP-g-MA. Absence vyztužujícího efektu mohla být v tomto případě způsobena mimo jiné i nízkým obsahem vyztužujících vláken, kterých připravené kompozity obsahovaly 5 hm. %.

Y. Li a kol. se ve své studii [53] z roku 2013 zabývali plazmovým ošetřením ramiových vláken v atmosférickém výboji a jejich aplikací v polypropylenových kompozitech. Vlastnímu ošetření v heliovém plazmatu předcházela předúprava pomocí etanolu. Kombinace obou způsobů ošetření vedla ke zvýšení pevnosti v tahu o 20 %. Autoři přisuzují zlepšené mechanické vlastnosti navýšení hydrofobity povrchu ramiových vláken, u nichž by mohly hydrofobní funkční skupiny lépe chemicky interagovat s hydrofobní matricí [54]. Dále autoři uvádí, že na mechanické vlastnosti kompozitů mohlo mít vliv zvýšení povrchové drsnosti s ohledem na mechanickou vazbu na mezifázovém rozhraní.

R. Gadioli a kol. ve své studii z roku 2014 [55] zkoumali mechanické vlastnosti polypropylenových kompozitů vyztužených 30 hm. % bělených a polobělených celulósových vláken. V obou případech byl pozorován nárůst pevnosti v tahu a modulu pružnosti v tahu. Kompozity obsahující polobělená celulósová vlákna obsahující lignin vykazovaly lepší mechanické vlastnosti než kompozity s bělenými celulósovými vlákny. Kromě nárůstu testovaných mechanických vlastností byl rovněž potvrzen antioxidační efekt přítomných vláken.

E. Pärpärilä a kol. zkoumali ve své studii z roku 2014 [56] strukturu, morfologii a mechanické vlastnosti polypropylenových kompozitů obsahujících 30 hm. % lignocelulózové disperze pocházející z různých rostlin. Všechny testované vzorky vykazovaly pokles meze pevnosti v tahu a značný pokles tažnosti. Modul pružnosti v tahu se u některých kompozitů mírně zvýšil, stejně jako tvrdost dle Vickerse a připravené kompozity vykazovaly vyšší rigiditu.

Y. Peng a kol. publikovali studii z roku 2014 [57], ve které se zabývají degradací polypropylenových kompozitů vyztužených částicemi dřeva, ligninem a celulózu vlivem povětrnostních vlivů. Bylo prokázáno, že lignin lépe chrání kompozity vůči fotodegradaci než celulóza, avšak vykazuje nižší barevnou stabilitu.

J. Li a kolektiv se v rámci studie publikované v roce 2014 [58] zabývali polyetylenovými kompozity vyztuženými celulóзовými nanovláknami ošetřenými různými metodami, které měly zabránit aglomeraci celulóзовých nanovláken v matrici. Ze závěrů plyne, že aplikace vhodného ošetření celulóзовých nanovláken může vést ke snížení aglomerace a zlepšení mechanických vlastností.

N. I. Zulkifli a kol. se ve své studii z roku 2015 [59] zabývali mechanickými vlastnostmi polypropylenových kompozitů obsahujících mikrokrystalickou celulózu. U připravených kompozitů byl pozorován pokles testovaných mechanických vlastností s výjimkou modulu pružnosti v tahu, který mohl být způsoben mimo jiné i obtížemi s aglomerací celulózy. U vzorků obsahujících navíc vazebné činidlo PP-g-MA došlo naopak ke zlepšení mechanických vlastností. S narůstajícím hmotnostním podílem celulózy byl pozorován i nárůst meze pevnosti v tahu, přičemž vyztužující efekt byl pozorován od 10 hm. %. Autoři zároveň zmiňují, že navýšení mechanických vlastností je podmíněno přítomností dostatečného množství vazebného činidla v kompozitu.

J. Yeo a kolektiv se ve své studii z roku 2015 [60] zaměřili na chemickou povrchovou modifikaci ligninových částic anhydridem kyseliny maleinové a jejich aplikaci jako plniva v polypropylenových kompozitech. Kompozity obsahující tímto způsobem ošetřené ligninové částice vykazovali vyšší mezifázovou adhezi, vyšší pevnost v tahu a modul pružnosti v tahu, jejichž hodnoty se zvyšovaly s narůstajícím hmotnostním podílem ligninových částic v kompozitu.

B. Bozsódi a kol. se ve své studii [61] z roku 2017 zabývali interakcemi ve směsi polypropylenu a ligninu. Závěrem jejich práce bylo, že interakce

mezi oběma složkami zabraňují jejich úspěšnému promíchání. I v tomto případě byl pozorován nárůst mezifázové adheze po přidání vazebného činidla PP-g-MA, který však rovněž způsobil značný nárůst křehkosti.

V publikovaných odborných pracích se při přípravě termoplastových kompozitů s přírodními vlákny využívá jako matrice nejčastěji polypropylen a méně často různé typy polyetyleny. Nejčastějším problémem je nedostatečná mezifázová adheze, která rezultuje v pokles mechanických vlastností ve srovnání s nevyztuženou matricí. Vyztužující efekt bývá dosažen zejména u kompozitů s vyšším hmotnostním podílem přírodních vláken (od 10 do 50 hm. %) a u kompozitů obsahujících vazebné činidlo PP-g-MA. Častý problém představuje také aglomerace vláken. Mezifázovou adhezi i aglomeraci vláken je možné žádoucím způsobem ovlivnit vhodným ošetřením. Jeden z možných přístupů zahrnuje využití plazmových technologií.

1.3 Plazma pro technické aplikace

1.3.1 Základní vymezení plazmatu

Je-li hmota v plazmatickém stavu, znamená to, že je v podobě elektricky vodivého plynu s určitým počtem atomů disociovaných na kladné ionty a záporné elektrony. Plazmatem ovšem nemůže být označován každý plyn, který je více či méně ionizován. Určitou míru ionizace totiž vykazuje každý plyn. K přesnějšímu vymezení tohoto stavu hmoty se ve fyzice plazmatu často užívá definice, která říká, že:

Plazma je ionizovaný kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování.

O pohybu molekuly obyčejného plynu rozhodují v drtivé míře srážky s dalšími molekulami téhož plynu. V plazmatu je však situace značně odlišná, jelikož se v něm vyskytují i elektricky nabitě částice. Pohybující se nabitě částice mohou vytvářet lokální koncentrace elektrického náboje, který vede ke vzniku elektrických polí v plazmatu. Tato pole posléze ovlivňují pohyb nabitých částic i na relativně vzdálených místech. Kolektivním chováním se pak rozumí to, že pohyby částic v plazmatu nezávisí pouze na lokálních podmínkách, nýbrž i na stavu plazmatu ve vzdálených místech. Kvazineutralita znamená, že je plazma sdostatek neutrální, aby koncentrace kladných iontů a záporných elektronů byla přibližně stejná, ale nikoliv

natolik neutrální, aby v plazmatu neexistovaly elektromagnetické síly [62-63].

V technických aplikacích plazmatu zaujímá velmi důležité postavení plazma vyvolané jako výboj v plynech. V oblasti technologií povrchových úprav se jedná jednak o výboje za atmosférického tlaku (výboj typu Gliding Arc, DBD výboj a jiné), dále pak o výboje provozované za nízkého tlaku, kam patří mimo jiné také výboj mikrovlnný, jehož využitím se částečně zabývá tato disertační práce [64].

1.3.2 Výboj Gliding Arc

Výboj Gliding Arc, v češtině někdy taktéž označovaný jako tzv. klouzavý výboj, patří do skupiny výbojů provozovaných za běžného atmosférického tlaku.

Typické schéma elektrického zapojení tohoto výboje obsahuje vysokonapěťový zdroj, který je schopen generovat elektrické napětí až 5 kV a sekundární vysokonapěťový zdroj s elektrickým napětím až 1 kV, který je schopen dodat elektrický proud o velikosti až 60 A. Dále elektrický obvod obsahuje proměnný rezistor ($0 - 25 \Omega$) v sérii zapojený s indukčností s typickou hodnotou 25 mH. Existuje však více možných konfigurací, jako například střídavý AC Gliding Arc výboj, tzv. třífázový Gliding Arc výboj a konfigurace s několika paralelními či sériovými elektrodami [65-66].

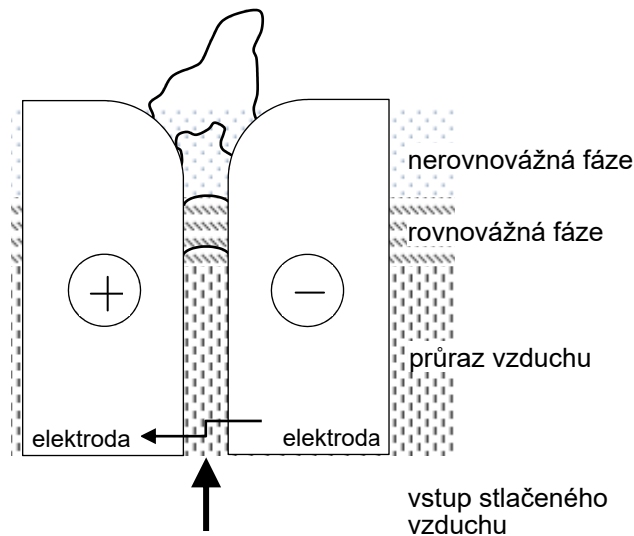
Výboj je započat elektrickým průrazem vzduchu v důsledku silného elektrického pole mezi elektrodami připojenými na vysokonapěťový zdroj. Výboj nejprve přeskóčí v místě s nejmenší vzdáleností mezi elektrodami (asi 1 - 2 mm). Po určité době potřebné k vytvoření výboje, kterou je možné vypočítat z kinetické rovnice pro elektronovou koncentraci, se odpor plazmatu snižuje a klesá i napětí mezi elektrodami [65, 67].

Rovnovážný stav je dosažen, jakmile dojde ke zformování stabilního plazmového kanálu mezi elektrodami. Výstupní rychlost vzduchu se pohybuje okolo 10 m/s a délka výboje narůstá s elektrickým napětím. Elektrický proud narůstá až k maximální hodnotě (přibližně 40 A). V tomto okamžiku se stav výboje označuje jako kvazi-rovnovážný.

Kvazi-rovnovážná fáze výboje je charakterizována pohybem výboje ve směru pohybu vystupujícího vzduchu. Délka výboje a výkon se zvyšují až do okamžiku, kdy dosáhnou maximální hodnoty, kterou jsou schopny dodat vysokonapěťové zdroje [68].

Nerovnovážný stav vzniká, dosáhne-li délka výboje kritické hodnoty. Tepelné energetické ztráty z výboje jsou vyšší než energie, kterou jsou

schopné dodat napájecí zdroje, přičemž již není možné udržet výboj v termodynamicky rovnovážném stavu. Oblast výboje se rapidně ochlazuje, zatímco vodivost plazmatu je udržována na vysoké hodnotě díky vysoké teplotě přítomných elektronů. Tento stav výboje je podobný doutnavému výboji. Následně dochází k novému průrazu mezi elektrodami a celý proces se opakuje [69].



Obrázek 1.14: Fáze výboje Gliding Arc [65].

1.3.3 Mikrovlnný výboj

Mikrovlnný výboj se vyznačuje charakteristickou frekvencí budícího elektromagnetického pole, která je vyšší než plazmová frekvence iontů i elektronů. Při překročení elektronové plazmové frekvence, která se zpravidla pohybuje v řádu stovek MHz, nestíhají ani elektrony plně reagovat na změny elektromagnetického pole. Nejdostupnější a nejméně nákladná řešení zahrnují mikrovlnné zdroje na frekvenci 2,45 GHz.

Na rozdíl od dalších typů nízkotlakých výbojů, jakým je například výboj radiofrekvenční, umožňuje mikrovlnný výboj generovat více elektronů s vyšší energií, což znamená i vyšší stupeň ionizace plynu. Plazma generované tímto způsobem má vyšší teplotu a vyšší koncentraci elektricky nabitých částic, čímž je možné dosáhnout vyšší efektivity procesu. Nevýhodou pak může být u některých materiálů vyšší tepelná degradace.

Typické hodnoty procesních parametrů zahrnují tlak v řádu desítek Pa, nejčastěji kolem 100 Pa. Výkon budícího mikrovlnného zdroje se zpravidla

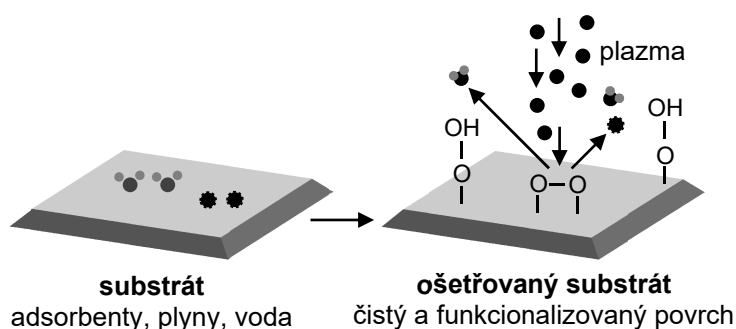
pohybuje v oblasti stovek W a může být užito molekulových i inertních plynů. Nutno však podotknout, že mikrovlnný výboj může být provozován za širokého rozmezí podmínek [64, 70-71].

1.3.4 Plazmová funkcionalizace

V důsledku různých typů srážek částic vzniká v plazmatu řada aktivních částic, jako jsou např. ionty, excitované atomy a radikály. Tyto částice mohou ulpívat na povrchu substrátu, vyvolávat na něm chemické reakce nebo se těchto reakcí aktivně účastnit. To dovoluje získat nové vlastnosti povrchu [70].

Plazmová funkcionalizace spočívá v generování funkčních skupin na povrchu ošetřeného materiálu. Může se jednat např. o funkční skupiny aminové, hydroxylové, karboxylové, karbonylové, esterové, aldehydové a peroxidové, přičemž zásadní vliv má složení použitého procesního plynu [72].

Inertní plyny, jako je například argon, způsobují na povrchu substrátu převážně fyzikální změny, mezi které patří odprašování nebo čištění povrchu, ale nedochází k navazování chemických skupin. Pokud plazma obsahuje reaktivní plyny, jako je například kyslík, mohou částice těchto plynů reagovat s povrchem substrátu a vytvářet nové funkční skupiny. Vznik nových funkčních skupin na povrchu substrátu se zpravidla projevuje změnou povrchové energie a s ní související změnou smáčivosti povrchu [73]. Schématické znázornění principu plazmové funkcionalizace je na obrázku 1.15.



Obrázek 1.15: Schématické znázornění principu plazmové funkcionalizace [74].

Cíleného navázání konkrétních chemických funkčních skupin na povrch substrátu je možné docílit různými postupy. S ohledem na žádané chemické funkční skupiny se volí experimentální postup a použitý procesní plyn.

Navazování hydroxylových skupin je obvykle provedeno dvěma různými způsoby. První metoda využívá plazmového ošetření, přičemž procesním plynem je argon. Následně je substrát vystaven působení vzdušného kyslíku, v jehož důsledku dochází k začlenění hydroxylových chemických skupin. Druhá metoda je založena na plazmovém ošetření přímo v kyslíkovém plazmatu, které vede k navázání hydroxylových chemických skupin již během samotného plazmového procesu [75-78].

Inkorporace karboxylových skupin může být provedena například během plazmového ošetření za přítomnosti CO_2 nebo CO . V závislosti na typu ošetřovaného substrátu a procesních podmínkách však nevznikají pouze $-\text{COOH}$ skupiny, nýbrž i další chemické funkční skupiny s uhlíkem a kyslíkem, jako hydroxylová, aldehydová, ketoskupina, esterová a další [79-81].

Funkcionalizace za účelem navazování aminových skupin $-\text{NH}_2$ může být provedena například v amoniaku NH_3 , v samotném dusíku N_2 , či ve směsích NH_3 a H_2 , NH_3 a argonu, či N_2 a H_2 [82-85].

Navazování dalších specifických chemických skupin může být provedeno za přítomnosti par vhodného prekurzoru ve směsi s vhodným pracovním plynem (např. argonem, vzduchem nebo kyslíkem). Příkladem takové funkcionizace je navazování organosilanových skupin¹.

1.3.4.1 Plazmová funkcionizace organosilanovými skupinami

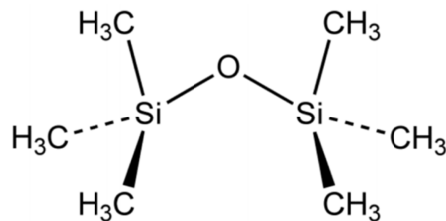
Zatímco navázání hydroxylových, karboxylových a aminových skupin vede zpravidla ke zvýšení hydrofility ošetřeného povrchu, navázání organosilanových skupin může mít opačný účinek. Proto se funkcionizace organosilany využívá mimo jiné také pro hydrofobizaci povrchů. V odborné literatuře se uvádí, že funkcionizované povrchy silanovými skupinami mohou nabývat

¹ Názvosloví sloučenin na pomezí organické a anorganické chemie je problematické, jelikož užívá terminologie obou odvětví a je komplikováno triviálními názvy výrobců a rozličností v pojmenování sloučenin v českém a anglickém jazyce. Chemické skupiny obsahující křemík (převážně vzniklé během plazmového procesu z prekurzoru HMDSO), jako jsou alkylsilany, alkokysilany, alkylalkokysilany atp., jsou v této disertační práci souhrnně označovány pro jednoduchost organosilanovými nebo silanovými skupinami.

od hydrofilního až po superhydrofobní charakter [86]. Je-li jako prekurzor silanových skupin použit např. hexametyldisiloxan, ošetřené povrchy jsou obvykle hydrofobní [87-91].

Nejužívanějšími prekurzory organosilanových funkčních skupin jsou hexametyldisiloxan (HMDSO) a tetraethylortosilikát (TEOS). Oba tyto prekurzory našly bohaté využití v procesech chemické depozice oxidu křemičitého z plynné fáze (CVD), plazmatem podporované CVD (PE-CVD) a v procesech plazmové polymerace [92].

TEOS je chemická sloučenina s chemickým vzorcem $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Za běžných teplot se jedná o bezbarvou kapalinu, která se užívá jako zesíťovací činidlo v silikonových polymerech a jako prekurzor oxidu křemičitého v polovodičovém průmyslu [93].



Obrázek 1.16: Strukturní vzorec HMDSO [94].

HMDSO je organosilikonová netoxická chemická sloučenina s chemickým vzorcem $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$. Za běžných teplot se jedná o bezbarvou kapalinu bez zápachu, která je však těkavá a hořlavá [95]. Strukturní chemický vzorec HMDSO je uveden na obrázku 1.16.

HMDSO patří mezi nejjednodušší disiloxanové sloučeniny, přičemž za výhodu lze v souvislosti s plazmovými procesy považovat skutečnost, že má vyšší tlak nasycených par při pokojové teplotě než ostatní disiloxanové sloučeniny [96].

Rozklad HMDSO působením plazmatu vede ke vzniku celé řady rozmanitých chemických struktur. Výhodné je zejména užití argonu a kyslíku jako procesních plynů, jelikož podporují disociaci HMDSO. V tabulce 1.2 jsou uvedeny vazby přítomné v HMDSO a jejich vazebné energie.

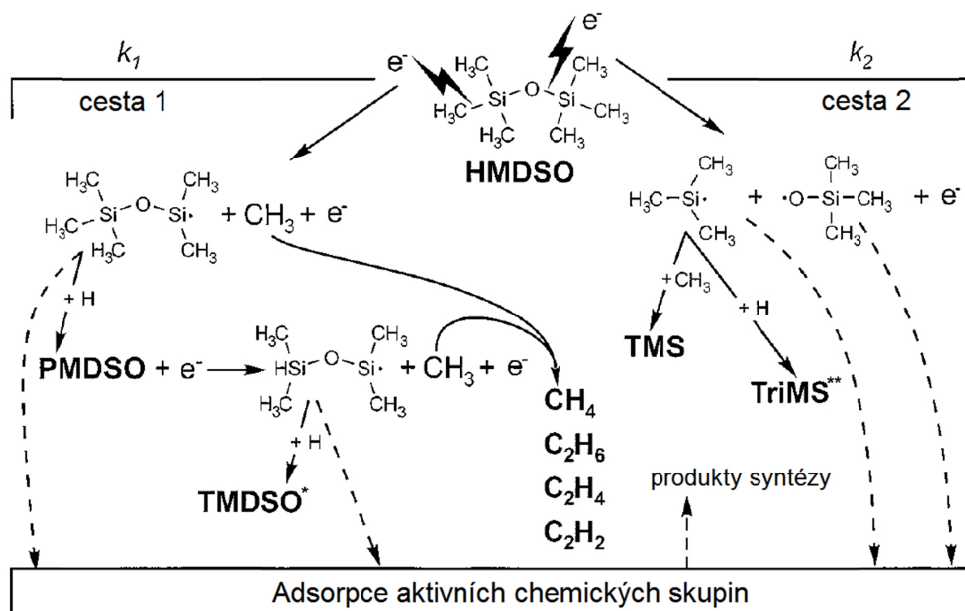
Vazba	Energie vazby
Si-O	4,6 eV
Si-C	3,7 eV
C-H	4,5 eV

Tabulka 1.2: Vazebné energie vazeb přítomných v HMDSO [97].

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

Další způsob disociace molekuly HMDSO je porušením vazby mezi atomy křemíku a kyslíku, tedy vazby Si-O. V tomto případě se vytvoří dva radikály - SiC_3H_9 a SiOC_3H_9 . Tyto radikály mohou následně reagovat s tetrametylsilanem (TMS, $\text{SiC}_4\text{H}_{12}$) nebo s trimetylsilanem (TriMS, $\text{SiC}_3\text{H}_{10}$).

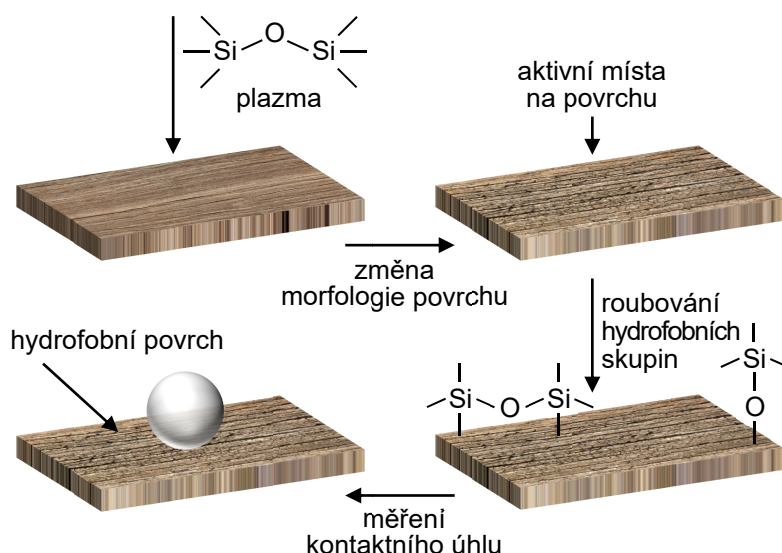
Disociace molekuly HMDSO a její možné způsoby jsou uvedeny na obrázku 1.17. Všechny zmíněné radikály se mohou účastnit plazmových procesů, avšak je pravděpodobné, že způsob disociace molekuly HMDSO započatý porušením vazby Si-C (cesta 1) dominuje nad disociací započatou porušením vazby Si-O (cesta 2) [98].



Obrázek 1.17: Možné způsoby disociace molekuly HMDSO [98].

Interakce par HMDSO s ostatními částicemi vzniklými v plazmovém výboji vede k rozštěpení molekul HMDSO na několik (hydrofobních) fragmentů. Tyto fragmenty mají charakter radikálů, tak jak je popsáno výše. Interakce aktivních částic plazmatu se substrátem vede na jeho povrchu k vytvoření aktivních míst a ke změně morfologie povrchu. Posléze fragmenty molekuly HMDSO reagují s volnými radikály přítomnými v plazmatu a jsou začleněny do povrchu substrátu, který nově obsahuje chemické skupiny obsahující vazby Si-O-Si a Si-O-C zajišťující vysokou hydrofobitu [87].

Možný zjednodušený mechanismus hydrofobizace ošetřeného povrchu v plazmatu za přítomnosti par HMDSO pro ligno-celulóзовý substrát je naznačen na obrázku 1.18.



Obrázek 1.18: Navržený mechanismus hydrofobizace povrchu ligno-celulóзовého substrátu prostřednictvím plazmové funkcionalizace v parách HMDSO [87].

Jak bylo uvedeno výše, silanové funkční skupiny přítomné na povrchu substrátu mohou zvyšovat jeho hydrofobitu. Tato vlastnost byla využita pro prvotní indikaci jejich navázání během experimentů provedených v rámci této disertační práce prostřednictvím měření smáčivosti ošetřeného povrchu.

Cíle práce

Tato disertační práce je zaměřena na přípravu a testování termoplastových kompozitních materiálů s polypropylenovou maticí vyztužených celulóзовými vlákny. Cíle disertační práce lze shrnout do následujících bodů:

- Zvolení vhodné metody ošetření celulóзовých vláken, návrh a sestavení vhodného experimentálního vybavení.
- Optimalizace procesních parametrů pro povrchovou úpravu celulóзовých vláken s ohledem na využití v kompozitních materiálech s polypropylenovou maticí.
- Návrh vhodné metodiky prokázání úpravy celulóзы a charakterizace jejích povrchových vlastností.
- Příprava vzorků kompozitních materiálů s různě ošetřenou maticí a disperzí, testování jejich základních mechanických vlastností a analýza mezifázové adheze.

Kapitola 2

Užití materiály a metody řešení

2.1 Užití materiály

2.1.1 Polypropylen

Pro přípravu vzorků kompozitního materiálu byl použit práškový polypropylen dodaný od firmy Resinex Czech Republic s.r.o. (Česká republika). Konkrétně se jednalo o typ Resinex RX 725 Natural, který vyrábí firma Ravago CZ, s.r.o. (Česká republika). Tento polymer je plně tepelně a UV stabilizován. Výrobce uvádí u tohoto typu polypropylenu hustotu 900 kg/m^3 , Vicatovu teplotu měknutí $122 \text{ }^\circ\text{C}$ a MFI při $230 \text{ }^\circ\text{C}$ 14 g/10 min .

2.1.2 Polypropylen modifikovaný anhydridem kyseliny maleinové (PP-g-MA)

Polypropylen modifikovaný anhydridem kyseliny maleinové (PP-g-MA) použitý v připravených vzorcích kompozitních materiálů jako vazebné činidlo bylo dodáno firmou Sigma-Aldrich (USA).

Tento produkt je dodáván ve formě malých peletek s hmotnostním obsahem anhydridu kyseliny maleinové 8 - 10 %. Použitý polypropylen je semikrystalickým izotaktickým homopolymerem. Výrobce uvádí u tohoto typu PP-g-MA hustotu 934 kg/m^3 teplotu tání $156 \text{ }^\circ\text{C}$.

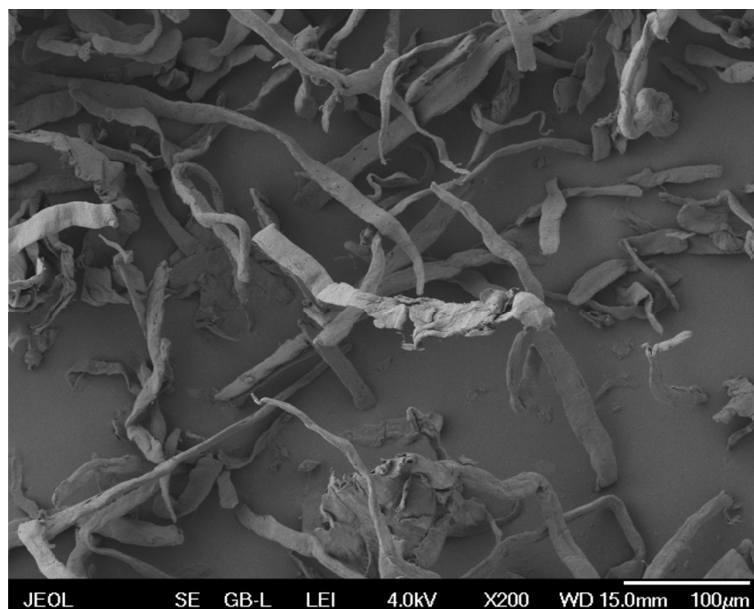
2.1.3 Celulózová vlákna

Celulózová vlákna použitá jako disperze ve vzorcích připravených kompozitních materiálů byla dodána společností Greencell, s.r.o. (Slovensko). Tento produkt byl dodán ve formě práškové buničiny (typ GW400 F) vyrobené suchým procesem firmou Bukocel a.s. (Slovensko).

Výrobce uvádí následující fyzikální a chemické vlastnosti: obsah celulózy 99,5 %, vlhkost maximálně 7 % a pH vodního roztoku 6 ± 1 , obsah vláken s délkou do 32 μm minimálně 25 %, obsah vláken delších než 100 μm maximálně 5 %, nejdelší vlákna až o délce 2500 μm . Šířka vláken 20 - 45 μm .

Vzhledem k udaným rozměrům vláken vychází aspektní poměr $L/D < 100$ pro více jak 95 % zastoupených vláken. Připravené kompozitní materiály obsahující tato celulózová vlákna lze považovat za krátkovláknové.

Použitá celulózová vlákna byla podrobena SEM analýze, přičemž snímky potvrdily vláknitý charakter celulózy. Na obrázku 2.1 je SEM snímek použitých celulózových vláken.



Obrázek 2.1: SEM snímek použitých celulózových vláken.

2.1.4 Bavlněné textilie

100% bavlněné nebarvené textilie s plošnou hmotností 150 g/m² ošetřené pomocí výboje Gliding Arc byly vyrobeny z biobavlny a zakoupeny od firmy AMWA Organic s.r.o. (Česká republika).

2.1.5 Hexametyldisiloxan (HMDSO)

Při plazmové funkcionalizaci práškové celulózy a bavlněných textilií byl jako prekurzor silanových funkčních skupin použit hexametyldisiloxan (HMDSO) dodaný firmou Mach Chemikálie spol. s.r.o. (Česká republika) s koncentrací 98 - 99 % a molární hmotností 162,38 g/mol.

2.2 Užití metody

2.2.1 Měření smáčivosti kapkovou metodou

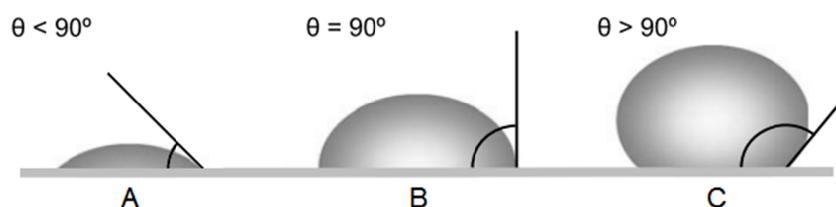
Smáčivostí se rozumí schopnost kapaliny udržovat kontakt s pevným povrchem vyplývající z mezimolekulární interakce. Míra smáčení je dána velikostí adhezních a kohezních sil, tedy přitažlivých a odpuzivých sil mezi částicemi dvou stýkajících se látek. Se smáčivostí a povrchovými silami rovněž souvisí další jevy, jako například tzv. kapilární efekt.

Mírou smáčení kapaliny na pevném povrchu je tzv. kontaktní úhel, který svírá tečna k povrchu kapky vedená v bodě styku kapky s rozhraním. Výpočet kontaktního úhlu z povrchových energií na základě Youngovy rovnice je uveden v podkapitole 1.1.3.

Podle velikosti kontaktního úhlu se rozlišuje, zda kapalina pevný povrch smáčí, či nikoli. Je-li kontaktní úhel menší než 90°, kapalina smáčí pevný povrch dobře, je-li kontaktní úhel větší než 90°, kapalina pevný povrch smáčí špatně nebo vůbec. Pokud kapka vytváří na povrchu souvislou tenkou vrstvu, jedná se o případ dokonalého smáčení. V případě, že je kapalinou voda, je možné hovořit o tzv. hydrofilním (povrch je vodou smáčen) a hydrofobním povrchu (povrch vodou není smáčen) [99-103]. Různé případy chování kapaliny při kontaktu s pevným povrchem jsou vyobrazeny na obrázku 2.2.

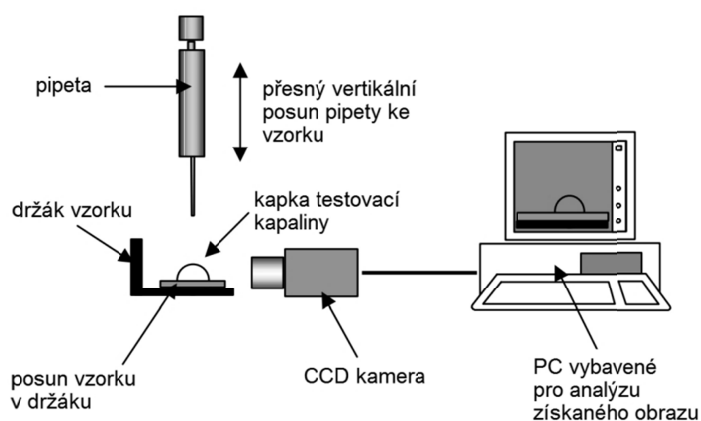
Kromě druhu stýkající se kapaliny a pevného povrchu ovlivňuje smáčení také drsnost povrchu. Drsný povrch je obvykle lépe smáčen dobře smáčejí-

cími kapalinami než povrch hladký, zatímco u špatně smáčejících kapalin je tomu naopak [104-105].



Obrázek 2.2: Smáčivost různých kapalin - smáčivá kapalina (A), mezní případ na pomezí smáčivosti a nescháčivosti (B) a málo smáčivá kapalina (C) [106].

Kapková metoda měření smáčivosti spočívá v nanesení kapky testovací kapaliny na pevný povrch testované látky a v následném odečtení hodnoty příslušného kontaktního úhlu. Nanesení se provádí obvykle pomocí pipety, která je upevněna v přípravku umožňujícím plynulý posun pipety směrem k pevnému povrchu. Kapka testovací kapaliny usazená na pevném povrchu je snímána CCD kamerou a vzniklý obraz je přenášen do počítače. Pomocí vhodného softwaru nebo softwaru určenému přímo k tomuto účelu je možné naměřit hodnotu kontaktního úhlu z pořízených snímků s přesností asi 1° [107]. Princip měření smáčivosti kapkovou metodou je vyobrazen na obrázku 2.3.



Obrázek 2.3: Schéma zařízení pro měření smáčivosti kapkovou metodou [107].

Zařízení pro měření smáčivosti kapkovou metodou je možné pořídit i od komerčních výrobců. Jedná se například o přístroj See System E od firmy Advex Instruments, s.r.o. (Česká republika), který byl použit v rámci experimentů provedených v rámci této disertační práce.

See System E obsahuje držák vzorku stavitelný v obou horizontálních směrech a CCD kameru stavitelnou vertikálně. Zařízení se propojuje přes rozhraní USB s počítačem, přičemž výrobce dodává společně se zařízením i software pro vyhodnocení pořízených snímků. Upevnění pipety a zajištění jejího vertikálního posunu není součástí tohoto zařízení a bylo provedeno s dostupným laboratorním vybavením. Na obrázku 2.4 je vyobrazeno zařízení See System E.



Obrázek 2.4: Zařízení See System E [108].

K měření kontaktního úhlu v závislosti na čase u práškové celulózy byla použita modifikovaná kapková metoda. Kapka usazená na povrch tabletované celulózy byla snímána kamerou GoPro HERO 4 se snímkovací frekvencí až 240 fps. Interval mezi pořízením jednotlivých snímků tak činil zhruba 0,004 s a umožnil zachytit průběh vsakování kapky i u tohoto silně hydrofilního substrátu. Testovací kapalinou byla destilovaná voda pro vyšší zřetelnost obarvená organickým barvivem Acid Orange 7. Kapka byla dávkována pipetou a její objem byl vždy 10 μl .

2.2.2 Infračervená spektrofotometrie

Infračervená spektrofotometrie je jednou z nedestruktivních analytických technik vyvinutých pro chemickou identifikaci a charakterizaci organických

i anorganických látek. Základním principem infračervené spektrofotometrie je měření míry pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce zkoumaným vzorkem.

Infračervené záření je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek od 0,8 do 1000 μm . Tyto vlnové délky odpovídají vlnočtům v rozsahu 12500 - 10 cm^{-1} . Infračervené záření se dále dělí na tři oblasti - oblast blízkou (12500 - 4000 cm^{-1}), střední (4000 - 400 cm^{-1}) a vzdálenou (400 - 10 cm^{-1}), přičemž pro charakterizaci látek v rámci infračervené spektrofotometrie má největší význam oblast střední.

Během absorpce infračerveného záření zkoumaným vzorkem dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekul v závislosti na proměnách dipólového stavu. Výstupem každého měření je infračervené spektrum, které zobrazuje závislost energie (v procentech transmitance nebo jednotkách absorbance) na vlnové délce procházejícího infračerveného záření.

Transmitancí se rozumí propustnost infračerveného záření a vypočítá se jako poměr intenzity záření po průchodu vzorkem k intenzitě záření vystupujícího ze zdroje. Absorbance je dekadickým logaritmem převrácené hodnoty transmitance [109-111].

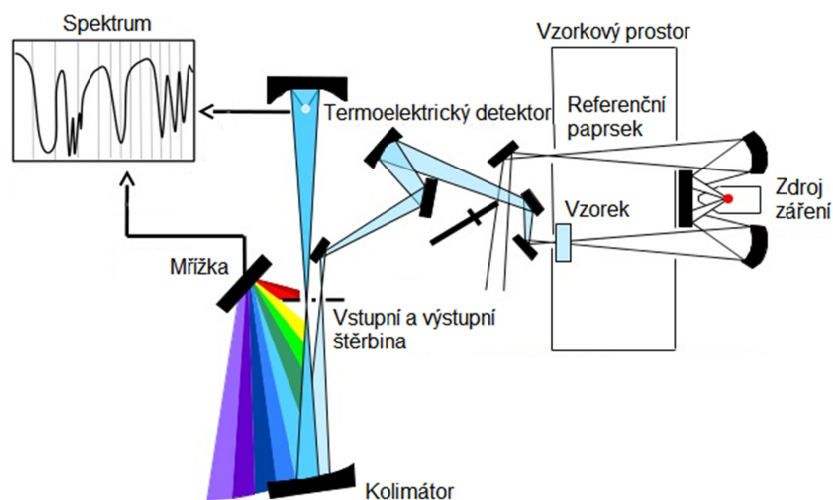
Měření infračervených spekter je možné provádět na několika druzích přístrojů. Rozlišují se infračervené spektrofotometry disperzní, nedisperzní a interferometrické.

Disperzní IR spektrofotometr využívá jako zdroj záření nejčastěji keramickou tyčinku s odporovým drátem navinutým na jejím povrchu nebo uvnitř. Odporový drát je žhavený na teplotu 1000 až 1400 $^{\circ}\text{C}$. Keramická tyčinka s odporovým drátem imituje černé těleso, které emituje infračervené záření. Záření prochází vzorkem a následně se paprsek přivádí na vstupní štěrbinu monochromátoru. Monochromátor obsahuje difrakční mřížku, která zajišťuje rozklad infračerveného záření, vstupní a výstupní štěrbinu a kolimační zrcadla. Otáčením difrakční mřížky se na detektor postupně přivádí záření žádaného vlnočtu. Detektor bývá termoelektrický nebo pyroelektrický [112].

V naměřeném spektru v intervalu od 4000 do 1500 cm^{-1} je možné nalézt absorpční pásy, pomocí nichž se identifikují chemické funkční skupiny (např. -OH, C=O, CH_3 a další). Navazující interval od 1500 - 400 cm^{-1} bývá označován jako tzv. „fingerprint region“ neboli oblastí „otisku palce“.

Neznámou látku lze identifikovat a charakterizovat pomocí speciálních vyhledávacích programů a digitalizovaných knihoven infračervených spek-

ter. Metoda je obecně vhodnější pro plynné a kapalně látky, avšak byly vyvinuty i metody umožňující měření pevných látek, jako je metoda ATR a KBr [109-111]. Na obrázku 2.5 je vyobrazeno obecné schéma infračerveného disperzního spektrofotometru.



Obrázek 2.5: Schéma infračerveného disperzního spektrofotometru [113].

Metoda ATR (Attenuated Total Reflectance) je metodou tzv. zeslabené totální reflektance. ATR metoda je velice rychlá a nevyžaduje zdlouhavou přípravu vzorků. Základním principem metody je měření infračerveného záření, které se odrazilo na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřícího ZnSe krystalu s vysokým indexem lomu. Penetrační hloubka infračerveného záření do povrchu měřeného vzorku je velmi malá a pohybuje se řádově v jednotkách μm . Z tohoto důvodu se měření metodou ATR omezuje pouze na charakterizaci relativně tenké povrchové vrstvy zkoumaného vzorku.

Metoda KBr umožňuje provádět transmisní měření infračervených spekter u pevných látek. Asi 1 - 10 mg zkoumané pevné látky se nejprve rozdrtí a smíchá za vzniku homogenní směsi se 300 - 400 mg bromidu draselného. Pro rozdrcení obou látek se nejčastěji používá třecí miska s tloučkem nebo mlýnek. Získaná směs se dokonale promísí a vylisuje do tvaru tenké tablety ve speciálním přípravku. Po vylisování vzniká sklovitá modifikace bromidu draselného a infračervené záření posléze prochází přes tabletu bez větších ztrát způsobených odrazem. Výhodou je i skutečnost, že touto metodou lze měřiti i velmi absorbující látky [109, 114-115].

Analýzy chemického složení uvedené v této disertační práci byly provedeny na infračerveném spektrofotometru Buck M530 na pracovišti BAT centrum Katedry zemědělské, dopravní a manipulační techniky Zemědělské fakulty Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích. Příklad i příslušenství pro přípravu pevných vzorků metodou KBr i ATR byly zakoupeny od firmy Buck Scientific, Inc. (USA).

2.2.3 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) je nedestruktivní technika s povrchovou selektivitou a vysokou citlivostí poskytující informace o chemickém složení a elektronové struktuře povrchu zkoumaného vzorku [116-117].

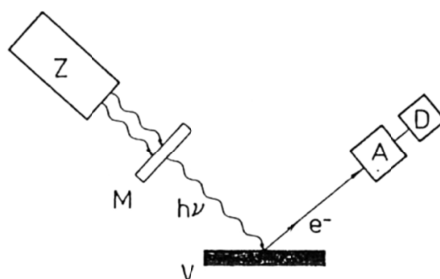
Podstatou XPS techniky je fotoelektrický jev. Při ozáření zkoumaného vzorku fotony o známé energii lze z naměřených hodnot kinetických energií určit jejich vazebnou energii. Vazebná energie má u volných molekul význam energie ionizační dané elektronové hladiny, zatímco u pevných vzorků je nezbytné znát výstupní práci zkoumaného materiálu. Jako referenční hladina je uvažována tzv. Fermiho hladina, od které se měří energie fotoelektronů.

Dojde-li k fotoemisi z vnitřní obsazené hladiny, excitovaný systém deexcituje Augerovým procesem nebo emisí fotonu. U lehkých prvků je častější právě Augerova deexcitace, zatímco u prvků těžších s atomovým číslem větším než 20 převládá deexcitace fluorescencí. Každý prvek poskytuje v získaném elektronovém spektru sérii linií s charakteristickými hodnotami vazebných energií. Tato skutečnost umožňuje jejich jednoznačnou identifikaci.

Excitačním zářením je nejčastěji měkké rentgenové záření s penetrační hloubkou do pevných látek v řádu několika mikrometrů, zatímco úniková hloubka emitovaných elektronů (tloušťka analyzované vrstvy) je v závislosti na chemickém složení zkoumané látky od 1 do 5 nm. Z tohoto důvodu je rentgenová fotoelektronová spektroskopie povrchově selektivní.

Fotoelektronový spektrometr se skládá ze zdroje excitačního záření, monochromátoru, analyzátoru a detektoru. Zdrojem fotonů je obvykle rentgenová lampa s anodou z hliníku nebo hořčíku. Produkované záření není v tomto případě zcela monochromatické, ale vzhledem k malé intenzitě

ostatních linií oproti linii hlavní nepředstavuje tato skutečnost pro běžná měření problém. Nežádoucí satelitní linie a brzdné záření je možné odstranit dodatečně pomocí monochromátoru. V analyzátoru jsou emitované elektrony rozděleny podle své kinetické energie. Výstupní signál z analyzátoru je po elektronickém zpracování veden do počítače, kde dochází k vytvoření spektra [116-120]. Schéma fotoelektronového spektrometru je uvedeno na obrázku 2.6.



Obrázek 2.6: Schéma fotoelektronového spektrometru - zdroj excitačního záření (A), monochromátor (M), energie fotonů excitačního záření ($h\nu$), vzorek (V), analyzátor (A) a detektor (D) [120].

Pro správné měření hodnot kinetických energií emitovaných elektronů je nutné provádět měření ve vysokém vakuu, přičemž tento požadavek ještě narůstá v případě studia procesů na čistých površích. Měření ve vakuu je možné pouze pro vzorky, které nejsou při teplotě měření těkavé. Práškové vzorky je nutno upravit lisováním nebo je upevnit na držák sondy jiným způsobem. U vzorků s nízkou elektrickou vodivostí je pak nutné vyvarovat se vzniku elektrostatického náboje na jejich povrchu.

Informace o chemickém složení zkoumaného vzorku poskytují polohy fotoemisních linií ve škále vazebných energií. Důležité jsou jejich intenzity, šířky, tvar a rozštěpení. Různé chemické stavy se u téhož prvku projevují navzájem posunutými liniemi, které následně umožňují jejich rozlišení a identifikaci. Pro většinu prvků v různých chemických sloučeninách jsou hodnoty vazebných energií tabelovány [116-120].

Analýza chemického složení metodou XPS uvedená v této disertační práci byla provedena na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR v Praze. Měření byla uskutečněna v modifikovaném elektronovém spektrometru ESCA 3 MkII za vakua 10^{-10} mbar. K excitaci elektronů bylo použito

záření Al K α ($h\nu = 1686,6$ eV). Transmisní energie použitého hemisférického analyzátoru elektronů byla 20 eV.

2.2.4 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je nedestruktivní metoda zobrazování povrchů s vysokou přesností a přiblížením. Své uplatnění nachází v teoretickém výzkumu i v průmyslové praxi.

Elektronový mikroskop je přístroj, který umožňuje pozorovat zkoumané objekty o velikosti až jednotek nm. Na rozdíl od světelného mikroskopu, který využívá proud fotonů procházející přes optickou soustavu, využívá elektronový mikroskop elektrony.

Pohybující se elektron má podle de Broglieho teorie vlnovou povahu a je možné pro něho vypočítat vlnovou délku. Vypočítaná vlnová délka elektronu je pro urychlovací napětí $U = 10$ kV používaném v elektronových mikroskopech rovná hodnotě 0,0037 nm. Porovnáním této hodnoty s vlnovou délkou viditelného světla (řádově stovky nm) lze očekávat, že elektronová mikroskopie přinese výrazně podrobnější informace o struktuře zkoumaného vzorku.

Elektronový mikroskop se skládá z vakuového systému, elektronové trysky, systému elektromagnetických čoček a preparátové komory.

Aby se elektrony mohly nerušeně pohybovat bez nežádoucích interakcí a nedocházelo k nežádoucím elektrickým výbojům a kontaminaci vzorku, musí být vnitřní prostor elektronového mikroskopu vakuován na požadovaný tlak. To zajišťuje dostatečně výkonný vakuový systém, který bývá složen ze soustavy vývěv.

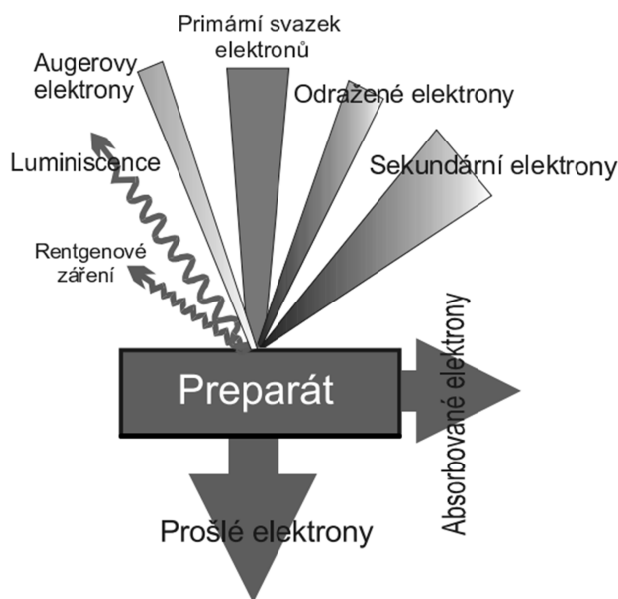
Zdrojem elektronů je v elektronovém mikroskopu elektronová tryska (popř. elektronové dělo). Elektronová tryska bývá vyrobena z wolframu, který má nízkou výstupní energii valenčních elektronů nebo také z hexaboridu lanthanu, který vykazuje výrazně vyšší emisi elektronů při požadavku na podstatně vyšší stupeň vakua.

Elektrony procházejí soustavou elektromagnetických čoček a jejich pohyb je usměrňován žádaným způsobem pomocí vhodně tvarovaného magnetického pole. Elektromagnetické čočky mají podobnou funkci jako optické čočky ve světelném mikroskopu. Průchod elektrického proudu vinutím elektromagnetických čoček způsobuje jejich zahřívání a tudíž musí být zajištěno jejich chlazení. Magnetické pole uvnitř čoček není homogenní, což vede ke

vzniku mnoha vad, s nimiž je nutné se vypořádat. Tyto vady mají totožnou podstatu, jako v případě optických čoček.

Při dopadu urychleného primárního elektronového svazku na preparát dochází k pružným i nepružným srážkám s atomy vzorku. Při pružném rozptylu neztrácejí elektrony výrazně energii, zatímco při nepružném rozptylu jsou elektrony brzděny a jejich energie se předá volným elektronům, krystalové mřížce nebo iontům.

Některé elektrony primárního elektronového svazku se mohou odrazit, jiné mohou být absorbovány nebo zcela projít. Při interakci primárních elektronů s preparátem se také emitují sekundární, či Augerovy elektrony a vzniká rentgenové záření. Některé elektrony procházejí preparátem nebo jsou jím absorbovány (viz obrázek 2.7) [121-124].



Obrázek 2.7: Interakce primárního elektronového svazku s preparátem [121].

Z hlediska zobrazení povrchu jsou nejdůležitější sekundární elektrony, které jsou excitovány primárním svazkem, vystupují z hloubky řádově desítek nm a mají energii přibližně 50 eV. Tyto elektrony kopírují povrch vzorku a přinášejí informace o jeho topografii [121-124].

Snímky SEM uvedené v této disertační práci byly pořízeny na skenovacím elektronovém mikroskopu JEOL JSM-7401F v Laboratoři elektronové mikroskopie Biologického centra AV ČR v Českých Budějovicích.

2.2.5 Zkoušení mechanických vlastností namáháním v tahu

Zkouška tahem patří do skupiny statických mechanických zkoušek, které se vyznačují pozvolným zvětšováním působícího zatížení. Tato zkouška má ze všech statických mechanických zkoušek největší význam. Hodnoty zkoušených mechanických vlastností získaných při tahové zkoušce jsou pokládány za základní materiálové konstanty. Mez pevnosti v tahu a tažnost je možné odečíst přímo z deformační křivky zaznamenané zkušebním strojem, popřípadě jsou vyhodnoceny automaticky pomocí příslušného softwaru. Modul pružnosti v tahu je možné vypočítat z Hookova zákona podle vztahu:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon},$$

kde σ je napětí a ε poměrné prodloužení [21, 25, 125].

Velikost, tvar i způsob výroby zkušebního tělesa upravuje norma ČSN EN ISO 3167. V případě plastů se jedná o ploché desky, jejichž konce jsou v místě upnutí do čelistí zkušebního stroje zesíleny. Zkušební tělesa pro tahovou zkoušku mají normou definované rozměry 170 x 20 mm (10 mm ve zúžené části) x 4 mm.

Zkoušky mechanických vlastností provedené v rámci výzkumu uvedeného v této disertační práci byly realizovány na univerzálním zkušebním stroji Trapezium Autograph AG-X 50 kN na Katedře zemědělské, dopravní a manipulační techniky Zemědělské fakulty Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích za použití zkušebních těles vyhotovených v souladu s výše uvedenou normou.

2.2.6 Ošetření atmosférickým výbojem Gliding Arc

Ošetření substrátu na bázi celulózy bylo nejprve provedeno pomocí atmosférického výboje typu Gliding Arc na aparatuře dodané od firmy Radan s.r.o. (Česká republika). Generovaný výboj byl buzen vysokonapěťo-

vým zdrojem s elektrickým napětím 10 kV o frekvenci 50 Hz. Výkon budícího vysokonapětového zdroje byl 750 W. Ke zdroji elektrického napětí byly připojeny divergentní měděné elektrody polokulatého tvaru o poloměru 4 cm se vzájemnou vzdáleností 2 mm. Jako procesní plyn byl použit stlačený vzduch o tlaku 600 kPa. Průtok stlačeného vzduchu byl nastavován pomocí průtokoměru Omega s cejkovanou stupnicí v jednotkách SCFH (průtok plynu 1 Nm³/h odpovídá 35,3 SCFH). Provedené úpravy pro účely experimentů realizovaných v rámci této disertační práce jsou podrobně popsány v podkapitole 3.1.1.

2.2.7 Ošetření nízkotlakým mikrovlnným výbojem

Ošetření práškové celulózy bylo provedeno nízkotlakým mikrovlnným výbojem v plazmové aparatuře s budícím mikrovlnným generátorem od firmy Radan s.r.o. (Česká republika). Mikrovlnný výkon byl plynule regulovatelný od 85 W. Maximální mikrovlnný výkon generátoru byl 850 W. Mikrovlnný zdroj generoval elektromagnetické vlnění o konvenční frekvenci 2,45 GHz, které prostupovalo do prostoru vakuové komory vyrobené z hliníku o objemu 56 litrů. Podrobný popis návrhu, sestavení a optimalizace nízkotlaké mikrovlnné plazmové aparatury je uveden v podkapitole 3.2.

Kapitola 3

Přehled dosažených výsledků

3.1 Ošetření substrátu na bázi celulózy výbojem Gliding Arc

Počáteční experimenty zaměřené na plazmové ošetření za účelem navázání silanových skupin byly provedeny pomocí výboje Gliding Arc pracujícího za atmosférického tlaku.

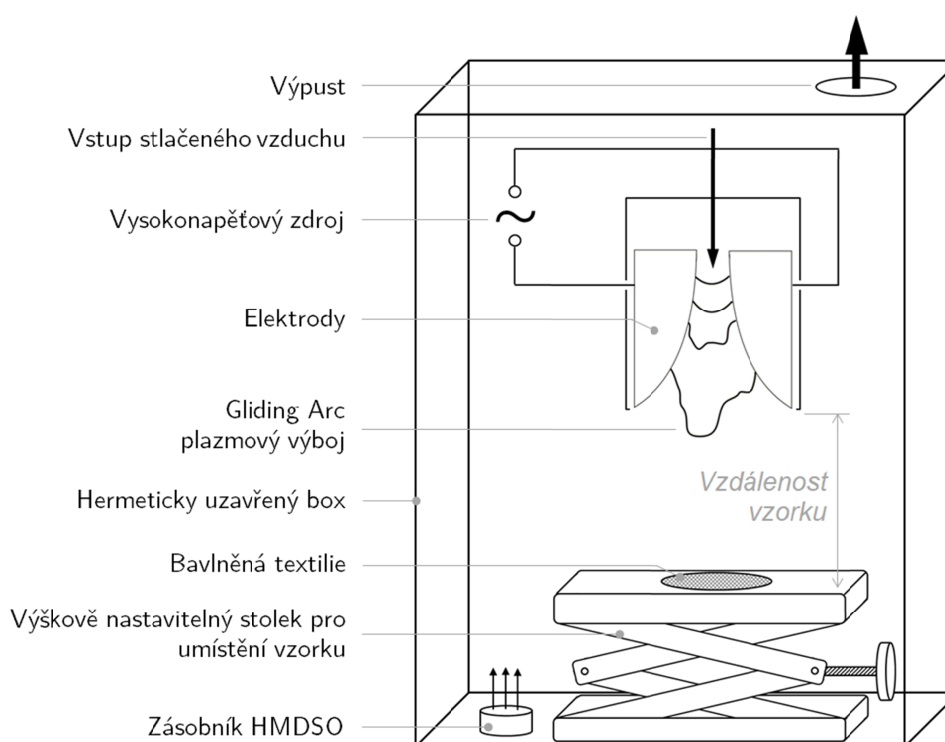
Mezi přednosti tohoto výboje patří mimo jiné relativně nízké provozní a pořizovací náklady aparatury (ve srovnání s nízkotlakými výboji), jednodušší obsluha a možnost kontinuálního procesu. Nevýhodou může být skutečnost, že z trysky tvořené štěrbinou mezi elektrodami vystupuje proud stlačeného vzduchu, který unáší aktivní částice vzniklé v plazmatu směrem k substrátu.

Zatímco pevné povrchy mohou být pomocí výboje Gliding Arc ošetřeny snadno, sypké a zejména práškové materiály jen velmi obtížně, jelikož proud vzduchu proudící z trysky ošetřovaný materiál odnáší a víří. Z tohoto důvodu byla v rámci tohoto experimentu ošetřena bavlněná textilie s celistvým povrchem, která obsahuje vysoké zastoupení celulózy.

3.1.1 Aparatura pro generování výboje Gliding Arc

Aparatura pro generování výboje Gliding Arc byla upravena pro účely ošetření ve směsi s parami prekurzoru HMDSO. Prekurzor silanových skupin byl odpařován spontánně z volného povrchu kapalného HMDSO umístěného v otevřeném rezervoáru v prostoru boxu, do kterého bylo zařízení včetně ošetřovaného vzorku hermeticky uzavřeno. Teplota uvnitř

boxu během procesu ošetření byla přibližně 55 °C. Prostor boxu byl připojen na centrální odsávání, aby procesní plyn a páry prekurzoru mohly odcházet a nehromadily se uvnitř. Vzorek byl umístěn na výškově stavitelném stolku, který umožňoval nastavení různých vzdáleností vzorku od spodního okraje plazmové trysky. Upravená aparatura pro generování výboje Gliding Arc je schematicky vyobrazena na obrázku 3.1.



Obrázek 3.1: Schématické vyobrazení uspořádání aparatury pro generování výboje Gliding Arc ve směsi vzduch/HMDSO.

3.1.2 Optimalizace procesních parametrů

Nejprve byla provedena variace procesních parametrů za účelem optimalizace procesu pro dosažení požadovaných makroskopických vlastností ošetřovaných vzorků (hydrofobizace povrchu spojená s navázáním nebo depozicí silanů na povrch vláken) a potlačení nežádoucích jevů (např. degradace materiálu, objemové povlakování povrchu).

Variována byla doba ošetření v rozmezí od 10 do 30 minut, průtok procesního plynu mezi 30 a 50 SCFH a vzdálenost vzorku od okraje

plazmové trysky mezi 8 a 12 cm. Pro orientační posouzení míry povrchové funkcionalizace byla testována smáčivost ošetřených vzorků. Zatímco povrch neošetřené bavlněné textilie je silně hydrofilní, povrch funkcionalizovaný silanovými funkčními skupinami je obvykle hydrofobní.

Měření smáčivosti bylo provedeno kapkovou metodou popsanou v podkapitole 2.2.1. Kromě kontaktního úhlu byla měřena také doba vsakování kapky usazené na testovaný povrch. Měření smáčivosti bylo ve všech případech provedeno v jednotné vzdálenosti 4 cm od středu vzorku.

V tabulce 3.1 jsou uvedeny doby vsakování usazené kapky do povrchu ošetřených bavlněných textilií a použité procesní parametry. Pro srovnání je v tabulce uveden i neošetřený vzorek (Z.S.), který vykazoval vysokou hydrofilitu, přičemž ke vsáknutí usazené kapky došlo za 0,1 s.

Vzorky č. 1 - 3 byly ošetřeny ve vzdálenosti 8 cm a při nastaveném průtoku procesního plynu 30 SCFH. Vzorek č. 1 ošetřený po dobu 10 minut vykazoval mírné snížení hydrofility, poněvadž doba vsakování usazené kapky narostla z 0,1 s na 0,3 s. Výraznější snížení hydrofility vykazoval vzorek č. 2, u něhož doba vsakování usazené kapky narostla na 0,7 s po 20 minutovém ošetření. Vzorek č. 3 ošetřený po dobu 30 minut již měl silně hydrofobní povrch, usazená kapka se do povrchu bavlněné textilie nevsakovala a kontaktní úhel činil 143°.

Vzorky č. 4 - 6 byly ošetřeny ve vzdálenosti 12 cm při nastaveném průtoku procesního plynu 30 SCFH. Podobně jako v případě vzorků č. 1 - 3 ošetřených ve vzdálenosti 8 cm, i při použití těchto procesních parametrů došlo po 10 a 20 minutovém ošetření ke snížení hydrofility (doba vsakování 0,4 s resp. 3,6 s) a po 30 minutovém ošetření k dosažení hydrofobního povrchu bavlněné textilie, do kterého se již usazená kapka nevsakovala (kontaktní úhel činil 143°). Smáčení povrchu u vzorku č. 6 je vyobrazeno na obrázku 3.2a.

Vzorek č.	Doba ošetření [min]	Průtok vzduchu [SCFH]	Vzdálenost vzorku [cm]	Doba vsakování [s]
Z.S.	-	-	-	0,1
1	10	30	8	0,3
2	20	30	8	0,7
3	30	30	8	nevsakuje se
4	10	30	12	0,4
5	20	30	12	3,6
6	30	30	12	nevsakuje se
7	10	50	8	0,3
8	20	50	8	0,7
9	30	50	8	11,1
10	10	50	12	0,3
11	20	50	12	0,5
12	30	50	12	1,9

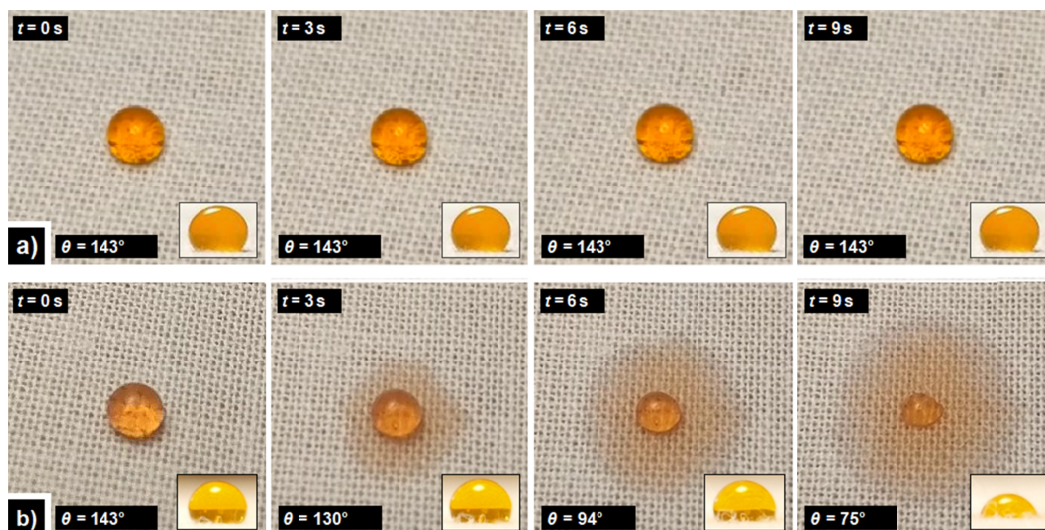
Tabulka 3.1: Doba vsakování usazené kapky do povrchu bavlněné textilie v závislosti na použitých procesních parametrech.

Vzorky č. 7 - 9 byly ošetřeny ve vzdálenosti 8 cm při nastaveném průtoku procesního plynu 50 SCFH. U vzorku č. 7 ošetřeném po dobu 10 minut došlo ke vsáknutí usazené kapky za 0,3 s a u vzorku č. 8 ošetřeném po dobu 20 minut za 0,7 s. Tyto hodnoty jsou totožné jako u vzorků č. 1 a 2. U vzorku č. 9 však nedošlo na rozdíl od vzorku č. 3 k zastavení vsakování vody do povrchu bavlněné textilie a usazená kapka se vsákla za 11,1 s. Smáčení povrchu u vzorku č. 9 je vyobrazeno na obrázku 3.2b.

U vzorků č. 10 - 12, které byly ošetřeny ve vzdálenosti 12 cm při nastaveném průtoku procesního plynu 50 SCFH, došlo jen k mírnému poklesu hydrofility. Po 10 minutovém ošetření doba vsakování usazené kapky činila 0,3 s, po 20 minutovém ošetření 0,5 s a po 30 minutovém ošetření 1,9 s.

Jak je patrné z tabulky 3.1, nárůst doby ošetření vede k poklesu hydrofility u všech testovaných procesních parametrů. Dále je zřejmé, že k výraznějšímu snížení hydrofility dochází u vzorků ošetřených při průtoku procesního plynu 30 SCFH oproti vzorkům ošetřeným při průtoku

50 SCFH. Výraznější pokles hydrofility ošetřeného povrchu bavlněných textilií byl rovněž pozorován u vzorků ošetřených ve vzdálenosti 12 cm oproti vzorkům ošetřených ve vzdálenosti 8 cm.



Obrázek 3.2: Smáčení ošetřeného povrchu bavlněných textilií u vzorku č. 6 (a) a vzorku č. 9 (b).

3.1.3 Vlastnosti a charakterizace ošetřených bavlněných textilií

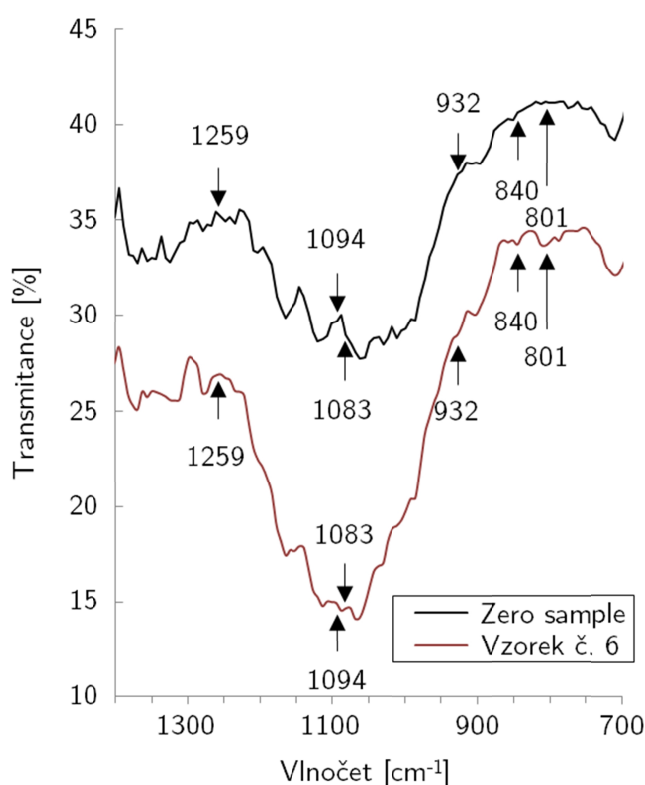
3.1.3.1 IR spektrofotometrická analýza

Analýza chemického složení povrchu byla provedena infračervenou spektrofotometrií. Pořízená spektra neošetřené bavlněné textilie a ošetřené hydrofobního vzorku č. 6 jsou uvedena na obrázku 3.3.

Změny ve tvaru pozorovatelné na vlnočtu 801 cm^{-1} pocházejí pravděpodobně od valenčních symetrických vibrací Si-O-Si vazby, jak je uvedeno např. v [126, 87]. Ohyb pozorovatelný na vlnočtu 840 cm^{-1} je možné přisoudit deformačním kyvadlovým vibracím CH_3 ve vazbě $-\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ ($x < 2$), jak je uvedeno např. v [127]. Na vlnočtu 932 cm^{-1} je možné pozorovat nepříliš výraznou změnu tvaru, která může pocházet od vibrací vazby Si-OH. Předpokládaný ohyb na vlnočtu 1018 cm^{-1} je u bavlněné textilie z větší části překryt charakteristickými ohyby ve spektru celulózy v oblasti mezi vlnočty 950 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} . Přesto je možné na vlnočtu 1083 cm^{-1} pozorovat ohyb pocházející pravděpodobně od vibrací vazby

Si-O-Si, jak je uvedeno např. v [128]. Změny ve tvaru spektra ošetřené celulózy na vlnočtu 1094 cm^{-1} jsou v odborné literatuře přisuzovány absorpčním píkům nanosiliky. Změny tvaru na vlnočtu 1259 cm^{-1} mohou naznačovat, že na povrchu ošetřené vlákna je obsažen křemík [129].

Změny ve tvaru spektra ošetřené bavlněné textilie u vzorku č. 6 oproti spektru neošetřené bavlněné textilie nejsou výrazné, avšak mohou indikovat, že na povrch vláken ošetřené bavlněné textilie byly deponovány struktury obsahující silanové funkční skupiny.

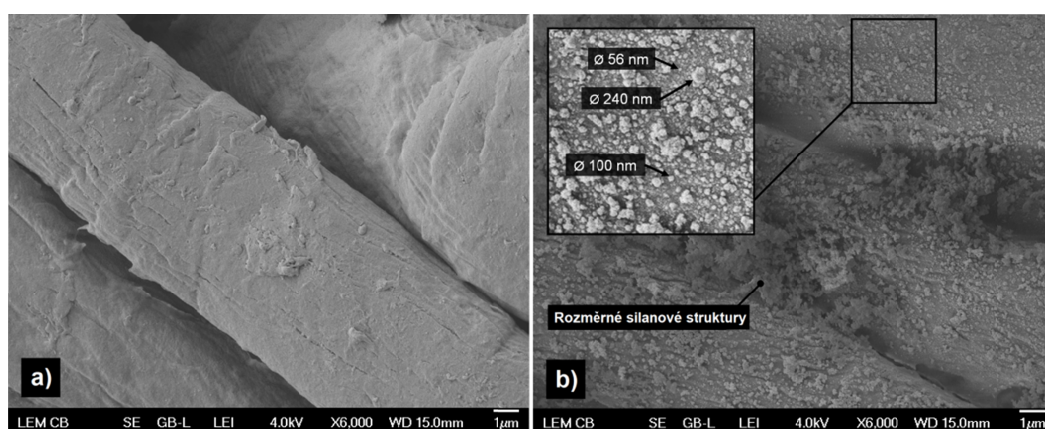


Obrázek 3.3: IR spektrum neošetřené a ošetřené bavlněné textilie (vzorek č. 6).

3.1.3.2 Analýza povrchové topografie

Studium povrchové topografie ošetřených bavlněných textilií bylo provedeno pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. SEM analýza povrchové topografie byla provedena u neošetřené vzorku (pro porovnání) a u hydrofobního vzorku č. 6. Pořízené snímky jsou na obrázku 3.4.

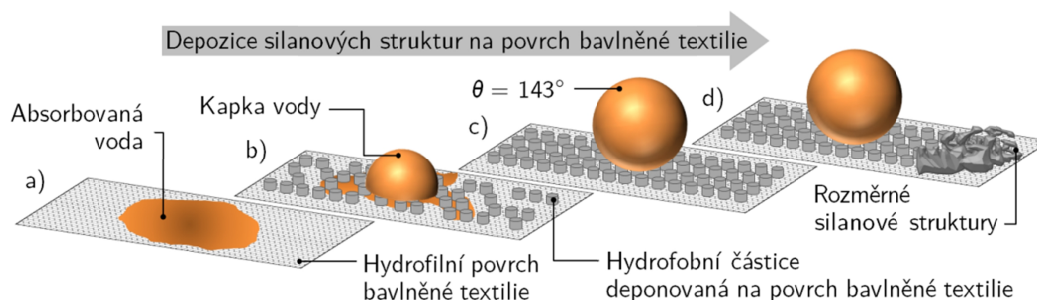
Zatímco vlákna neošetřené bavlněné textilie jsou relativně hladká (obrázek 3.4a), na vlákna ošetřené bavlněné textilie u vzorku č. 6 (obrázek 3.4b) byly během procesu ošetření deponovány hydrofobní silanové částice pokrývající více či méně rovnoměrně hydrofilní povrch vláken. Tyto částice mají rozměr v řádu desítek až stovek nm. Na povrchu ošetřených vláken a v prostorech mezi nimi lze rovněž pozorovat rozměrné struktury, které vyrostly v průběhu ošetření pravděpodobně na místech s vyšší koncentrací par prekursoru a aktivních částic v plazmovém výboji.



Obrázek 3.4: SEM snímky povrchu vlákna neošetřené (a) a ošetřené bavlněné textilie u vzorku č. 6 (b).

Navržený mechanismus pozorované hydrofobizace bavlněné textilie výbojem Gliding Arc během procesu ošetření včetně interakce povrchu s usazenou vodní kapkou je schematicky uveden na obrázku 3.5. Neošetřená bavlněná textilie je silně hydrofilní a usazená vodní kapka se vsakuje okamžitě (obrázek 3.5a). Z infračervené spektrofotometrické analýzy a SEM analýzy povrchu ošetřené bavlněné textilie lze usuzovat, že během procesu ošetření výbojem Gliding Arc ve směsi vzduch/HMDSO dochází k depozici silanových částic na povrch bavlněných vláken. Tyto částice jsou hydrofobní a zapříčiňují snížení hydrofility povrchu. Je-li povrch vlákna pokryt těmito částicemi částečně, dochází k částečnému snížení hydrofility a doba vsakování usazené kapky se prodlužuje (obrázek 3.5b). Povrch bavlněného vlákna rovnoměrně pokrytý silanovými částicemi již vykazuje vysokou hydrofobitu a vsakování vody je zcela zastaveno (obrázek 3.5c). V místech s vyšší koncentrací prekursoru HMDSO a aktivních částic z plazmatu patrně dochází k růstu rozměrných silanových struktur.

Během experimentů s ošetřením bavlněných textilií výbojem Gliding Arc bylo prokázáno, že páry prekursoru HMDSO mohou při interakci s aktivními částicemi plazmatu u substrátu na bázi celulózy vyvolávat změnu povahy chemického složení povrchu, přičemž infračervená spektrofotometrická analýza indikovala přítomnost sloučenin křemíku.



Obrázek 3.5: Schematické vyobrazení navrženého mechanismu hydrofobizace bavlněné textilie výbojem Gliding Arc a interakce povrchu s usazenou vodní kapkou.

Změny na povrchu vláken však nemají charakter funkcionalizace ve smyslu navázání chemických funkčních skupin, nýbrž dochází k depozici silanových částic a rozměrnějších struktur. Pro dosažení funkcionalizace celulóзовého substrátu navázáním silanovými funkčními skupinami, které by bylo možné provést i u práškového substrátu, byly následující experimenty provedeny v nízkotlaké mikrovlnné plazmové aparatuře, která umožňuje širokou variaci procesních parametrů a jejíž návrh, sestavení a optimalizace jsou detailně popsány v následující podkapitole 3.2.

3.2 Nízkotlaká mikrovlnná plazmová aparatura

Před uskutečněním vlastních experimentů za nízkého tlaku bylo potřeba navrhnout, zkonstruovat a optimalizovat laboratorní aparaturu pro plazmovou funkcionalizaci mj. práškové celulózy. Vzhledem k charakteru plánovaných experimentů byla zvolena plazmová aparatura pracující s mikrovlnným plazmovým výbojem.

Koncepce aparatury byla navržena tak, aby akcentovala výzkumné a technické požadavky kladené na řešitele. Velký důraz byl přitom kladen na univerzalitu řešení, která spočívá především na možnosti:

- ošetřit rozmanité druhy substrátů;
- užít širokého spektra procesních parametrů;
- aparaturu jednoduše a rychle upravovat a rozšiřovat po technické stránce.

Aparatura má umožnit ošetřit následující druhy substrátů:

- pevné vzorky relativně velkých rozměrů (objem vakuové komory je 56 litrů, konstrukce přitom umožňuje díky rozměrům dveří využít celý objem komory);
- sypké vzorky, jako například pelety, či granule v případě polymerních materiálů (aparatura je opatřena jednoduchým míchacím zařízením);
- práškové materiály, jako například práškovou celulózu, či syntetické polymery ve formě prášku (aparatura je opatřena míchacím zařízením pro práškové materiály), speciální substráty, včetně substrátů z teplotně citlivých materiálů díky vysoké variabilitě experimentálních podmínek, které zajišťují širokou optimalizaci procesních parametrů.

Široké spektrum procesních parametrů zahrnuje především:

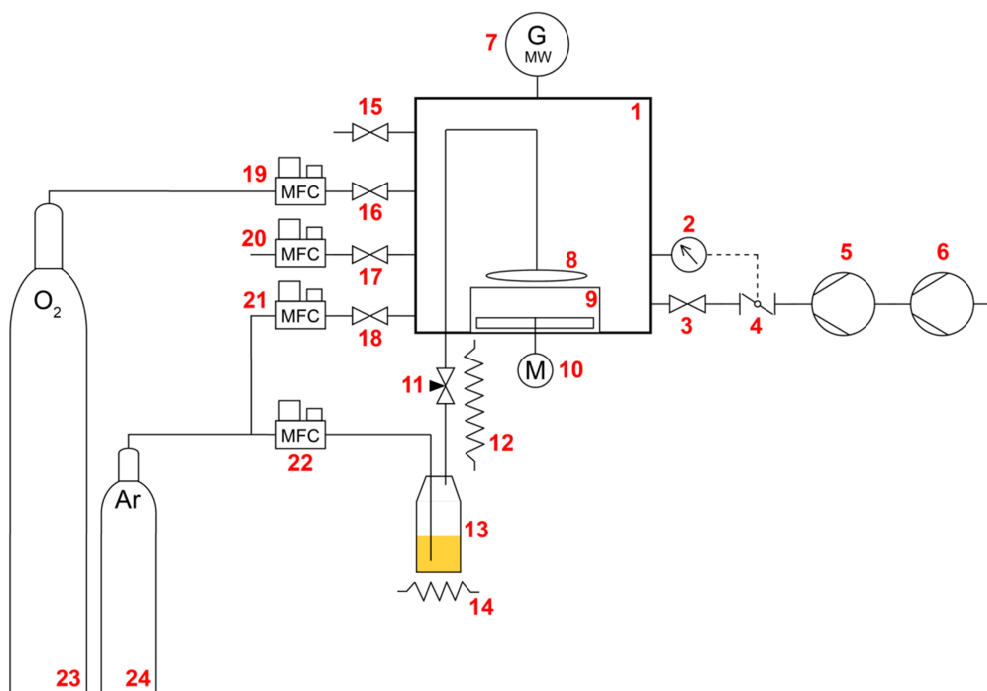
- výkon mikrovlnného zdroje nastavitelný v rozsahu od 85 W do 850 W;
- vzdálenost vzorku od zdroje mikrovlnného záření v rozsahu od 0 cm do 40 cm;
- tlak ve vakuové komoře, který je možné udržovat v rozmezí od 15 Pa (až do maximálního tlaku umožňujícího „zapálení“ mikrovlnného plazmového výboje);
- možnost použít a regulovat průtok prostřednictvím hmotnostních průtokoměrů současně až třem procesním plynům a další zavést do vakuové komory přes jehlový ventil;
- možnost zavést do vakuové komory páry kapalných prekurzorů odpařených ve výparníku ovládaným vlastní řídicí jednotkou;
- možnost použít stejnosměrné předpětí pod substrátem v rozmezí 0 – 400 V díky přítomnosti instalovaného stejnosměrného zdroje, z něhož je elektrická energie přiváděna do prostoru vakuové komory přes vakuovou průchodku.



Obrázek 3.6: Nízkotlaká mikrovlnná plazmová aparatura.

Technická upravitelnost a rozšiřitelnost aparatury spočívá na následujících skutečnostech:

- řídicí jednotka aparatury je založena na programovatelném terminálu;
- programovatelný terminál je možné jednoduše spojit a programovat na počítači prostřednictvím ethernetu;
- k programovatelnému terminálu se připojují vstupně-výstupní moduly, jejich počet je z hlediska myslitelné koncepce plazmové aparatury v podstatě neomezený;
- k dispozici jsou vstupně-výstupní moduly se širokou škálou funkcí a charakteristik;
- pro připojení elektrických zařízení je v řídicí jednotce k dispozici sedm oddělených spínaných elektrických větví s různými jmenovitými proudy, vypínacími charakteristikami a zásuvkami.



- | | | | |
|----|---|----|--|
| 1 | Vakuová komora | 13 | Výparník kapalných prekurzorů |
| 2 | Měřič tlaku | 14 | Topné těleso pro vyhřívání výparníku |
| 3 | Oddělovací ventil mezi vakuovou komorou a čerpacím systémem | 15 | Napouštěcí ventil vakuové komory |
| 4 | Automatický deskový ventil pro řízení tlaku uvnitř vakuové komory | 16 | Uzavírací ventil přívodu kyslíku do vakuové komory |
| 5 | Primární rotační olejová vývěva | 17 | Uzavírací ventil přívodu vzduchu do vakuové komory |
| 6 | Sekundární rotační olejová vývěva | 18 | Uzavírací ventil přívodu nosného plynu do vakuové komory |
| 7 | Budící mikrovlnný generátor | 19 | Hmotnostní průtokoměr (MFC) pro regulaci průtoku kyslíku |
| 8 | Gas ring pro přívod par prekurzoru | 20 | MFC pro regulaci průtoku vzduchu |
| 9 | Míchací zařízení | 21 | MFC pro regulaci průtoku argonu |
| 10 | Motor míchacího zařízení s regulovatelnými otáčkami | 22 | MFC pro regulaci průtoku argonu do výparníku |
| 11 | Jehlový ventil pro regulaci průtoku par prekurzoru do vakuové komory | 23 | Tlaková láhev s kyslíkem |
| 12 | Topné těleso pro vyhřívání potrubí mezi výparníkem a vakuovou komorou | 24 | Tlaková láhev s argonem |

Obrázek 3.7: Schématické znázornění uspořádání nízkotlaké mikrovlnné plazmové aparatury.

Konfigurace plazmového reaktoru je typu „dutinového mikrovlnného plazmového reaktoru“, kde vlnovod není umístěn uvnitř vakuové komory a mikrovlnný výkon je do recipientu zaveden skrze průzor. Schématické znázornění uspořádání celé aparatury je vyobrazeno na obrázku 3.7.

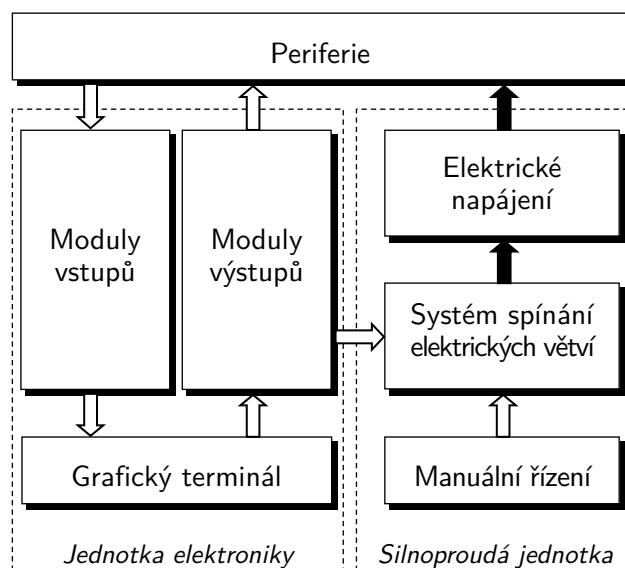
Vedle důrazu na univerzalitu se v koncepci aparatury odrazil rovněž požadavek na maximální funkčnost zařízení i při nenadálé poruše softwaru nebo hardwaru programovatelného terminálu. Proto je spínání jednotlivých elektrických větví zajištěno paralelně z programovatelného terminálu a manuálně prostřednictvím otočných přepínačů.

3.2.1 Řídicí systém

Řídicí systém aparatury je koncepčně rozdělen na dvě fyzicky oddělené vzájemně spolupracující jednotky. Koncepce řídicího systému plazmové aparatury je naznačena na obrázku 3.8.

První je jednotka elektroniky obsahující programovatelný grafický dotykový terminál. Vyjma terminálu obsahuje tato jednotka vstupně-výstupní moduly zajišťující vstup analogových (případně digitálních) hodnot do řídicího systému a výstup těchto hodnot do jednotlivých součástí aparatury.

Silnoproudá jednotka představuje vlastně rozvaděč elektrického proudu s lokálně i vzdáleně spínanými elektrickými větvemi. Tři z těchto větví jsou třífázové a umožňují připojení třífázově napájených přístrojů, kterými mohou být vývěvy či motory. Další čtyři větve jsou jednofázové a umožňují připojení libovolných jednofázových zařízení, např. obslužných jednotek, ventilů či mikrovlnného zdroje.



Obrázek 3.8: Blokové schéma řídicího systému plazmové aparatury (bílé šipky značí datové sběrnice, černé šipky značí elektrické napájení).

Jednotka elektroniky obsahuje zejména programovatelný dotykový grafický terminál od firmy Amit spol. s.r.o. (Česká republika), který je hlavním ovládacím prvkem řídicího systému. Prostřednictvím tohoto zařízení jsou monitorovány a ovládány hlavní funkce plazmové aparatury:

- spínání jednotlivých elektrických větví v silnoproudé jednotce – spouštění a zastavení vývěvy a mikrovlnného zdroje, otevření a zavření ventilu mezi vakuovou komorou a systémem čerpání plynů, zapnutí a vypnutí obslužných jednotek pro ovládání regulačního ventilu čerpání vývěv, regulaci otáček motoru míchacího zařízení či řídicí jednotky výparníku;
- odečítání tlaku uvnitř vakuové komory,
- odečítání a regulace průtoku pracovních plynů přes hmotnostní průtokoměry,
- nastavení řídicího systému podle druhu použitých pracovních plynů pro korekci měřeného tlaku a odečítaných a nastavovaných průtoků pracovního plynu,
- zajištění bezpečnosti provozu aparatury prostřednictvím čidel a senzorů.

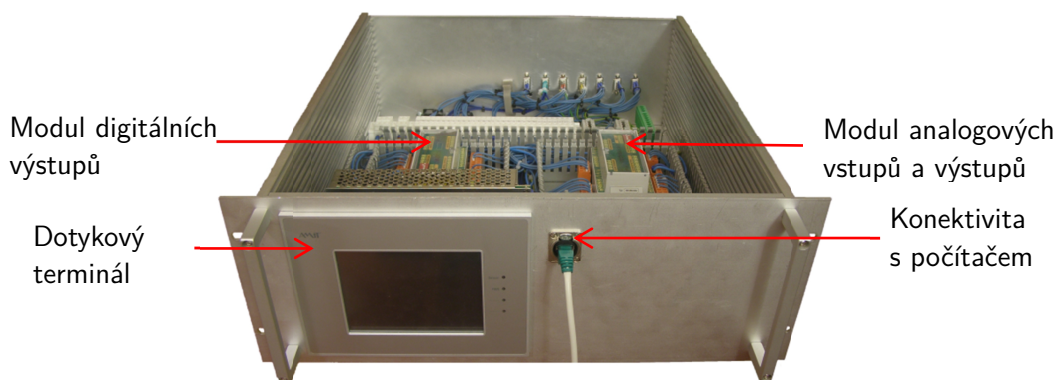
Hlavní funkce aparatury jsou centralizovány a je možné v budoucnu zařadit do řídicího systému i zcela automatizované procesy, jejichž

konkrétní parametry bude možné nastavit předem. Vlastní proces (zapnutí a vypnutí jednotlivých součástí aparatury, dosažení požadovaného tlaku uvnitř vakuové komory při nastaveném požadovaném průtoku pracovních plynů, spuštění mikrovlnného zdroje na požadovanou dobu a napuštění vakuové komory na atmosférický tlak) by mohl probíhat zcela automaticky bez zásahu obsluhy.

Počet vstupů a výstupů použitých modulů převyšuje původní požadavky na plazmovou aparaturu, je proto možné připojit další zařízení a prostřednictvím softwaru je ovládat. Kromě toho je také možné připojit další vstupně-výstupní moduly, jejichž počet je v podstatě neomezený, a tím rozšířit podle potřeby možnosti řídicího systému.

Vyzáření mikrovln mimo prostor vakuové komory představuje potenciální zdravotní riziko pro obsluhu aparatury, a proto je neméně důležitou funkcí softwaru také sledování stavu bezpečnostního senzoru zavřených dveří vakuové komory. Bezpečnost obsluhy je rovněž zajištěna přítomností bezpečnostního modulu spřaženého se hřibovým nouzovým tlačítkem STOP.

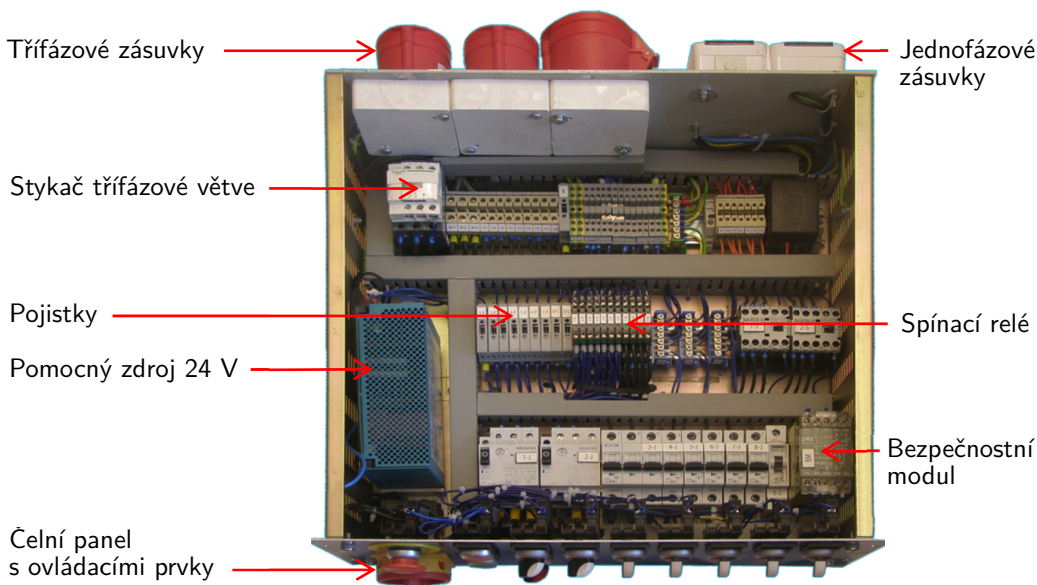
Hlavní funkcí silnoproudé jednotky je rozdělení elektrické energie mezi jednotlivé elektrické větve. Tato jednotka tak vlastně představuje elektrický rozvaděč, jehož elektrické větve jsou spínány pomocí relé a stykačů.



Obrázek 3.9: Jednotka elektroniky řídicího systému plazmové aparatury.

Silnoproudá jednotka rozděluje vstupní elektrickou energii do tří třífázových a čtyř jednofázových elektrických větví. Navíc silnoproudá jednotka poskytuje tak tzv. servisní zásuvku, která dodává elektrický proud nepřetržitě. Třífázové větve opatřené dvěma různými používanými

třífázovými zásuvkami umožňují připojení třífázových spotřebičů – vývěvy, motorů apod. Jednofázové větve umožňují připojení jednofázových spotřebičů, jako jsou pomocné obslužné jednotky, ventily, či mikrovlnný zdroj s budící hlavou.



Obrázek 3.10: Silnoproudá jednotka řídicího systému plazmové aparatury.

3.2.2 Systém zavádění pracovních plynů

Pracovní plyny jsou přiváděny do vakuové komory přes hmotnostní průtokoměry, které umožňují sledování a regulaci průtoků pracovních plynů zavedených do vakuové komory. Sestavená aparatura obsahuje čtyři nezávislé hmotnostní průtokoměry pro řízené zavedení až tří nezávislých procesních plynů.

Zvolený procesní plyn (nebo jejich směs), představuje jeden z hlavních parametrů procesu. Pracovním plynem se v nejjednodušším případě může rozumět vzduch, který je možno přivádět přes hmotnostní průtokoměry přímo do vakuové komory z okolního prostředí. Mnoho dalších plynů, jako je argon, kyslík nebo dusík je nutno přivádět z tlakových nádob. Zvláštním případem jsou páry kapalných prekurzorů odpařené ve výparníku, které jsou přiváděny samostatně přímo do vakuové komory.

Mezi hmotnostními průtokoměry a prostorem vakuové komory jsou

zařazeny pomocné ventily. Ty mají v systému zavedení pracovních plynů dvě hlavní úlohy. První úlohou je přerušení dodávky pracovního plynu do vakuové komory v době přerušení procesu, kterým může být například napouštění vakuové komory na atmosférický tlak a výměna vzorků mezi sérií jednotlivých experimentů. Druhá úloha těchto ventilů nastává v případě netěsnosti některého z hmotnostních průtokoměrů. Pomocí těchto ventilů je možné tento přívod zcela uzavřít a pokračovat v provozu aparatury bez nežádoucího navýšení tlaku ve vakuové komoře.

3.2.3 Systém čerpání plynů

Čerpání plynu z vakuové komory pro dosažení požadovaného stupně vakua je zajišťováno systémem čerpání plynů, který je schematicky vyobrazen na obrázku 3.11. Čerpací systém obsahuje oddělovací ventil, automaticky regulovaný deskový ventil VAT Adaptive Pressure Controller PM-3, dvojici rotačních olejových vývěv a separátor olejových par.

Oddělovací ventil (2) mezi vakuovou komorou (1) a dalšími stupni čerpacího systému umožňuje oddělit vakuovou komoru od čerpacího systému, aniž by bylo nezbytné přerušit běh vývěv například při výměně vzorku mezi jednotlivými procesy.

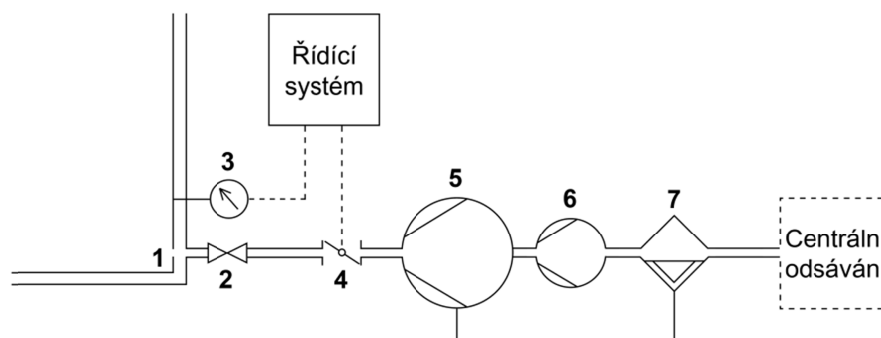
Aby bylo možné účinně regulovat čerpací rychlost soustavy vývěv a tím i tlak uvnitř vakuové komory, je mezi vývěvou a vakuovou komorou zařazen elektronický automaticky regulovaný deskový ventil značky VAT (4). Ten umožňuje velmi jemné manuální nastavení polohy deskového ventilu v krocích 0 – 1000 i automatické nastavování polohy ventilu v závislosti na nastaveném požadovaném tlaku, který je měřen pomocí vakuometru (3).

Teoreticky je možné řídit tlak uvnitř vakuové komory jen prostřednictvím regulace toků pracovních plynů do vakuové komory. Regulovatelný deskový ventil VAT však dává obsluze více možností regulace tlaku a v případě vzorků ve formě prášku umožňuje citlivě řídit čerpací rychlost vývěvy a zamezit tak „rozfoukání“ vzorku.

Použité rotační olejové vývěvy jsou zapojeny do série pro snížení mezního tlaku. První stupeň sériového zapojení představuje vývěva Lavat RV 100/1 (5) s vysokou čerpací rychlostí a vyšším mezním tlakem, zatímco druhý stupeň představuje vývěva s nižší čerpací rychlostí a nižším mezním tlakem od firmy Adixen 2015SD (6). Čerpací rychlost soustavy je totožná s čerpací rychlostí vývěvy Lavat, zatímco mezní tlak soustavy je dán mezním tlakem vývěvy Adixen.

Mezní tlak použité vývěvy je přibližně 15 Pa, přičemž doba potřebná na

dosažení pracovního tlaku je méně než tři minuty. Vzhledem ke skutečnosti, že obvyklý tlak pro experimenty v nízkotlakém mikrovlnném výboji je okolo 100 Pa, poskytují použité rotační olejové vývěvy dostatečnou čerpací charakteristiku.



Obrázek 3.11: Systém čerpání plynů nízkotlaké mikrovlnné plazmové aparatury.

Vzhledem k sériovému zapojení vývěv dochází ke zvýšenému odvodu olejových par, které jsou zachytávány v separátoru olejových par (7) umístěném mezi soustavou vývěv a centrálním odsáváním. Odloučené olejové páry v separátoru kondenzují a zpětnovazební smyčkou jsou opět přivedeny zpět.

3.2.4 Zařízení pro optimalizaci aparatury pro ošetření celulózy

Nízkotlaká mikrovlnná plazmová aparatura byla dále optimalizována za účelem ošetření práškové celulózy. Optimalizace aparatury spočívala zejména v instalaci přídatných zařízení. Mezi instalovaná zařízení patřil výparník kapalných prekurzorů s vlastní řídicí jednotkou a vyhříváním přívodního potrubí, zařízení „gas ring“ pro přivedení par prekurzoru k substrátu a míchací zařízení s regulátorem otáček.

3.2.4.1 Výparník kapalných prekurzorů

Výparník kapalných prekurzorů sloužil k převedení prekurzorů v kapalném stavu do plynného stavu, přičemž páry jsou dále transportovány do prostoru vakuové komory, kde se mohou účastnit plazmochemických reakcí. Výparník je opatřen vlastní řídicí jednotkou, která odečítá teplotu kapaliny a zpětnovazebně řídí ohřev prekurzoru na nastavenou teplotu. Teplota se nastavuje na takovou hodnotu, aby tenze par prekurzoru byla dostatečná pro úspěšné provedení plazmochemického procesu.

Celé zařízení se skládá z vlastní nádoby výparníku, řídicí jednotky na bázi PID regulátoru, jehlového ventilu na přívodu inertního plynu, rozebíratelného potrubí, jehlového ventilu pro regulaci průtoku par prekurzoru, topných těles a pásů pro vyhřívání vlastního výparníku a přívodního potrubí a dvojice teploměrů.



Obrázek 3.12: Výparník kapalných prekurzorů instalovaný k nízkotlaké mikrovlnné plazmové aparatuře.

Skrze odnímatelné víčko je do spodní části nádoby výparníku přiveden nosný plyn sloužící k „probublávání“ kapalného prekurzoru. Nosným plynem se rozumí plyn procházející skrze výparník kapalných prekurzorů, unášející páry odpařeného prekurzoru a vstupující do vakuové komory. Aby bylo možné uzavřít přívod nosného plynu, je na jeho přívodu umístěn jehlový ventil.

Potrubí mezi vlastní nádobkou výparníku a vakuovou komorou je rozděleno na dvě oddělitelné části. Obě části jsou vyhřívány prostřednictvím topných pásů na žádanou teplotu, která se obvykle

nastavuje o 5 °C vyšší než teplota ve výparníku kvůli zamezení kondenzace par prekurzoru. Pomocí dvojice teploměrů je sledována a regulována teplota obou částí potrubí.

Relativní koncentrace prekurzoru ve vakuové komoře je dána počtem částic uvolněných z povrchu prekurzoru za jednotku času. Počet uvolněných molekul v závislosti na teplotě odpařované látky za jednotku času je [130]:

$$N = 26,4 \cdot 10^{21} S \frac{Ae^{\frac{B}{T}}}{\sqrt{MT}},$$

kde S je odpařovaná plocha, A a B jsou konstanty, T je teplota a M je molekulová hmotnost vypařované látky. Vzhledem ke tvaru nádoby výparníku je odpařovaná plocha během procesu konstantní stejně jako teplota prekurzoru, která je s přesností na jednu desetinu °C udržována na stálé teplotě pomocí regulátoru. Odpar prekurzoru lze tak považovat za konstantní a relativní koncentrace prekurzoru ve vakuové komoře je dána polohou jehlového ventilu pro přívod par prekurzoru.

Kalibrace jehlového ventilu byla provedena měřením natékavosti do vakuové komory, pro kterou v jednotkách sccm platí vztah [131]:

$$y = \frac{79,5(p - p_0)V}{133,3t},$$

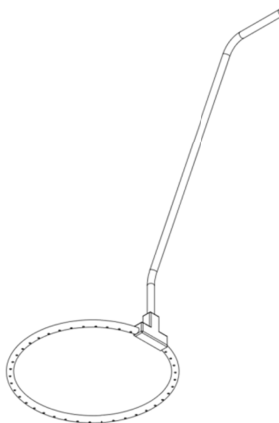
kde p_0 je počáteční tlak, p je tlak naměřený po uplynutí zvoleného časového intervalu t a V je objem vakuové komory. Hodnota natékavosti byla měřena při otevřeném jehlovém ventilu pro přívod par prekurzoru v různých polohách, od které byla odečtena hodnota natékavosti naměřená při uzavřeném jehlovém ventilu. Přesnost této kalibrační metody byla však limitována omezenou pohyblivostí molekul prekurzoru v prostoru vakuové komory. Hodnoty průtoku par HMDSO (bez nosného plynu) při různých polohách jehlového ventilu jsou uvedeny v tabulce 3.2.

Poloha ventilu	Průtok par HMDSO
Poloha 1	1 sccm
Poloha 2	3 sccm
Poloha 3	5 sccm

Tabulka 3.2: Polohy jehlového ventilu pro regulaci průtoku par prekurzoru a odpovídající průtoky par HMDSO.

3.2.4.2 Gas ring

Pro rovnoměrné přivedení par prekurzoru do prostoru míchacího zařízení bylo zkonstruováno vnitřní potrubí v odborné literatuře označované také jako „gas ring“. Gas ring má tvar trubice, která se v blízkosti substrátu rozděluje na dvě větve a kopíruje kruhový tvar míchacího zařízení s pravidelně rozmístěnými otvory se zvětšujícím se průměrem s rostoucí vzdáleností od trubice společného přívodu. Gas ring zajišťuje, že se páry prekurzoru dostanou do kontaktu s ošetřovaným substrátem dříve, než opustí prostor vakuové komory. Navržený, zkonstruovaný a použitý gas ring je na obrázku 3.13.



Obrázek 3.13: Zařízení gas ring.

3.2.4.3 Míchací zařízení

Míchací zařízení bylo navrženo, zkonstruováno a nainstalováno do aparatury, aby bylo možné rovnoměrně ošetřit práškovou celulózu a další substráty podobného typu. Zařízení se skládá z nádoby z nekorodující oceli, lopatek, vakuové průchodky, stejnosměrného motoru a regulátoru otáček. Regulátor otáček slouží k nastavení požadovaných otáček lopatek míchacího zařízení. Regulace výkonu motoru, který pohání hřídel a lopatky míchacího zařízení je realizována prostřednictvím pulzně-šířkové modulace. Regulátor rovněž obsahuje zdroj, který napájí motor.



Obrázek 3.14: Míchací zařízení instalované do nízkotlaké aparatury.

3.3 Kompozity polypropylen/celulóza

3.3.1 Plazmové ošetření celulózy za účelem navázání silanových skupin

3.3.1.1 Optimalizace procesních parametrů

3.3.1.1.1 Depozice na skleněný substrát

Pro předběžné experimenty byla jako substrát zvolena podložní laboratorní skla. Cílem těchto experimentů bylo ověřit:

- zda jsou v prostoru vakuové komory přítomny páry odpařeného kapalného prekurzoru HMDSO;
- zda dochází k reakci par prekurzoru v prostoru vakuové komory za vzniku tenké vrstvy na substrátu;
- jakým způsobem difundují páry prekurzoru v prostoru vakuové komory a zda jejich koncentrace v objemu rovnoměrná, či nikoliv;
- jak závisí vznik, rovnoměrnost, tvar a struktura vzniklých vrstev na zvolených procesních parametrech.

Přítomnost deponované vrstvy, její tvar a struktura poskytly během vizuálního a mikroskopického vyhodnocení potřebné kvalitativní informace o přítomnosti par prekurzoru, jejich difúzi a koncentraci v prostoru vakuové komory.

Podložní laboratorní skla byla rovnoměrně rozmístěna do prostoru pod

vývody gas ringu. Svislá vzdálenost mezi substrátem a místem vstupu par prekurzoru do volného prostoru vakuové komory byla nastavena tak, aby odpovídala předpokládané vzdálenosti, ve které bude následně umístěna ošetřovaná celulóza.

Na základě odborné literatury byly zvoleny tyto procesní parametry:

- tlak ve vakuové komoře 100 Pa;
- procesní plyn o průtoku 100 sccm;
- průtok nosného plynu 10 sccm;
- výkon budicího mikrovlnného zdroje 500 W;
- doba ošetření 15 minut.

Výše uvedené procesní parametry byly společné pro všechny připravené vzorky. Variovány byly následující procesní parametry:

- typ procesního plynu;
- typ nosného plynu;
- průtok par prekurzoru HMDSO;
- teplota prekurzoru HMDSO.

Vzorek č.	Průtok HMDSO [sccm]	Teplota prekurzoru [°C]	Procesní /nosný plyn	Popis vrstvy	θ_w [°]
Z.S.	-	-	-	-	34
1	1	55	O ₂ /-	žádná vrstva	-
2	3	55	O ₂ /-	vrstva u vývodů	-
3	5	27	O ₂ /-	žádná vrstva	-
4	5	55	argon/-	žádná vrstva	-
5	5	55	vzduch/-	souvislá vrstva	89
6	5	55	vzduch/O ₂	souvislá vrstva	97
7	5	55	vzduch/Ar	souvislá vrstva	140
8	5	55	O ₂ /-	souvislá vrstva	85
9	5	55	O ₂ /O ₂	souvislá vrstva	90
10	5	55	O ₂ /Ar	souvislá vrstva	98

Tabulka 3.3: Přehled procesních parametrů a vlastnosti deponovaných vrstev.

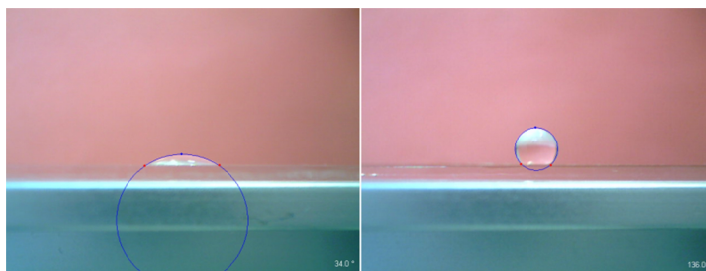
U vzorků č. 1 - 3 byl použit kyslík jako procesní plyn, zatímco nosný plyn nebyl aplikován. Pouze u vzorku č. 2, který byl připraven při průtoku par prekurzoru 3 sccm a teplotě prekurzoru 55 °C, bylo možné pozorovat bíle zbarvenou vrstvu kopírující tvar vývodů gas ringu. Vrstvu je možné vidět na obrázku 3.15. U vzorků č. 1 a 3 nebylo možné vizuálně ani mikroskopicky pozorovat deponovanou vrstvu. U vzorku č. 1 byla absence deponované vrstvy patrně způsobena příliš nízkým průtokem par prekurzoru HMDSO do vakuové komory, který činil 1 sccm. U vzorku č. 3 nedošlo k depozici vrstvy patrně z důvodu příliš nízké teploty prekurzoru (27 °C), při které má HMDSO nízkou tenzi par. Další vzorky byly připraveny při teplotě prekurzoru 55 °C a při průtoku par HMDSO 5 sccm.



Obrázek 3.15: Vrstva deponovaná u vzorku č. 2.

Rovněž u vzorku č. 4 nebylo možné pozorovat deponovanou vrstvu. K depozici vrstvy na substrát nedošlo v tomto případě patrně z důvodu použití inertního procesního plynu, kterým byl argon.

Vzorky č. 5 - 7 byly připraveny ve vzduchovém plazmatu, variován byl typ použitého nosného plynu. Ve všech případech bylo možné pozorovat souvislou do běla zbarvenou vrstvu, která nebyla soustředěna pouze v okolí vývodů gas ringu. Smáčivost nanesených vrstev se lišila podle použitého nosného plynu. V případě absence nosného plynu činil kontaktní úhel 89°, při použití kyslíku jako nosného plynu činil kontaktní úhel 97° a při použití argonu jako nosného plynu činil kontaktní úhel 140°. Porovnání kontaktního úhlu pro neošetřený substrát a vzorek č. 7 je možné vidět na obrázku 3.16.



Obrázek 3.16: Snímek usazené kapky vody na povrchu neošetřeného substrátu (vlevo) a na vrstvě deponované u vzorku č. 7 (vpravo).

Obdobným způsobem jako u vzorků č. 5 - 7 byl variován použitý nosný plyn i vzorků č. 8 - 10, u nichž byl použit kyslík jako procesní plyn. I u těchto vzorků byla pozorována souvislá vrstva, jako v případě vzorků č. 5 - 7. Nejvyššího kontaktního úhlu (98°) bylo dosaženo i v tomto případě pro argon, jakožto nosný plyn. Kontaktní úhel v případě použití kyslíku činil 90° . Nejnižší hodnota kontaktního úhlu (85°) byla naměřena pro vzorek připravený bez použití nosného plynu.

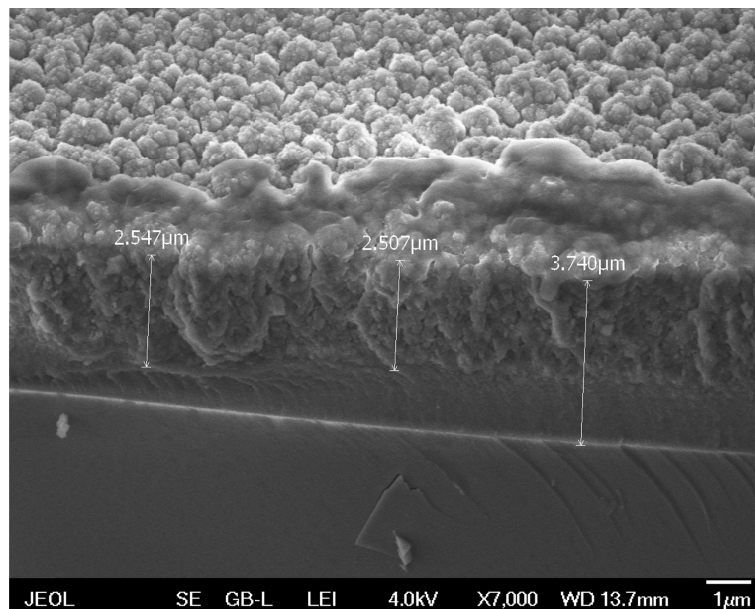
Z vyhodnocení připravených vzorků plynou následující závěry:

- Při průtoku par prekurzoru 1 sccm nedochází k depozici vrstvy.
- Při průtoku par prekurzoru 3 sccm a 5 sccm k depozici při určité kombinaci procesních parametrů dochází.
- Teplota prekurzoru 27°C je příliš nízká, aby došlo k depozici vrstvy.
- Při použití teploty prekurzoru 55°C k depozici při vhodné zvolené kombinaci procesních parametrů dochází.
- Při použití argonu, jakožto procesního plynu nedochází k depozici vrstvy na substrát.
- Při použití kyslíku a vzduchu k depozici při vhodné zvolené kombinaci procesních parametrů dochází.
- K nejvyššímu poklesu smáčivosti dochází při použití argonu jako nosného plynu.

3.3.1.1.1 Vlastnosti a charakterizace deponovaných vrstev

Deponované vrstvy u vzorku č. 7 byly podrobeny SEM analýze. Snímek deponované vrstvy u vzorku č. 3 je možné vidět na obrázku 3.17, kde je možné vidět strukturu a tloušťku deponované vrstvy. Tloušťka vrstvy činila přibližně $2,5\ \mu\text{m}$. Vzhledem k tomu, že doba ošetření činila 15 minut, byla

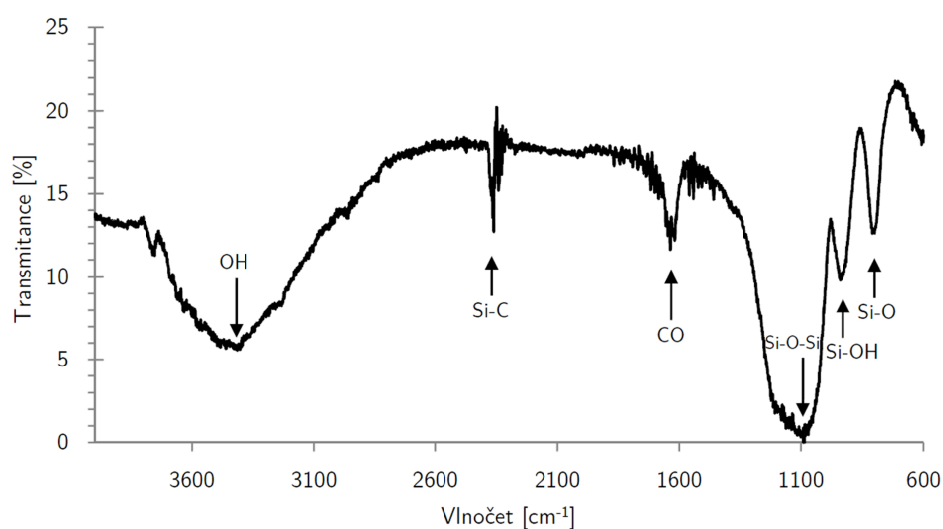
tato vrstva deponována s přibližnou depoziční rychlostí 10 $\mu\text{m}/\text{hod}$.



Obrázek 3.17: SEM snímek vrstvy deponované u vzorku č. 7.

Následně bylo analyzováno chemické složení deponovaných vrstev pomocí infračervené spektrofotometrie. K analýze byla použita metoda KBr, přičemž deponovaná vrstva byla odstraněna ze substrátu a homogenizována s bromidem draselným za vzniku transparentních tablet. Cílem této analýzy bylo zejména potvrzení přítomnosti křemíku v deponované vrstvě. Získané IR spektrum je zobrazeno na obrázku 3.18. Identifikace jednotlivých píků podle [128] je přehledně uvedena v tabulce 3.4.

Charakteristické pásy leží zejména na vlnočtech 1083, 939 a 800 cm^{-1} . Pozice a tvar píku na 1083 cm^{-1} vazby Si-O naznačuje stechiometrickou strukturu oxidu křemičitého. Dalším výrazným pásem u oxidu křemičitého je pík na vlnočtu 460 cm^{-1} , který však není na obrázku vyobrazen, jelikož rozsah použitého spektrofotometru je pouze od 4000 do 600 cm^{-1} . Píky v oblasti mezi vlnočty 1600 a 2300 cm^{-1} korespondují pravděpodobně s vibracemi uhlíkových nečistot ve vzorku. Deponovaná vrstva patrně obsahuje křemík, přičemž se může jednat o jednu z forem oxidu křemičitého [128].



Obrázek 3.18: IR spektrum deponované vrstvy (vzorek č. 7) s pravděpodobnou identifikací píků dle [128].

Vlnčet píku [cm ⁻¹]	Vazba
3430	OH
2357	Si-C
1630	CO
1083	Si-O-Si
939	Si-OH
800	Si-O

Tabulka 3.4: Přiřazení jednotlivých píků k chemickým vazbám [128].

3.3.1.1.2 Ošetření tabletové celulózy

První experimenty s ošetřením celulózy byly provedeny na celulóze tabletové tlakem 400 kPa pomocí jednoduchého mechanického tabletovacího zařízení. Cílem těchto experimentů bylo ověřit, zda dochází ke změně vlastností celulózy (zejména smáčivosti) a následně optimalizovat procesní parametry pro objemové ošetření celulózy. K tabletování bylo u prvotních experimentů s celulózou přikročeno, aby:

- byl snížen ošetřovaný objem celulózy a tím i potřebná doba ošetření;
- byla snížena technická náročnost procesu oproti objemovému ošetření.

Na obrázku 3.19 je možné vidět celulózu stlačenou do formy tablety před procesem ošetření.



Obrázek 3.19: Celulóza stlačená do formy tablety v přípravku tabletovacího zařízení.

I v tomto případě zahrnovala konfigurace nízkotlaké mikrovlnné plazmové aparatury zařízení gas ring. Svislá vzdálenost mezi substrátem a místem vstupu par prekurzoru do volného prostoru vakuové komory byla nastavena tak, aby odpovídala předpokládané vzdálenosti, ve které bude následně umístěna ošetřovaná celulóza při objemovém ošetření.

Na základě předběžných experimentů s depozicí vrstev a vyhodnocení jejich smáčivosti byly pro experimenty s tabletovanou celulózą přednostně zvoleny tyto procesní parametry:

- tlak ve vakuové komoře 100 Pa;
- procesní plyn vzduch o průtoku 100 sccm;
- teplota prekurzoru HMDSO 55 °C;
- průtok par prekurzoru HMDSO 5 sccm;
- nosný plyn argon o průtoku 10 sccm.

Měření kontaktního úhlu vody (θ_w) bylo provedeno ve stanovených časových intervalech (t) od okamžiku usazení kapky na povrch substrátu ze získaných fotografických snímků. Vzhledem k velkému rozptylu hodnot doby vsakování pro různé vzorky byly intervaly snímání voleny logaritmicky (konkrétně 0,01 s; 0,1 s; 1 s; 10 s; 100 s; 1000 s). Rovněž byla sledována doba vsakování (t_a), která byla zapotřebí, aby se kapka plně vsákla.

3.3.1.1.2.1 Závislost smáčivosti na době ošetření

V rámci prvního experimentu byla variována doba ošetření (t_t). Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3.5.

Vzorek č.	t_t [min]	θ_w [°]				t_a [s]
		0,01 s	0,1s	1 s	10 s	
Z.S.	-	~93	-	-	-	0,08
13	5	128	121	102	-	6
14	15	137	137	137	136	962
15	30	140	140	138	138	2100
16	45	136	136	135	135	721

Tabulka 3.5: Závislost smáčivosti na době ošetření

(procesní plyn: vzduch, $P_{MW} = 500$ W, 5 sccm HMDSO).

Již po pětiminutovém ošetření u vzorku č. 13 bylo možné pozorovat pokles smáčivosti doprovázený nárůstem kontaktního úhlu (128° v $t = 0,01$ s) a doby vsakování (6 s). Velmi výrazný nárůst doby vsakování a další nárůst kontaktního úhlu v prvním měřeném časovém intervalu bylo možné pozorovat u vzorku č. 14 ošetřeném po dobu 15 minut. V tomto případě činil kontaktní úhel 137° a doba vsakování se prodloužila na 962 s. Nejvyšší hydrofobitu vykazoval vzorek č. 15 ošetřený po dobu 30 minut. Kontaktní úhel v prvním měřeném časovém intervalu vzrostl na 140° a doba vsakování se prodloužila na 2100 s. U vzorku č. 16 ošetřeném po dobu 45 minut je již možné sledovat pokles kontaktního úhlu a doby vsakování oproti vzorku ošetřeném po dobu 30 minut. Kontaktní úhel v prvním časovém intervalu konkrétně činil 136° a doba vsakování poklesla na 721 s.

Z naměřených hodnot vyplývá, že se míra hydrofobizace nejprve se zvyšující se dobou ošetření zvyšuje. Nejvyšší dobu vsakování kapky i nejvyšší kontaktní úhel v prvním časovém intervalu pak vykazuje vzorek ošetřený po dobu 30 minut. Při dalším prodloužení doby ošetření dochází k opětovnému poklesu doby vsakování i kontaktního úhlu. To může být způsobeno například degradačními procesy na povrchu ošetřené celulózy nebo změnou chemické povahy povrchu při delším působení plazmatu.

3.3.1.1.2.2 Závislost smáčivosti na průtoku par prekurzoru

V rámci tohoto experimentu byla doba ošetření na základě předchozích experimentů stanovena na 30 minut, přičemž ostatní procesní parametry zůstaly zachovány.

V tabulce 3.6 je uvedena změna kontaktního úhlu vody v závislosti na době od usazení kapky a doba vsakování do povrchu tablety pro různé průtoky par prekurzoru.

Vzorek č.	Průtok HMDSO [sccm]	θ_w [°]						t_a [s]
		0,01 s	0,1s	1 s	10 s	100 s	1000s	
Z.S.	-	~93	-	-	-	-	-	0,08
17	1	~93	-	-	-	-	-	0,08
18	3	138	138	138	116	-	-	44
19	5	140	140	138	138	137	92	2100

Tabulka 3.6: Závislost smáčivosti na průtoku par prekurzoru

(procesní plyn: vzduch, $P_{MW} = 500$ W, $t_t = 30$ min).

Smáčivost připravených vzorků v rámci tohoto experimentu se velmi lišila. Zatímco vzorek č. 17 připravený při průtoku par prekurzoru 1 sccm byl silně hydrofilní, smáčivost u vzorků č. 18 a zejména č. 19 značně poklesla. U vzorku č. 17 nedošlo oproti neošetřenému vzorku k pozorovatelné změně smáčivosti a naměřené hodnoty jsou totožné. U vzorku č. 18 ošetřeném při průtoku par prekurzoru 3 sccm došlo k výraznému nárůstu kontaktního úhlu, který v prvním měřeném časovém intervalu činil 138°. Doba vsakování se rovněž značně prodloužila na hodnotu 44 s. Zřetelně nejvyšší pokles smáčivosti byl pozorován při průtoku par prekurzoru 5 sccm u vzorku č. 19, který je totožný se vzorkem č. 15. Jak bylo uvedeno výše, kontaktní úhel v prvním měřeném časovém intervalu činil 140° a doba vsakování se prodloužila na 2100 s.

Z tabulky 3.6 plyne, že průtok par prekurzoru 1 sccm není dostatečný, aby došlo k pozorovatelné změně smáčivosti. Nejvyššího hydrofobizačního účinku bylo dosaženo pro průtok par prekurzoru 5 sccm.

3.3.1.1.2.3 Závislost smáčivosti na výkonu budícího mikrovlnného zdroje

V rámci tohoto experimentu byla na základě předchozích experimentů ponechána doba ošetření 30 minut a průtok par prekursoru 5 sccm, přičemž ostatní procesní parametry zůstaly zachovány. Variován byl výkon budícího mikrovlnného zdroje (P_{MW}).

V tabulce 3.7 je uvedena změna kontaktního úhlu vody v závislosti na době od usazení kapky a doba vsakování do povrchu tablety pro různé výkony budícího mikrovlnného zdroje.

Vzorek č.	P_{MW} [W]	θ_w [°]						t_a [s]
		0,01 s	0,1s	1 s	10 s	100 s	1000 s	
Z.S.	-	~93	-	-	-	-	-	0,08
20	100	140	140	140	137	103	24	1340
21	300	142	141	139	134	132	19	1340
22	400	148	146	142	140	130	24	1520
23	500	140	140	138	138	137	92	2100

Tabulka 3.7: Závislost smáčivosti na výkonu budícího mikrovlnného zdroje (procesní plyn: vzduch, 5 sccm HMDSO, $t_t = 30$ min.).

Pro vzorky č. 20 – 23 platí, že došlo k výraznému nárůstu kontaktního úhlu i doby vsakování. U vzorků č. 20 a 21, které byly připraveny při nastaveném výkonu budícího zdroje 100 W a 300 W, byla naměřena stejná doba vsakování, která činila 1340 s, zatímco kontaktní úhel v prvním časovém intervalu narostl oproti neošetřenému vzorku na hodnotu 140°, resp. 142°. U vzorku č. 22, který byl připraven při výkonu budícího zdroje 400 W, byla pozorována vyšší doba vsakování ve srovnání se vzorky č. 20 a 21, a sice 1520 s. Kontaktní úhel v prvním časovém intervalu měl hodnotu 148°. Vzorek č. 23 připravený při výkonu budícího zdroje 500 W svými procesními parametry i naměřenými hodnotami odpovídá vzorku č. 19. U něho byla naměřena nejvyšší doba vsakování 2100 s a kontaktní úhel v prvním časovém intervalu byl 140°.

Z tabulky 3.7 je patrné, že nejvyššího hydrofobizačního účinku bylo dosaženo při použití výkonu budícího mikrovlnného zdroje 400 W a 500 W, zatímco ošetření při výkonu 300 W nepřináší oproti výkonu 100 W výraznější pokles smáčivosti.

3.3.1.1.2.4 Závislost smáčivosti na použitém procesním plynu

V rámci tohoto experimentu byla na základě předchozích experimentů ponechána doba ošetření 30 minut, průtok par prekurzoru 5 sccm a výkon budícího mikrovlnného zdroje 500 W. Variován byl typ použitého procesního plynu.

V tabulce 3.8 je uvedena změna kontaktního úhlu vody v závislosti na době od usazení kapky a doba vsakování pro různé procesní plyny.

Vzorek č.	Procesní plyn	θ_w [°]						t_a [s]
		0,01 s	0,1s	1 s	10 s	100 s	1000 s	
Z.S.	-	~93	-	-	-	-	-	0,08
24	argon	122	97	47	-	-	-	4,3
25	vzduch	140	140	138	138	137	92	2100
26	kyslík	145	144	144	143	140	137	3360

Tabulka 3.8: Závislost smáčivosti na použitém procesním plynu
($P_{MW} = 500$ W, 5 sccm HMDSO, $t_t = 30$ min).

Vzorek č. 24 byl připraven v argonovém plazmatu. U tohoto vzorku byly naměřeny nejnižší hodnoty doby vsakování i kontaktního úhlu. Doba vsakování byla 4,3 s a kontaktní úhel v prvním časovém intervalu měl hodnotu 122°. Vzorek č. 25 připravený ve vzduchovém plazmatu svými procesními parametry i naměřenými hodnotami odpovídá vzorku č. 19 a 23. Doba vsakování činila 2100 s a kontaktní úhel v prvním časovém intervalu 140°. U vzorku č. 26, který byl připraven v kyslíkovém plazmatu, byly naměřeny nejvyšší hodnoty doby vsakování i kontaktního úhlu. Doba vsakování byla 3360 s a hodnota kontaktního úhlu v prvním časovém intervalu 145°.

Z tabulky 3.8 je zřejmé, že nejvyššího hydrofobizačního účinku bylo dosaženo při použití kyslíku jako procesního plynu. Za pokles smáčivosti při použití vzduchu jako procesního plynu je pravděpodobně odpovědný kyslík, který je ve vzduchu obsažen. Nejnižší hydrofobizační účinek byl pozorován při použití argonu jako procesního plynu. Vzhledem k inertnosti argonu, je možné soudit, že na snížení hydrofility ošetřeného povrchu se podílel kyslík, který do vakuové komory pronikal během procesu ošetření skrze netěsnosti z okolní atmosféry.

3.3.1.2 Objemové ošetření celulózy

Na základě úspěšné hydrofobizace tabletované celulózy bylo přikročeno k objemovému ošetření celulózy. V rámci objemového ošetření celulózy byla nízkotlaká mikrovlnná plazmová aparatura pro tento účel upravena. Do vakuové komory bylo navíc umístěno míchací zařízení.



Obrázek 3.20: Míchací zařízení se zařízením gas ring uzpůsobené pro ošetření práškové celulózy.

Jedna dávka celulózy pro ošetření byla stanovena na 25 g. Toto množství celulózy umožňuje vzhledem k uspořádání reaktoru a velikosti míchacího zařízení efektivní ošetření materiálu v celém svém objemu.

S ohledem na výsledky v rámci experimentů s ošetřením tabletované celulózy byly zvoleny tyto procesní parametry:

- tlak ve vakuové komoře 100 Pa;
- procesní plyn kyslík o průtoku 100 sccm;
- teplota prekurzoru HMDSO 55 °C;
- průtok par prekurzoru HMDSO 5 sccm;
- nosný plyn argon o průtoku 10 sccm.

Měření smáčivosti bylo provedeno obdobně jako u tabletované celulózy. Objemově ošetřená celulóza byla tabletována tlakem 400 kPa v mechanickém tabletovacím zařízení.

3.3.1.2.1 Závislost smáčivosti na době ošetření pro různé procesní plyny

V rámci prvních experimentů byla variována doba ošetření (t_t) a použitý procesní plyn. Naměřené hodnoty pro kyslík jako procesní plyn jsou uvedeny v tabulce 3.9.

Vzorek č.	t_t [min]	θ_w [°]					t_a [s]
		0,01 s	0,1s	1 s	10 s	100 s	
Z.S.	-	~93	-	-	-	-	0,08
27	15	110	71	-	-	-	0,16
28	30	124	109	-	-	-	0,64
29	45	137	134	132	126	-	41,3
30	60	138	134	132	130	-	92,6
31	75	143	143	140	135	127	171,3
32	90	143	143	141	136	129	229

Tabulka 3.9: Závislost smáčivosti na době ošetření
(procesní plyn: kyslík, $P_{MW} = 500$ W, 5 sccm HMDSO).

Vzorky č. 27 a 28 (doba ošetření 15 min, resp. 30 min) vykazovaly jen nepatrný nárůst kontaktního úhlu a doby vsakování kapky oproti neošetřenému vzorku. U vzorku č. 29, který byl ošetřen po dobu 45 minut, je již patrný značný nárůst obou hodnot. Kontaktní úhel v prvním časovém intervalu činil 137° a doba vsakování narostla na hodnotu 41,3 s. Další zvyšování kontaktního úhlu i doby vsakování kapky bylo možné pozorovat u vzorků č. 30 – 32. Z tabulky 3.9 je patrné, že s narůstající dobou ošetření narůstá i kontaktní úhel a doba vsakování, přičemž nejvyšší naměřené hodnoty vykazoval vzorek č. 32 ošetřený po dobu 90 minut. Kontaktní úhel v prvním časovém intervalu u něho činil 143° a doba vsakování se prodloužila na 229 s.

V tabulce 3.10 je uvedena změna kontaktního úhlu vody v závislosti na době od usazení kapky a doba vsakování pro vzduch jako procesní plyn. Vzorky č. 33 a 34 (doba ošetření 15 min, resp. 30 min) vykazovaly jen nepatrný nárůst kontaktního úhlu a doby vsakování kapky oproti neošetřenému vzorku. U vzorku č. 35, který byl ošetřen po dobu 45 minut, je již patrný značný nárůst obou hodnot. Kontaktní úhel v prvním časovém intervalu činil 136° a doba vsakování narostla na hodnotu 10,8 s. Další

zvyšování kontaktního úhlu i doby vsakování kapky je možné pozorovat u vzorků č. 36 – 38. Z tabulky 3.10 je patrné, že s narůstající dobou ošetření narůstá i kontaktní úhel a doba vsakování, přičemž nejvyšší naměřené hodnoty vykazoval i v tomto případě vzorek ošetřený po dobu 90 minut. Kontaktní úhel v prvním časovém intervalu u něho činil 142° a doba vsakování se prodloužila na 27,2 s.

Vzorek č.	t_t [min]	θ_w [°]				t_a [s]
		0,01 s	0,1s	1 s	10 s	
Z.S.	-	~93	-	-	-	0,08
33	15	~95	12	-	-	0,12
34	30	128	90	15	-	1,24
35	45	136	130	125	31	10,8
36	60	137	132	131	59	15,6
37	75	139	137	135	76	21,2
38	90	142	142	139	90	27,2

Tabulka 3.10: Závislost smáčivosti na době ošetření

(procesní plyn: vzduch, $P_{MW} = 500$ W, 5 sccm HMDSO).

V tabulce 3.11 je uvedena změna kontaktního úhlu vody v závislosti na době od usazení kapky a doba vsakování pro argon jako procesní plyn.

Vzorek č.	t_t [min]	θ_w [°]		t_a [s]
		0,01 s	0,1s	
Z.S.	-	~93	-	0,08
39	15	~93	-	0,08
40	30	~93	-	0,08
41	45	~95	30	0,13
42	60	~95	30	0,14
43	75	~96	33	0,17
44	90	~96	34	0,2

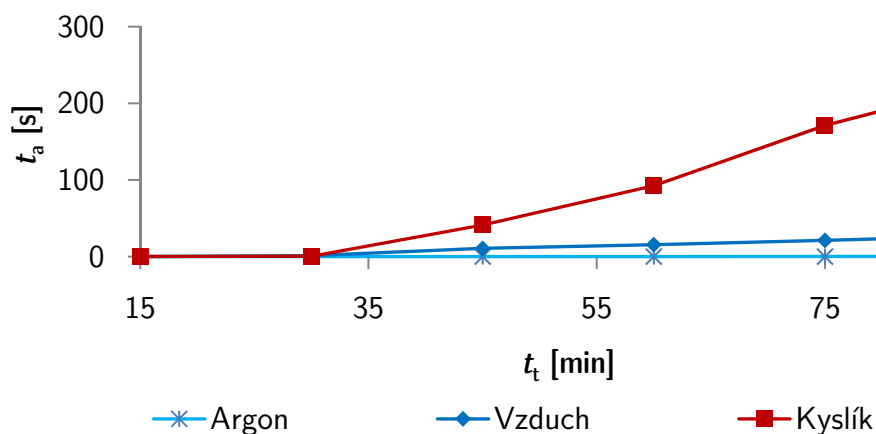
Tabulka 3.11: Závislost smáčivosti na době ošetření

(procesní plyn: argon, $P_{MW} = 500$ W, 5 sccm HMDSO).

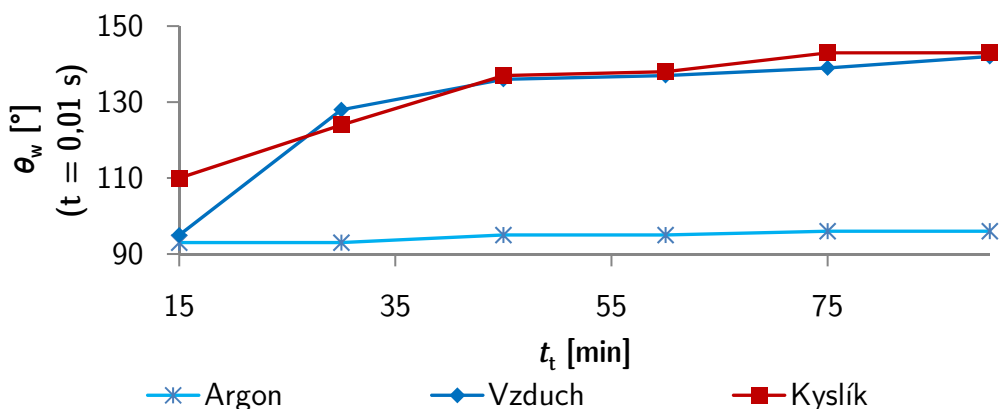
U vzorků č. 39 a 40 nebyla pozorována změna v kontaktním úhlu ani doby vsakování kapky. Ve všech případech byly naměřené hodnoty totožné

s neošetřeným vzorkem. U vzorků č. 41 – 44 bylo pozorováno nepatrné zvýšení kontaktního úhlu i doby vsakování. Se zvyšující se dobou ošetření narůstaly u jednotlivých vzorků obě hodnoty. Nejvyšší kontaktní úhel i doba vsakování byly naměřeny i v tomto případě u vzorku ošetřeném po dobu 90 minut.

Na obrázku 3.21 je uveden graf závislosti doby vsakování kapky vody na době ošetření. Na obrázku 3.22 je uveden graf závislosti kontaktního úhlu vody, který byl naměřen v prvním časovém intervalu ($t = 0,01$ s) na době ošetření. Obě závislosti jsou vyneseny pro tři různé procesní plyny – argon, vzduch a kyslík.



Obrázek 3.21: Graf závislosti doby vsakování kapky vody na době ošetření.



Obrázek 3.22: Graf závislosti kontaktního úhlu vody v časovém intervalu $t = 0,01$ s na době ošetření.

Výše uvedené naměřené hodnoty korespondují s výsledky u ošetření s tabletovanou celulórou. Nejvyšší hydrofobizační účinek má u objemového ošetření kyslík. Značný pokles smáčivosti byl pozorován i při použití vzduchu jako procesního plynu, zatímco u argonu lze pozorovat jen nepatrný pokles hydrofilicity. K největšímu nárůstu obou hodnot dochází u všech tří procesních plynů mezi vzorky ošetřené po dobu 30 a 45 minut.

3.3.1.2.2 Závislost smáčivosti na průtoku par prekurzoru

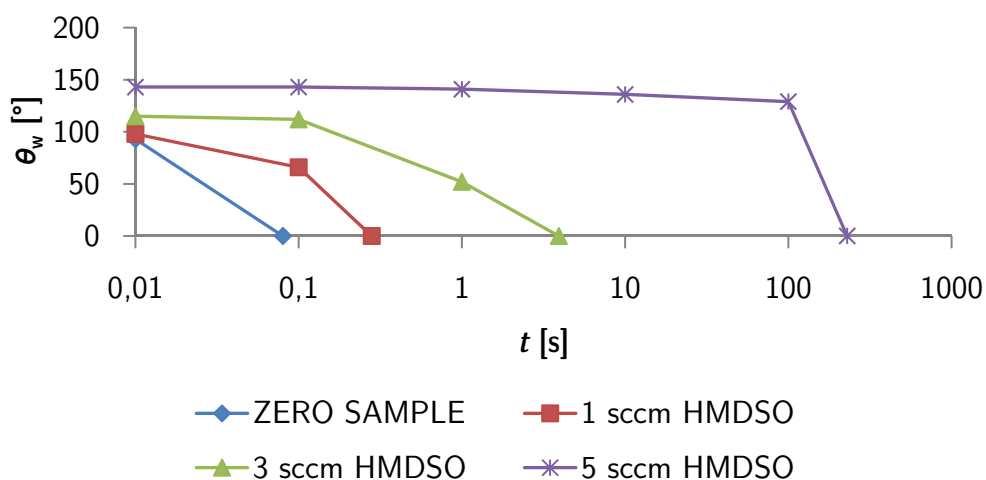
V rámci tohoto experimentu byla doba ošetření na základě předchozích experimentů stanovena na 90 minut a jako procesní plyn byl použit kyslík, přičemž ostatní procesní parametry zůstaly zachovány.

V tabulce 3.12 je uvedena změna kontaktního úhlu vody v závislosti na době od usazení kapky a doba vsakování pro různé průtoky par prekurzoru.

Vzorek č.	Průtok HMDSO [sccm]	θ_w [°]					t_a [s]
		0,01 s	0,1s	1 s	10 s	100 s	
Z.S.	-	~93	-	-	-	-	0,08
45	1	98	66	-	-	-	0,28
46	3	115	112	52	-	-	3,92
47	5	143	143	141	136	129	229

Tabulka 3.12: Závislost smáčivosti na průtoku par prekurzoru
(procesní plyn: kyslík, $P_{MW} = 500$ W, $t_t = 90$ min).

U vzorku č. 45, který byl připraven při průtoku par prekurzoru 1 sccm, bylo v porovnání s neošetřeným vzorkem pozorováno nepatrné zvýšení kontaktního úhlu vody v prvním časovém intervalu a prodloužení doby potřebné ke vsáknutí kapky na 0,28 s. Vzorek č. 46 byl připraven při průtoku par prekurzoru 3 sccm. Hodnota kontaktního úhlu v prvním časovém intervalu narostla na 115° a doba vsakování se prodloužila na 3,92 s. Vzorek č. 47 (totožný se vzorkem č. 32) byl připraven při průtoku par prekurzoru 5 sccm. Doba vsakování kapky i hodnoty kontaktních úhlů značně převyšovaly ostatní vzorky. Jak bylo uvedeno výše, doba vsakování činila 229 s a kontaktní úhel v prvním časovém intervalu byl 143°.



Obrázek 3.23: Graf závislosti kontaktního úhlu vody na čase měření od okamžiku usazení kapky pro různé průtoky par prekursoru.

3.3.1.2.3 Závislost smáčivosti na výkonu budícího mikrovlnného zdroje

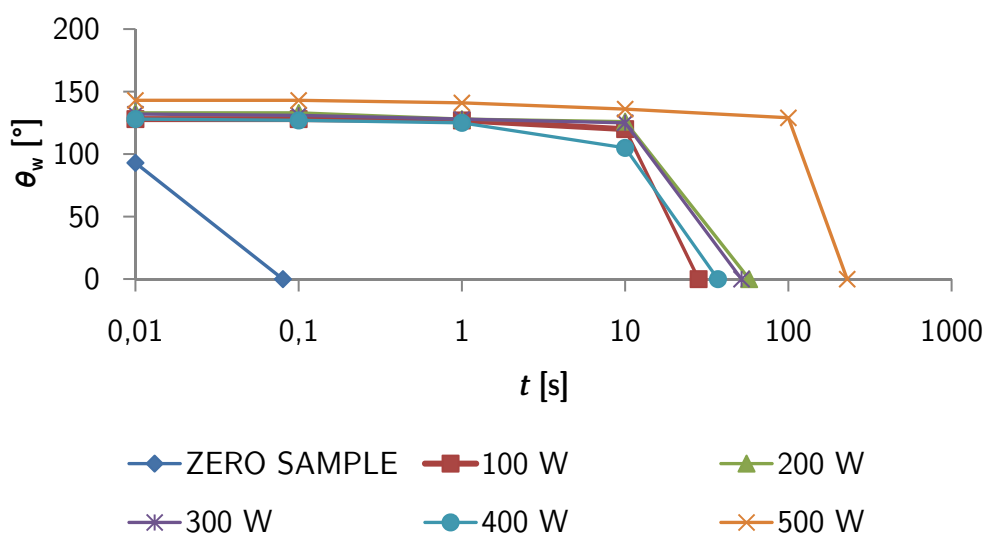
V rámci tohoto experimentu byla na základě předchozích experimentů ponechána doba ošetření 90 minut, procesní plyn kyslík a průtok par prekursoru 5 sccm, přičemž ostatní procesní parametry zůstaly zachovány. Variován byl výkon budícího mikrovlnného zdroje (P_{MW}).

V tabulce 3.13 je uvedena změna kontaktního úhlu vody v závislosti na době od usazení kapky a doba vsakování do povrchu tablety pro různé výkony budícího mikrovlnného zdroje.

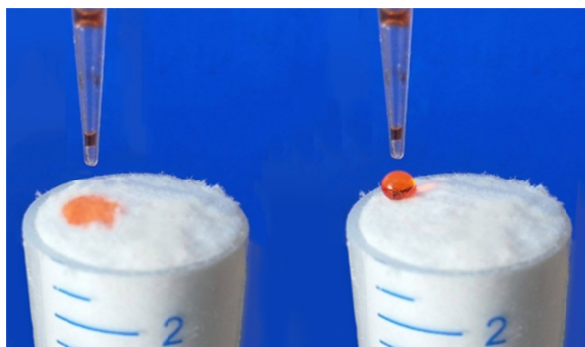
Vzorek č.	P_{MW} [W]	θ_w [°]					t_a [s]
		0,01 s	0,1s	1 s	10 s	100 s	
Z.S.	-	~93	-	-	-	-	0,08
48	100	128	128	127	120	-	28,2
49	200	133	133	128	126	-	57,5
50	300	132	131	128	125	-	51,6
51	400	128	127	125	105	-	37
52	500	143	143	141	136	129	229

Tabulka 3.13: Závislost smáčivosti na výkonu budícího mikrovlnného zdroje (procesní plyn: kyslík, 5 sccm HMDSO, $t_t = 90$ min).

U vzorku č. 48, který byl připraven při výkonu budícího mikrovlnného zdroje 100 W, je patrné značné navýšení hodnot kontaktního úhlu i doby vsakování oproti neošetřenému vzorku. Kontaktní úhel narostl na 128° a doba vsakování se prodloužila na 28,2 s. Zatímco u vzorku č. 49 připraveném při výkonu 200 W došlo k dalšímu navýšení obou sledovaných hodnot (133°, 57,5 s), u vzorku č. 50 připraveném při výkonu 300 W byl sledován opětovný pokles obou hodnot (132°, 51,6 s). U vzorku č. 51 připraveném při výkonu 400 W byl pozorován další pokles obou hodnot ve srovnání se vzorky č. 49 a 50 (128°, 37 s). Nejvyšší hodnoty kontaktního úhlu pro všechny časové intervaly i doba vsakování byly pozorovány u vzorku č. 52, který byl připraven při výkonu budícího mikrovlnného zdroje 500 W. Kontaktní úhel v prvním časovém intervalu činil 143° a doba vsakování byla 229 s (viz obrázek 3.25 vpravo).



Obrázek 3.24: Graf závislosti kontaktního úhlu vody na čase měření od okamžiku usazení kapky pro různé výkony budícího mikrovlnného zdroje.



Obrázek 3.25: Srovnání smáčivosti neošetřené celulózy (vlevo) a celulózy ošetřené při objemovém ošetření celulózy - vzorek č. 52 (vpravo).

3.3.1.3 Vlastnosti a charakterizace ošetřené celulózy

Charakterizace ošetřené celulózy byla provedena u celulózy ošetřené za použití stejných procesních parametrů, jako v případě vzorku č. 52, který vykazoval nejvyšší hydrofobitu. Tímto způsobem ošetřená celulóza byla rovněž použita při přípravě vzorků z kompozitních materiálů v podkapitole 3.3.4.

3.3.1.3.1 Stárnutí modifikace

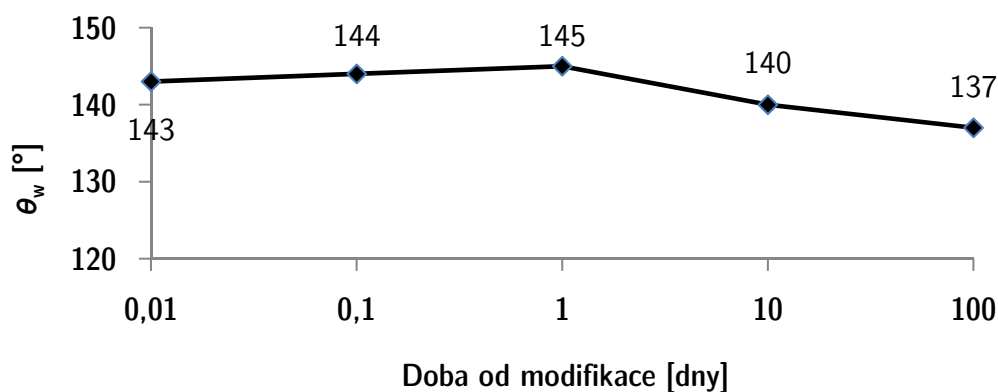
Studium stárnutí provedené modifikace bylo uskutečněno měřením kontaktního úhlu vody v pěti po sobě jdoucích časových intervalech. Hodnoty kontaktních úhlů představují střední hodnotu z deseti provedených měření. Vzhledem k velkému časovému rozpětí mezi jednotlivými měřeními, byly časové intervaly zvoleny logaritmicky, tak jak je uvedeno v tabulce 3.14.

Doba od ošetření [dny]	θ_w [°]	t_a [s]
10^{-2}	143	229
10^{-1}	144	-
1	145	-
10	140	-
100	137	-

Tabulka 3.14: Kontaktní úhel vody na povrchu funkcionalizované celulózy v různých časových intervalech od plazmového ošetření.

Navýšení kontaktního úhlu vody v prvních hodinách a dnech od ošetření je pravděpodobně zapříčiněno chemickými nebo fyzikálními změnami na povrchu ošetřené celulózy. Ty mohou být zapříčiněny reakcí chemických funkčních skupin na povrchu celulózy s molekulami vzdušné atmosféry včetně vzdušené vlhkosti.

První měření bylo provedeno necelých 15 minut po ošetření. Hodnota kontaktního úhlu vody byla 143°. Druhé měření bylo provedeno za 2,4 hodiny, přičemž kontaktní úhel vody se zvýšil na hodnotu 144° a k navýšení hodnoty naměřeného kontaktního úhlu vody došlo i při měření po uplynutí dalšího časového intervalu (jednoho dne) na 145°. Po uplynutí deseti dní již došlo k mírnému snížení hodnoty naměřeného kontaktního úhlu na 140° a po 100 dnech měl kontaktní úhel vody hodnotu 137°.



Obrázek 3.26: Graf závislosti kontaktního úhlu vody na časovém intervalu měření uplynulém od ošetření.

Zatímco u ošetřené celulózy docházelo bezprostředně po vyjmutí z reaktoru k pomalé absorpci vody do vláken ($1 \mu\text{l}/22,9 \text{ s}$) u všech vzorků, u nichž bylo měření provedeno s větším časovým odstupem od plazmového ošetření, nebyla absorpce vody do celulóзовých vláken pozorována.

Důležitým závěrem tohoto měření je, že v průběhu času nedochází k výraznému snížení hydrofobního charakteru funkcionalizované celulózy a tedy patrně ani k odbourávání silanových funkčních skupin navázaných na povrch celulózy, jejichž přítomnost byla prokázána XPS analýzou popsanou v následující podkapitole. Další zpracování takto ošetřené celulózy není tedy nezbytné provést bezprostředně po jejím ošetření.

3.3.1.3.2 XPS analýza povrchového chemického složení

XPS analýza chemického složení povrchu byla provedena u neošetřené a ošetřené celulózy. Povrchové koncentrace přítomných prvků byly vypočteny z integrovaných intenzit fotoelektronových spekter po korekci na příslušné parciální fotoionizační průřezy a transmisní funkci analyzátoru elektronů.

V tabulce 3.15 je uvedeno povrchové složení testovaných vzorků vypočtené z integrovaných intenzit fotoemisních linií C 1s, O 1s a Si 2p. Zatímco neošetřená celulóza obsahuje pouze uhlík a kyslík, ošetřená celulóza obsahuje navíc křemík.

Chemický prvek	Neošetřená celulóza	Ošetřená celulóza
Uhlík	61,1 %	42,5 %
Kyslík	38,9 %	46,1 %
Křemík	-	11,4 %

Tabulka 3.15: Povrchové složení vzorků v atomárních %.

Neošetřená i ošetřená celulóza obsahovaly uhlík ve třech různých chemických stavech. Pravděpodobné přiřazení jednotlivých komponent fitovaných spekter a populace odpovídajících chemicky neekvivalentních stavů jsou uvedeny v tabulkách 3.16 a 3.17.

Chemická vazba	Vazebná energie [eV]	Populace [%]
C-H	284,8	21,7
C-O	286,8	68,9
O-C-O, C=O	288,2	9,4

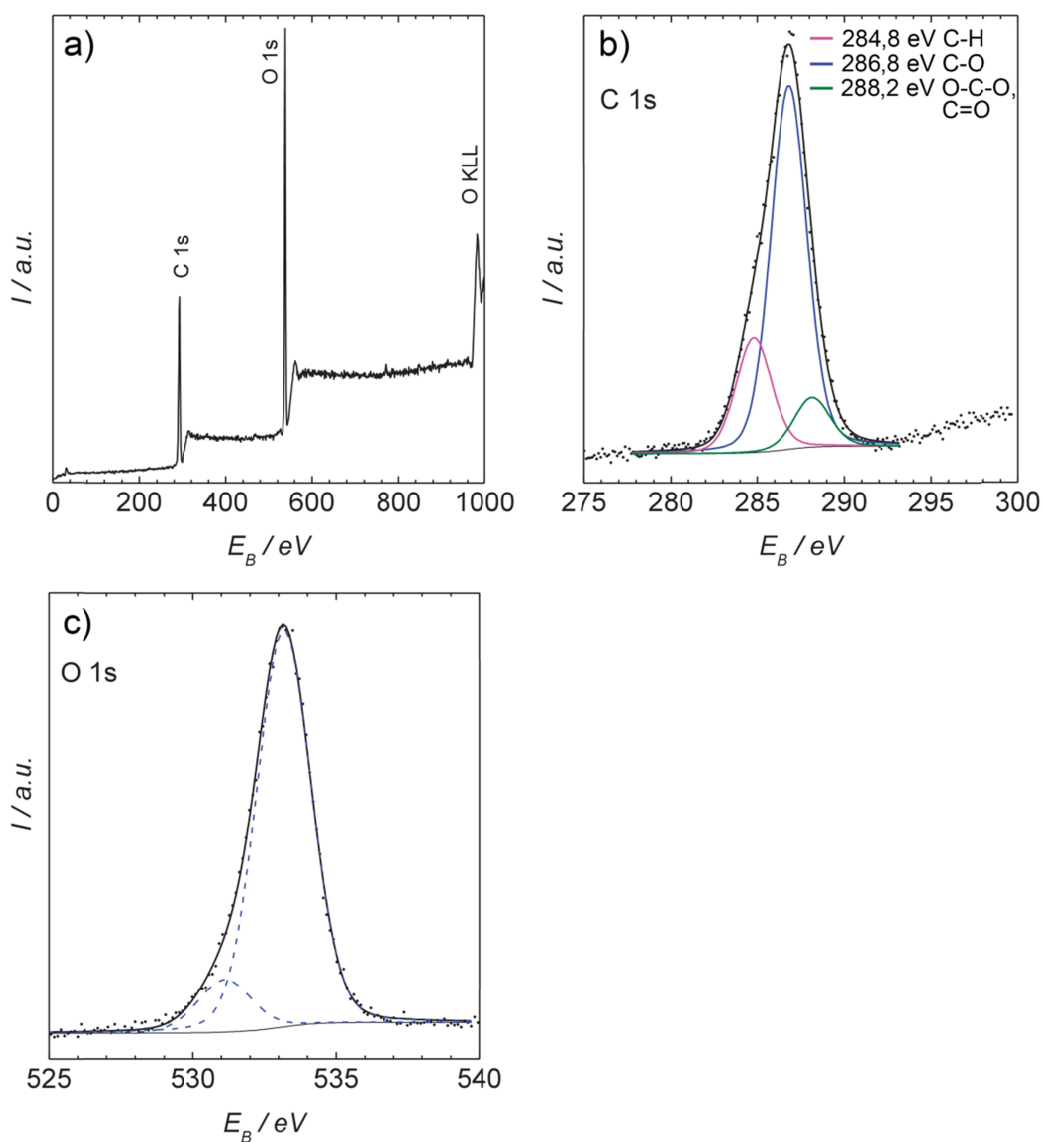
Tabulka 3.16: Pravděpodobné přiřazení jednotlivých komponent fitovaných spekter a populace odpovídající chemicky neekvivalentním stavům u neošetřené celulózy.

Chemická vazba	Vazebná energie [eV]	Populace [%]
C-H	284,8	33,8
C-O	286,8	55,2
O-C-O, C=O	288,2	11

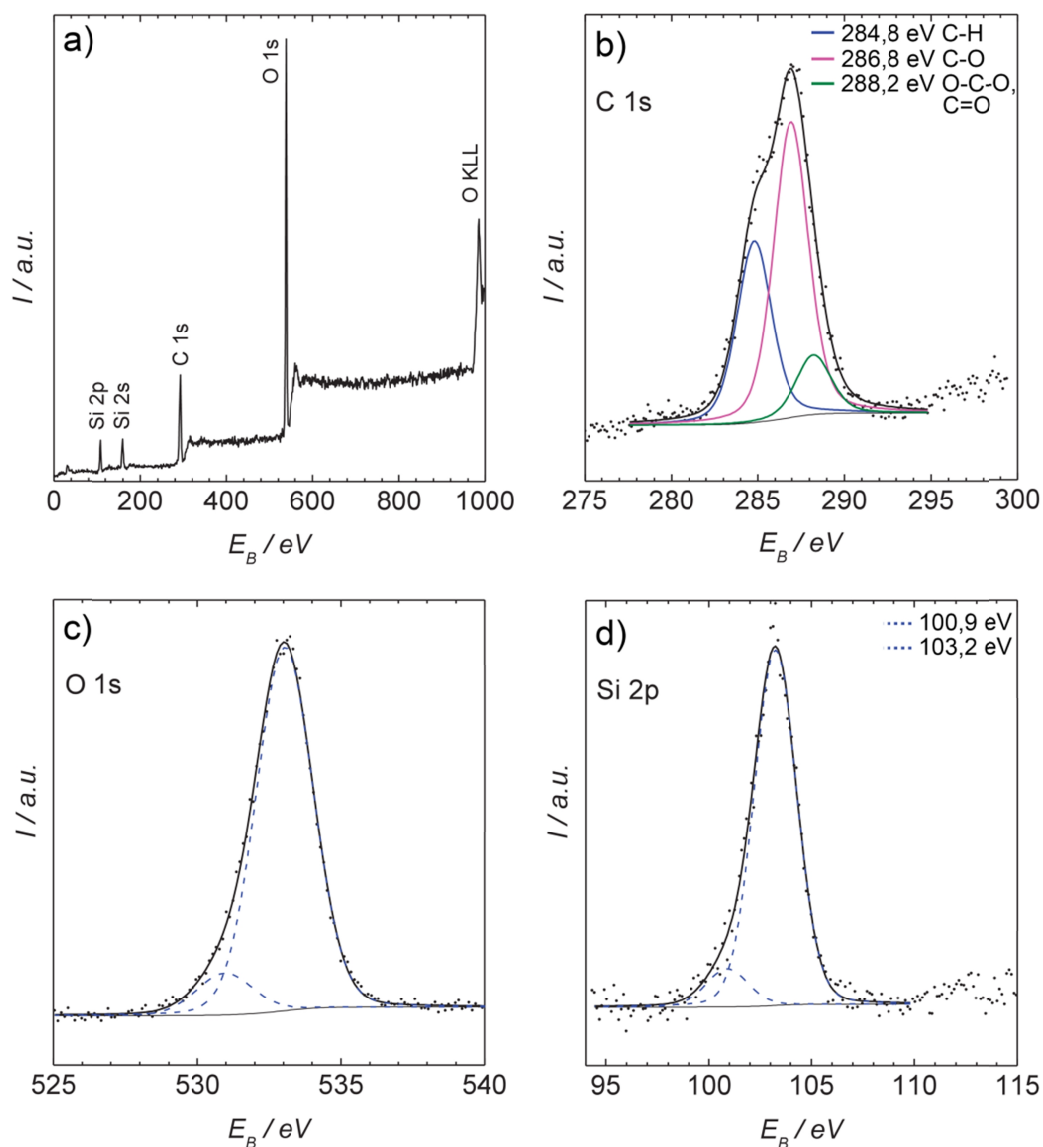
Tabulka 3.17: Pravděpodobné přiřazení jednotlivých komponent fitovaných spekter a populace odpovídající chemicky neekvivalentním stavům u ošetřené celulózy.

Fotoelektronová spektra neošetřené a ošetřené celulózy jsou uvedena na obrázcích 3.27 a 3.28. Spektrum pro křemík (Si 2p) u ošetřené celulózy je uvedeno na obrázku 3.28d, kde lze identifikovat fotoemisní linii s vazebnou energií 100,9 eV a fotoemisní linii s vazebnou energií 103,2 eV. Fotoemisní linie s vazebnou energií 100,9 eV může být přiřazena chemické vazbě Si-C, jak je uvedeno například v [132]. Vzhledem k hydrofobnímu charakteru ošetřené celulózy a chemické struktúře použitého prekurzoru jsou na povrchu pravděpodobně přítomny vazby Si-CH₃. Fotoemisní linie s vazebnou energií okolo 103,2 eV jsou v odborné literatuře často přiřazovány k chemické vazbě SiO₂, respektive SiO₂C₂ nebo také SiO₃C. [87, 132-134].

Na fotoelektronových spektrech neošetřené a ošetřené celulózy a v tabulkách 3.16 a 3.17 je také možné pozorovat, že zastoupení uhlíkové vazby s vazebnou energií 284,8 eV narostlo z 21,7 % na 33,8 %. Vazba Si-C má přitom velmi blízkou vazebnou energii, která činí přibližně 284,6 eV [133]. Za navázání křemíku na povrch ošetřené celulózy tudíž může být odpovědná větší populace uhlíkové vazby s vazebnou energií 284,8 eV [87].



Obrázek 3.27: Fotoelektronová spektra neošetřené celulózy.

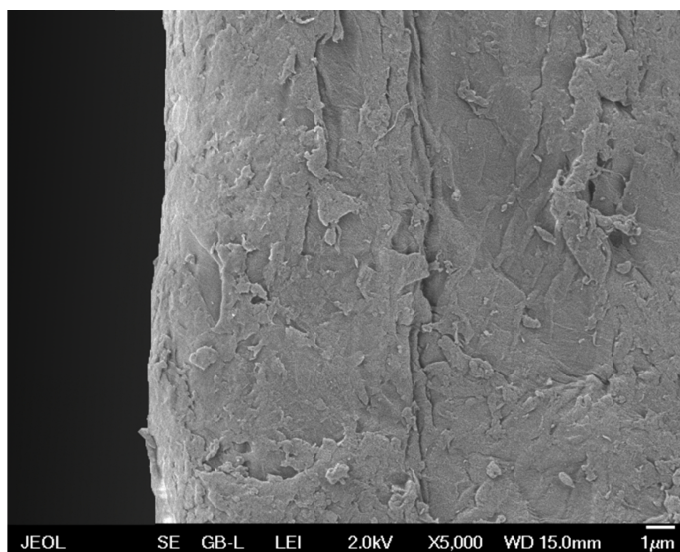


Obrázek 3.28: Fotoelektronová spektra ošetřené celulózy.

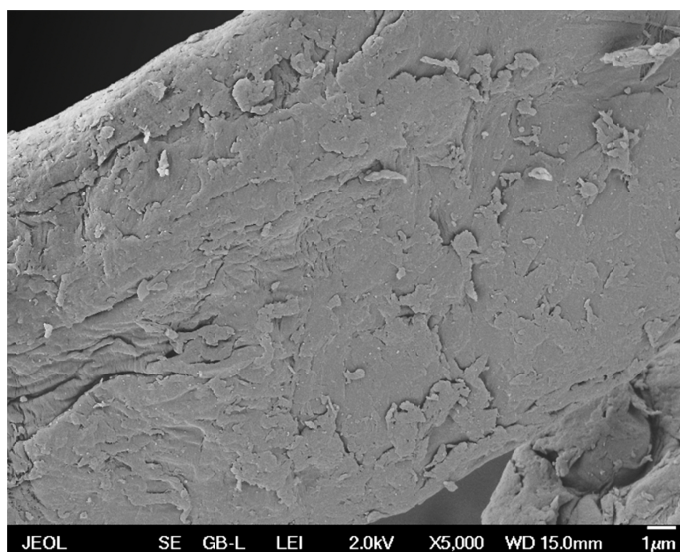
3.3.1.3.3 SEM analýza morfologie povrchu

Morfologie povrchu celulóзовých vláken a jejich případné změny vyvolané během plazmového ošetření byly studovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu.

Na obrázku 3.29 je vyobrazen detail povrchu neošetřené celulóзовého vlákna, zatímco na obrázku 3.30 je vyobrazen detail povrchu ošetřené celulóзовého vlákna. Snímky byly pro účely porovnání pořízeny s totožnými nastavenými parametry včetně použitého zvětšení.



Obrázek 3.29: Detail povrchu neošetřeného celulóze vlákna pořízený pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM).



Obrázek 3.30: Detail povrchu ošetřeného celulóze vlákna pořízený pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM).

XPS analýza chemického složení jednoznačně prokázala přítomnost silanových skupin na povrchu ošetřené celulózy. Během procesu ošetření může docházet k funkcionalizaci povrchu ve smyslu navázání (naroubování) silanových funkčních skupin, nebo k depozici vrstvy. Funkcionalizace povrchu o tloušťce jedné nebo několika molekulárních vrstev by na snímcích

ze skenovacího elektronového mikroskopu nemohla být patrná. Silné, nehomogenní a nesouvislé vrstvy by mohly být na SEM snímcích naopak dobře zřetelné.

Snímek neošetřeného i ošetřeného celulóзовého vlákna ukazuje, že obě tato vlákna nejsou na svém povrchu zcela hladká. Rozdíly v morfologii povrchu mezi oběma vzorky nejsou zřetelné. Vzhledem k tomu, že přítomnosti tenké vrstvy na povrchu vláken pořízené SEM snímky nenasvědčují, došlo pravděpodobně k funkcionalizaci povrchu. Přítomnost silanových skupin na povrchu vláken lze dále vysvětlit rovněž existencí obtížně pozorovatelné, velmi tenké a souvislé deponované vrstvy, která však nebyla pozorována ani v případě zkoumání lomu ošetřených celulóзовých vláken v kapalném dusíku.

Dále pořízené SEM snímky indikují, že plazmové ošetření s optimalizovanými procesními parametry nezpůsobuje degradaci celulóзовých vláken. Na vláknech nejsou patrné otřepy, ani jiné nežádoucí morfologické změny.

3.3.2 Ošetření celulózy v kyslíkovém plazmatu

Přestože výzkum uvedený v rámci této disertační práce je zaměřen zejména na plazmové ošetření celulózy ve směsi kyslíku s HMDSO za účelem navázání silanových skupin, bylo pro porovnání mechanických vlastností a mezifázového rozhraní připravených kompozitních materiálů provedeno rovněž objemové ošetření celulózy v kyslíkovém plazmatu bez HMDSO. Procesní parametry vyjma absence par prekurzoru zůstaly zachovány a jsou uvedeny v tabulce 3.18.

Procesní plyn	kyslík
Průtok procesního plynu	100 sccm
Pracovní tlak	100 Pa
Výkon MW zdroje	500 W
Doba ošetření	90 min
Velikost dávky	25 g

Tabulka 3.18: Procesní parametry použité při funkcionalizaci celulózy v kyslíkovém plazmatu.

Povrch celulózy ošetřené v kyslíkovém plazmatu vykazoval silně hydrofilní charakter, přičemž usazená kapka se vsakovala okamžitě. Doba vsakování byla nepatrně kratší než u neošetřené celulózy a činila 0,07 s.

Detailní charakterizace takto ošetřené celulózy je součástí celé řady publikovaných odborných prací. Např. W. Bhanthumnavin a kol. ve své studii [135] o plazmové modifikaci celulóзовého substrátu ošetřeném v kyslíkovém plazmatu v nízkotlaké plazmové aparatuře uvádějí, že u ošetřené celulózy:

- bylo povrchové chemické složení bohatší na -OH funkční skupiny;
- došlo ke zvýšení smáčivosti povrchu;
- došlo ke změně v morfologii povrchu.

Uvedené závěry korespondují s pozorovanou hydrofilitou u takto ošetřené celulózy. Testováním smáčivosti celulózy ošetřené v kyslíkovém plazmatu bylo navíc jednoznačně vyloučeno, že by indukovaná hydrofobita u celulózy ošetřené ve směsi kyslík/HMDSO nebyla ovlivněna přítomností par HMDSO.

3.3.3 Plazmová modifikace polypropylenu

Polypropylen byl plazmově modifikován za účelem funkcionalizace povrchu a navázání polárních chemických funkčních skupin ve vzduchovém plazmatu a následně použit při přípravě vzorků kompozitních materiálů.

Modifikace povrchu polypropylenu ve vzduchovém plazmatu byla pro účely experimentu provedena v průmyslové aparatuře firmy SurfaceTreat a.s. (Česká republika). Konkrétně byla použita mikrovlnná nízkotlaká aparatura ST650, která využívá stejný typ výboje, jako aparatura použitá pro ošetření ostatních typů substrátu popsaná detailně v podkapitole 3.2. Procesní parametry použité při ošetření polypropylenu jsou uvedeny v tabulce 3.19.

Procesní plyn	vzduch
Průtok procesního plynu	100 sccm
Pracovní tlak	100 Pa
Výkon MW zdroje	850 W
Doba procesu	20 min
Velikost dávky	10 kg

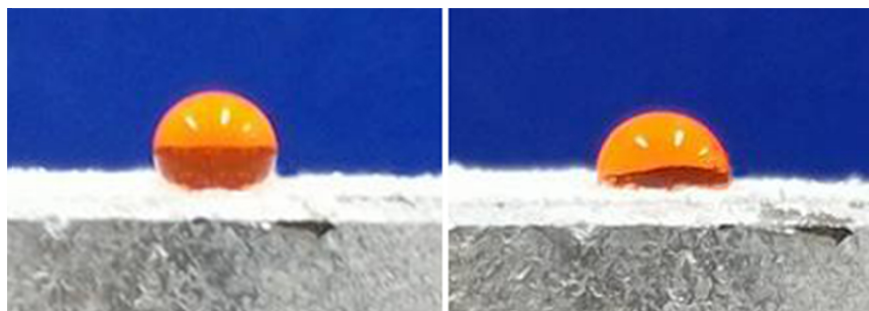
Tabulka 3.19: Procesní parametry použité při modifikaci polypropylenu.

Funkcionalizace povrchu polypropyleny byla ověřena na pracovišti orientačně pomocí kapkové metody, přičemž byl měřen kontaktní úhel vody. Aby bylo možné měření provést, byl práškový polypropylen stlačen do formy tablety pomocí tabletovacího zařízení, které bylo použito rovněž pro přípravu tablet z práškové celulózy. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3.20. Pořízené snímky sedících kapek vody na povrchu tabletovaného polypropyleny jsou uvedeny na obrázku 3.31.

Substrát	θ_w [°]
Neošetřený polypropylen	118 ± 2
Ošetřený polypropylen	90 ± 2

Tabulka 3.20: Kontaktní úhly vody pro neošetřený a ošetřený polypropylen.

Kontaktní úhel vody byl naměřen pro neošetřený i ošetřený polypropylen. Měření bylo v obou případech provedeno desetkrát. Hodnota kontaktního úhlu vody činila pro neošetřený polypropylen 118° , čímž byl potvrzen předpokládaný nesmáčivý charakter povrchu neošetřeného polypropyleny. V případě ošetřeného polypropyleny se kontaktní úhel vody snížil na hodnotu 90° . Snížení kontaktního úhlu bylo patrně způsobeno navázáním polárních chemických funkčních skupin na povrch polypropyleny. Druh navázaných chemických funkčních skupin se odvíjel od použitého procesního plynu, kterým byl vzduch. V tomto případě se pravděpodobně jednalo o hydroxylové a karboxylové funkční skupiny.



Obrázek 3.31: Snímky sedící kapky - neošetřený polypropylen (vlevo), ošetřený polypropylen (vpravo).

3.3.4 Vzorky z kompozitního materiálu PP/celulóza

3.3.4.1 Kombinace matrice a disperze

Kombinováním různých druhů polypropylenové matrice, celulózové disperze a vazebného činidla PP-g-MA byly zhotoveny různé vzorky kompozitních materiálů pro testování mechanických vlastností a studium mezifázového rozhraní. Polypropylen byl použit ve své neošetřené formě (PP Z.S.) a ošetřený ve vzduchovém plazmatu (PP mod.). Celulóza byla použita ve své neošetřené formě (celulóza Z.S.), ošetřená v kyslíkovém plazmatu (celulóza mod. O₂) a celulóza ošetřená v kyslíkovém plazmatu s HMDSO (celulóza mod. O₂/HMDSO). Směsi zvolené pro přípravu vzorků kompozitního materiálu jsou uvedeny v tabulce 3.21.

Matrice	Disperze	Vazebné činidlo	Značení
PP Z.S.	Celulóza	-	PZCZ
PP Z.S.	Celulóza mod. O ₂	-	PZCM
PP Z.S.	Celulóza mod. O ₂ /HMDSO	-	PZCH
PP mod.	Celulóza	-	PM CZ
PP mod.	Celulóza mod. O ₂	-	PM CM
PP mod.	Celulóza mod. O ₂ /HMDSO	-	PM CH
PP Z.S.	Celulóza	PP-g-MA	MAPZCZ
PP Z.S.	Celulóza mod. O ₂ /HMDSO	PP-g-MA	MAPZCH
PP mod.	Celulóza	PP-g-MA	MAPMCZ
PP mod.	Celulóza mod. O ₂ /HMDSO	PP-g-MA	MAPMCH

Tabulka 3.21: Testované kombinace matric a disperzí a jejich značení.





3.3.4.1.1 Vzájemná smáčivost matrice a disperze

Fyzikální vazba úzce souvisí se smáčivostí povrchu matrice i disperze. Z tohoto důvodu byl proveden experiment s měřením smáčivosti obou povrchů pro vybrané kombinace matric a disperzí, které nezahrnovali použití vazebného činidla, která se do kompozitních materiálů přidávají zejména za účelem vzniku chemické vazby.

Při tepelném zpracování termoplastové matrice dochází k jejímu převedení do formy vysokoviskózní kapaliny, která více či méně smáčí pevný

povrch celulóзовé disperze. Vysokoviskózní kapalina vzniklá roztavením polypropylenу smáčí pevný povrch celulózy za předpokladu, že její povrchové napětí je nižší než povrchové napětí pevného povrchu celulózy. Aby bylo možné tuto interakci modelovat v makroskopickém měřítku, byla celulóza stlačena do formy tablet pomocí tabletovacího zařízení. Na pevném povrchu celulózy byl zahřátím nad teplotu plastifikace roztaven použitý polypropylen ve své neošetřené a ošetřené formě, který zaujal tvar kapky s měřitelným kontaktním úhlem. Naměřené hodnoty doplněné snímky jsou uvedeny v tabulce 3.22.

V případě vzorku PZCZ velmi dobře smáčí tavenina polypropylenу pevný povrch neošetřené celulózy, která obsahuje hydroxylové chemické funkční skupiny připojené na hlavním řetězci, které zapříčiňují vysokou povrchovou energii a dobrou smáčivost. Hodnota naměřeného kontaktního úhlu činila 65°. U vzorků typu PZCZ existuje vzhledem k dobré smáčivosti povrchu disperze matricí předpoklad vzniku dobré fyzikální vazby.

Vzorek	Snímek	Kontaktní úhel	Smáčivost
PZCZ		65°	velmi dobrá
PZCH		90°	hraniční
PMCZ		110°	nízká
PMCH		120°	velmi nízká

Tabulka 3.22: Vybrané kombinace matric a disperzí a jejich vzájemná smáčivost.

Celulóza ošetřená v kyslíkovém plazmatu s HMDSO je hydrofobní a její povrchové napětí je nižší než v případě neošetřené celulózy. Naměřený kontaktní úhel měl hodnotu 90° , z čehož lze usuzovat, že povrchové napětí takto ošetřené celulózy kleslo na hodnotu blízkou hodnotě povrchového napětí polypropylenu. U vzorků typu PZCH lze tedy předpokládat vznik horší fyzikální vazby na rozhraní matrice a disperze než u vzorku typu PZCZ.

Polypropylen modifikovaný ve vzduchovém plazmatu obsahuje na svém povrchu polární funkční skupiny, které způsobují zvýšení jeho povrchové energie, resp. napětí. Při měření smáčivosti taveniny modifikovaného polypropylenu na pevném povrchu neošetřené celulózy činil kontaktní úhel 110° . Nízká smáčivost je v tomto případě patrně dána vyšší hodnotou povrchového napětí u modifikovaného polypropylenu než u neošetřené celulózy. U vzorků typu PMCZ lze tedy předpokládat vznik nepříliš dobré fyzikální vazby na rozhraní matrice a disperze.

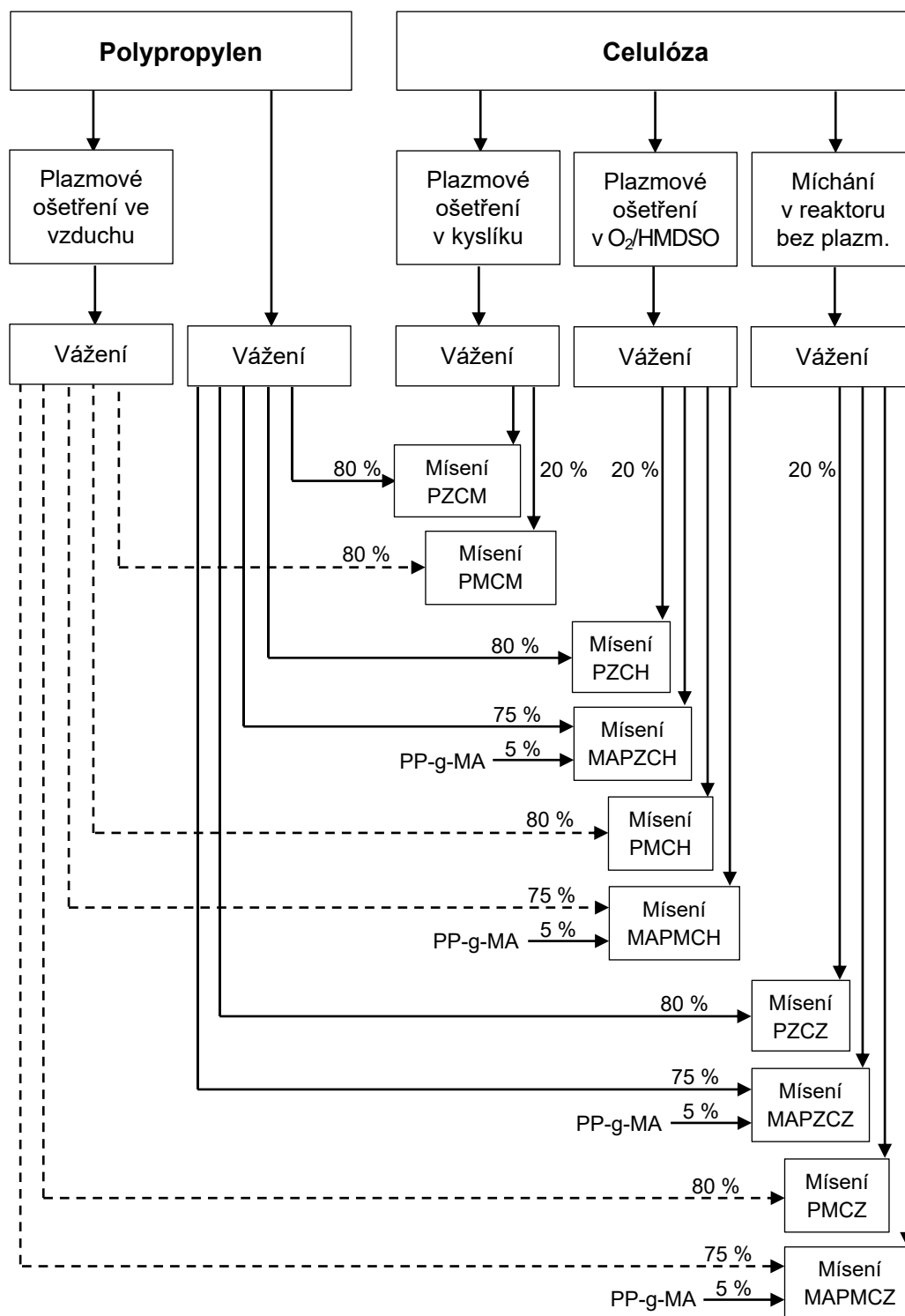
Tavenina plazmově modifikovaného polypropylenu nesmáčí povrch ošetřené celulózy v kyslíkovém plazmatu s HMDSO. Hodnota naměřeného kontaktního úhlu v tomto případě činila 120° . U vzorků typu PMCH existuje předpoklad vzniku velmi malé fyzikální vazby na rozhraní matrice a disperze.

3.3.4.2 Metodika přípravy vzorků kompozitních materiálů

Příprava vzorků kompozitních materiálů zahrnovala následující kroky:

- předpřípravu v míchacím zařízení u neošetřené celulózy;
- vážení celulózy, polypropylenu a PP-g-MA;
- mísení a homogenizace směsí polypropylen/celulóza/PP-g-MA;
- prosévání připravených směsí za účelem oddělení vzniklých aglomerátů při procesu homogenizace;
- plnění forem;
- lisování směsi ve formách po zahřátí nad teplotu plastifikace polypropylenu;
- frézování zkušebních těles pro zkoušky mechanických vlastností.

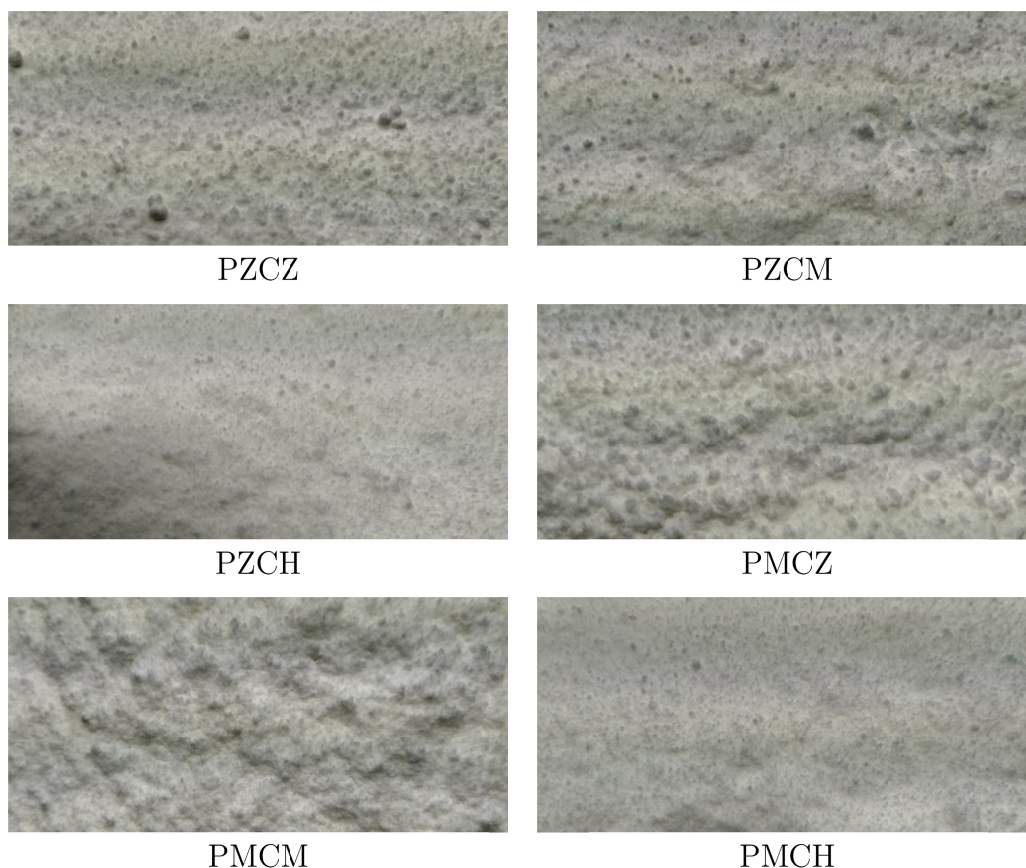
Během plazmového ošetření celulózy v plazmovém reaktoru docházelo v míchacím zařízení k mechanickému působení na celulózová vlákna. Neošetřená celulóza byla rovněž míchána v míchacím zařízení po dobu 90 minut (bez působení plazmatu), aby bylo dosaženo totožného mechanického zpracování jako v případě ošetřené celulózy.



Obrázek 3.32: Systematika přípravy a označování směsí polypropylen/celulóza/PP-g-MA.

V následujících krocích byla postupně vážena celulóza, polypropylen i polypropylen modifikovaný anhydridem kyseliny maleinové s vysokou přesností, aby mohlo být dosaženo požadovaného hmotnostního poměru ve směsi. Vážení bylo provedeno na váze KERN 770 s přesností 0,1 mg. Hmotnostní poměr polypropylenu k celulóze byl zvolen 80/20. U vzorků obsahujících vazebné činidlo PP-g-MA byl hmotnostní poměr složek polypropylen/celulóza/PP-g-MA volen 75/20/5, aby bylo zachováno hmotnostní zastoupení celulózových vláken ve směsi. Na obrázku 3.32 je uveden přehledně celý proces přípravy směsí polypropylen/celulóza/PP-g-MA pro jejich různé kombinace a systematika jejich značení.

Mísení a homogenizace směsi byla prováděna ručně dlouhotrvajícím mícháním a třesením. Vizuální kontrola jednotlivých směsí odhalila rozdílnosti z hlediska aglomerace celulózy obsažené ve směsi. Snímky jednotlivých typů připravených směsí bez přidaného vazebného činidla pořízené technikou HDR pro zvýraznění struktury směsi jsou uvedeny na obrázku 3.33.



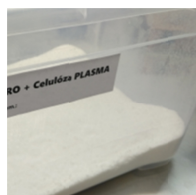
Obrázek 3.33: Snímky jednotlivých typů připravených směsí.

Směsi typu PZCZ a PMCZ, u kterých nebylo provedeno plazmové ošetření celulózy, viditelně obsahovaly velké aglomeráty navzdory mechanickému působení při míchání v míchacím zařízení. U směsi typu PZCM a PMCM obsahující celulózu ošetřenou v kyslíkovém plazmatu je možné pozorovat přítomnost aglomerátů jako v případě směsí s plazmově neošetřenou celulózou. Aglomeráty mají však menší velikost a směsi vykazovaly mírně vyšší homogenitu, což je patrné zejména při bližším zkoumání pořízených snímků. Směsi typu PZCH a PMCH obsahující celulózu ošetřenou kyslíkovým plazmatem s HMDSO obsahovaly jen malé množství velmi malých aglomerátů. To mohlo být způsobeno redukcí mezičásticových přitažlivých sil v důsledku funkcionalizace celulózy silanovými skupinami. Kupříkladu Tadeschi a kol. ve své studii [136] dosáhli snížení van der Waalsových sil navýšením mezičásticových vzdáleností přidávkem siliky mezi hliníkové částice.

Jak je patrné z poznatků získaných při vizuální kontrole připravených směsí, ošetření celulózy v plazmatu vede obecně k vyšší homogenitě připravené směsi, než v případě směsí připravených za použití plazmově neošetřené celulózy. Tento jev je nejvýraznější u směsí připravených za použití celulózy ošetřené v kyslíkovém plazmatu s HMDSO. Vzniklé aglomeráty byly odděleny dalším proséváním směsi, které předcházelo plnění forem.

V případě vzorků typu PMCH byla rovněž připravena varianta obsahující polypropylenový prášek o velikosti částic do 100 μm . To bylo dosaženo prosetím práškového polypropyleny pomocí laboratorního síta z nerezové drátěné tkaniny od firmy Preciselekt s.r.o. (Česká republika).

Formy z nekorodující oceli byly pro přípravu vzorků s vazebným činidlem PP-g-MA navíc opatřeny vrstvou teflonu (PTFE), aby bylo zajištěno bezproblémové vyjímání zhotovených výlisků z formy. Plnění forem bylo prováděno vždy směsí o stejné hmotnosti, aby lisovací tlak byl pro všechny zhotovené vzorky stejně velký. Teplota zpracování směsi byla 200 °C, lisování bylo provedeno ručními nástroji, tak aby bylo dosaženo požadované tloušťky lisovaných těles. Ochlazení formy bylo prováděno samovolně okolním vzduchem, aby nedošlo ve vzorcích ke vzniku vnitřního pnutí. Proces přípravy výlisků je schematicky uveden na obrázku 3.34.



Mísení homogenní
směsi PP/celulóza,
případně PP/celulóza/
PP-g-MA



Proces zpracování
lisováním ve formě za
teploty 200 °C



Po ochlazení byly
z formy vyjmuty
vyrobené desky

Obrázek 3.34: Proces přípravy výlisků.

Z formy byly vyjmuty desky o rozměrech 250 x 130 x 4 mm, ze kterých byla následně frézováním vyrobena zkušební tělesa pro tahovou zkoušku v souladu s normou ČSN EN ISO 3167. Pro každou testovanou kombinaci matrice a disperze (a příp. vazebného činidla) bylo zhotoveno deset zkušebních těles. Fotografie čtyř zkušebních těles pro tahovou zkoušku je na obrázku 3.35.



Obrázek 3.35: Vybraná zkušební tělesa pro tahovou zkoušku (typ MAPZCZ).

3.3.4.3 Mechanické vlastnosti připravených kompozitů

3.3.4.3.1 Zkouška tahem

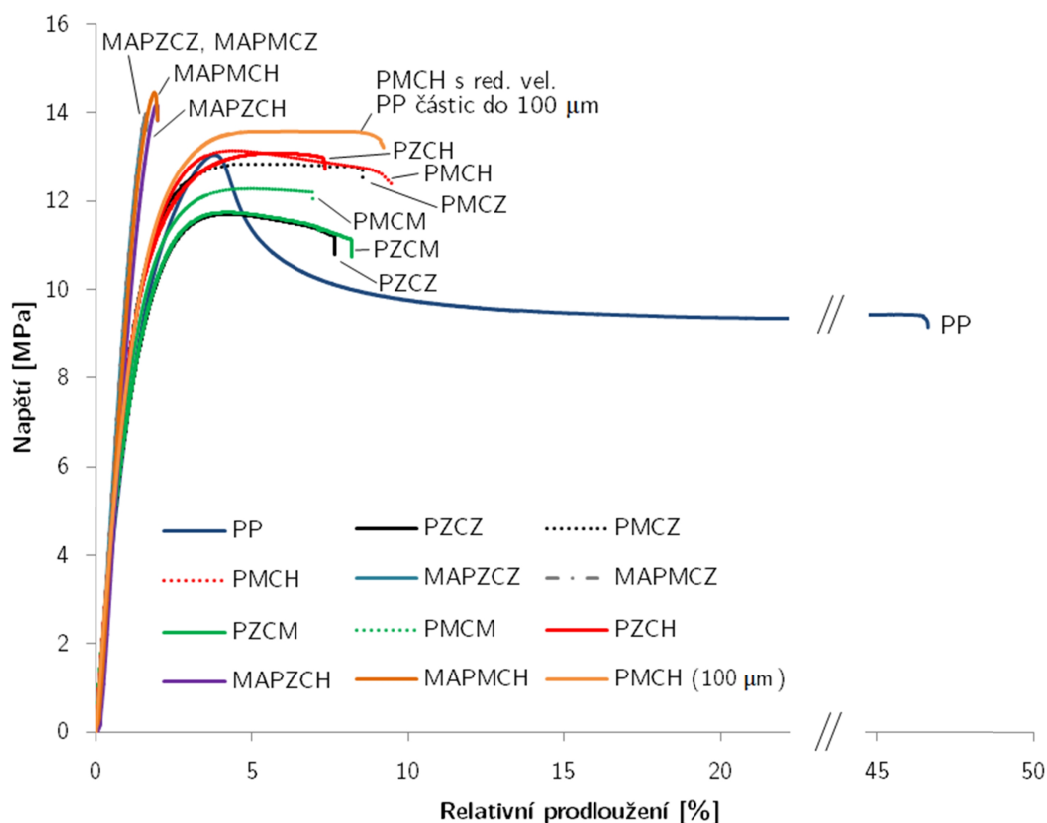
Připravené vzorky kompozitních materiálů byly zkoušeny tahem, přičemž byla vyhodnocována mez pevnosti v tahu, tažnost a modul pružnosti v tahu. Mez kluzu byla všech měřených vzorků ztotožnitelná s mezí pevnosti. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3.23.

Vzorek	σ [MPa]	ε [%]	E [GPa]
PP	$13,1 \pm 0,2$	$46,6 \pm 9,4$	$0,71 \pm 0,02$
PZCZ	$11,7 \pm 0,4$	$7,7 \pm 1,2$	$0,71 \pm 0,03$
PZCM	$11,7 \pm 0,3$	$8,2 \pm 1,3$	$0,72 \pm 0,02$
PZCH	$13,1 \pm 0,3$	$7,1 \pm 1,5$	$0,86 \pm 0,02$
PMCZ	$12,9 \pm 0,5$	$8,6 \pm 0,8$	$0,87 \pm 0,03$
PMCM	$12,3 \pm 0,1$	$7 \pm 0,9$	$0,78 \pm 0,03$
PMCH	$13,1 \pm 0,3$	$9,5 \pm 1,4$	$0,83 \pm 0,03$
PMCH s red. vel. PP částic do 100 μm	$13,6 \pm 0,2$	$9,4 \pm 0,9$	$0,95 \pm 0,04$
MAPZCZ	$14 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$	$1,13 \pm 0,04$
MAPZCH	$14,2 \pm 0,5$	$2 \pm 0,3$	$0,89 \pm 0,04$
MAPMCZ	$14 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,2$	$1,14 \pm 0,03$
MAPMCH	$14,5 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,3$	$0,78 \pm 0,04$

Tabulka 3.23: Hodnoty meze pevnosti (σ), tažnosti (ε) a modulu pružnosti v tahu (E) včetně vypočítané chyby měření pro jednotlivé kombinace matrice a disperze.

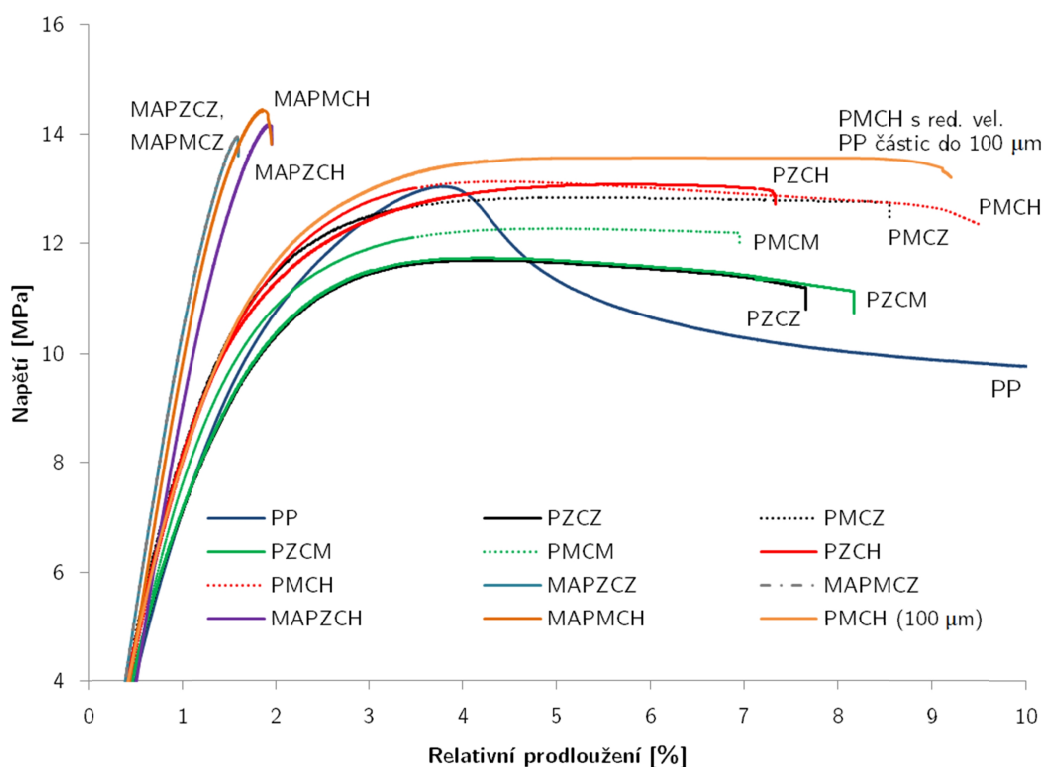
Pro srovnání byla nejprve tahová zkouška provedena pro vzorky čistého polypropylenu bez příměsy celulózových vláken (PP). Tvar křivky pro čistý polypropylen se výrazně odlišuje od tvaru ostatních naměřených křivek a odpovídá semikrystalickému termoplastu s dobrou možností orientace [137]. Po dosažení nejvyššího naměřeného napětí, jehož hodnota činila $13,1 \pm 0,2$ MPa nastal patrný kluz, napětí ve vzorcích se snižovalo a vzorky se prodlužovaly až do okamžiku dosažení nejvyššího naměřeného relativního prodloužení, které činilo $46,6 \pm 9,4$ %. Tažnost samotné matrice ($46,6 \pm 9,4$ %) byla výrazně vyšší než u vzorků kompozitních materiálů (od 1,6 % do 9,5 %). Vypočítaný modul pružnosti byl $0,71 \pm 0,02$ GPa.

Naměřené hodnoty meze pevnosti v tahu a modulu pružnosti v tahu jsou nižší než běžně uváděné tabulkové hodnoty pro polypropylen. To bylo pravděpodobně způsobeno typem použitého polymeru či způsobem přípravy vzorků, který oproti průmyslovým zařízením využíval nižšího tlaku během zpracování.



Obrázek 3.36: Deformační křivky získané při tahové zkoušce.

U vzorků typu PZCZ a PZCM obsahující neošetřený polypropylen došlo ve srovnání s čistým polypropylenem ke snížení meze pevnosti v tahu, zatímco modul pružnosti v tahu zůstal na přibližně stejné hodnotě. Vzorky typu PZCZ a PZCM vykazovaly přibližně stejnou mez pevnosti v tahu ($11,7 \pm 0,4$ MPa, resp. $11,7 \pm 0,3$ MPa) i modul pružnosti v tahu ($0,71 \pm 0,03$ GPa, resp. $0,72 \pm 0,02$ GPa). Tažnost u vzorků typu PZCZ byla $7,7 \pm 1,2$ % a u vzorků typu PZCM $8,2 \pm 1,3$ %. Z uvedených hodnot je patrné, že přítomnost celulóзовých vláken vedla k výraznému snížení tažnosti.



Obrázek 3.37: Deformační křivky zíschané při tahové zkoušce - výřez grafu na obrázku 3.36.

Vzorky typu PMCZ a PMCM obsahující modifikovaný polypropylen vykazovaly vyšší hodnotu meze pevnosti v tahu a modulu pružnosti v tahu ve srovnání se vzorky PZCZ a PZCM. Ve srovnání s čistým polypropylenem došlo ke snížení meze pevnosti v tahu a i v případě těchto vzorků je možné konstatovat, že se přítomná celulózní vlákna chovají v matrici jako defekt, který snižuje její pevnost. Mez pevnosti v tahu byla u vzorků typu PMCZ $12,9 \pm 0,5$ MPa, tažnost $8,6 \pm 0,8$ % a modul pružnosti v tahu $0,87 \pm 0,03$ GPa. U vzorků typu PMCM byla mez pevnosti v tahu konkrétně $12,3 \pm 0,1$ MPa, tažnost $7 \pm 0,9$ % a modul pružnosti v tahu $0,78 \pm 0,03$ GPa.

Mez pevnosti u vzorků typu PZCH a PMCH obsahujících celulózu funkcionalizovanou silanovými skupinami dosáhla meze pevnosti čistého polypropylenu a modul pružnosti v tahu se mírně zvýšil. Celulózní vlákna neplní vzhledem k hodnotě meze pevnosti ani v případě těchto vzorků vyztužující roli, přičemž nezapříčiňují ani snižování pevnosti oproti nevyztužené matrici. U vzorků typu PZCH byla naměřena mez pevnosti v tahu $13,1 \pm 0,3$ MPa, tažnost $7,1 \pm 1,5$ % a modul pružnosti v tahu

$0,86 \pm 0,02$ GPa. U vzorků typu PMCH byla naměřena mez pevnosti v tahu $13,1 \pm 0,3$ MPa, tažnost $9,5 \pm 1,4$ % a modul pružnosti v tahu $0,83 \pm 0,03$ GPa.

Vzorky typu PMCH s redukovanou velikostí PP částic do 100 μm vykazovaly nejvyšší hodnotu meze pevnosti v tahu u vzorků bez vazebného činidla a překonaly i mechanické vlastnosti naměřené u čistého polypropylenu. Mez pevnosti v tahu u nich činila $13,6 \pm 0,2$ MPa, tažnost $9,4 \pm 0,9$ % a modul pružnosti v tahu $0,95 \pm 0,04$ GPa. Ve srovnání se vzorky PMCH došlo k mírnému nárůstu meze pevnosti v tahu.

Tahová zkouška byla rovněž provedena u vzorků s vazebným činidlem PP-g-MA. U všech vzorků obsahujících toto vazebné činidlo došlo oproti všem ostatním vzorkům k výraznému snížení tažnosti, k mírnému navýšení modulu pružnosti v tahu a k mírnému navýšení meze pevnosti v tahu. Naměřené hodnoty pevnosti v tahu jsou u všech testovaných vzorků obsahujících vazebné činidlo PP-g-MA vyšší, než u čistého polypropylenu. U vzorků typu MAPZCZ a MAPMCZ byla naměřena mez pevnosti v tahu $14 \pm 0,3$ MPa, resp. $14 \pm 0,4$ MPa, tažnost $1,6 \pm 0,2$ % a modul pružnosti v tahu $1,13 \pm 0,04$ GPa, resp. $1,14 \pm 0,03$ GPa. Naměřené hodnoty jsou pro tyto typy vzorků téměř totožné, přičemž pracovní diagramy uvedené na obrázcích 3.36 a 3.37 se z tohoto důvodu překrývají.

Vzorky obsahující vazebné činidlo PP-g-MA a celulósová vlákna funkcionalizovaná silanovými skupinami (MAPZCH a MAPMCH) vykazovaly vůbec nejvyšší hodnoty meze pevnosti v tahu ze všech zkoušených vzorků. U vzorků typu MAPZCH činila hodnota meze pevnosti v tahu $14,2 \pm 0,5$ MPa a u vzorků typu MAPMCH $14,5 \pm 0,3$ MPa. Tažnost byla $2 \pm 0,3$ %, resp. $2,2 \pm 0,3$ % a modul pružnosti v tahu byl $0,89 \pm 0,04$ GPa, resp. $0,78 \pm 0,04$ GPa.

3.3.4.4 SEM analýza mezifázového rozhraní

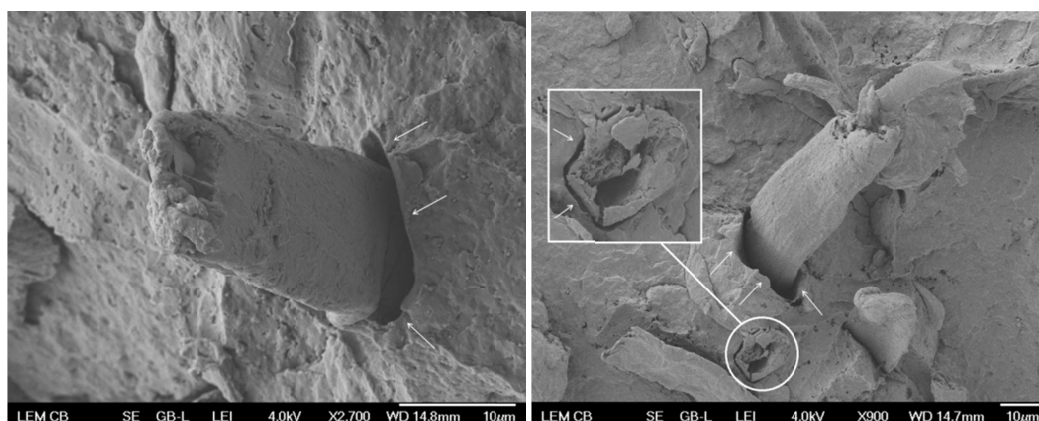
Mezifázové rozhraní bylo studováno prostřednictvím skenovacího elektronového mikroskopu. Na pořízených snímcích lze na mezifázovém rozhraní pozorovat následující tři typy interakce mezi polypropylenovou maticí a disperzí tvořenou celulósovými vlákny:

- celulósová vlákna jsou zcela obnažena, polypropylenová matrice nedoléhá na povrch disperze;
- celulósová vlákna jsou těsně obklopena polypropylenovou maticí;
- celulósová vlákna a polypropylenová matrice na některých místech vytváří viditelné spojení.

Podle pozorovaného typu převažující interakce mezi matricí a disperzí lze připravené vzorky kompozitních materiálů rozdělit podle vlivu plazmového ošetření, přítomnosti vazebného činidla PP-g-MA a velikosti práškových částic matrice.

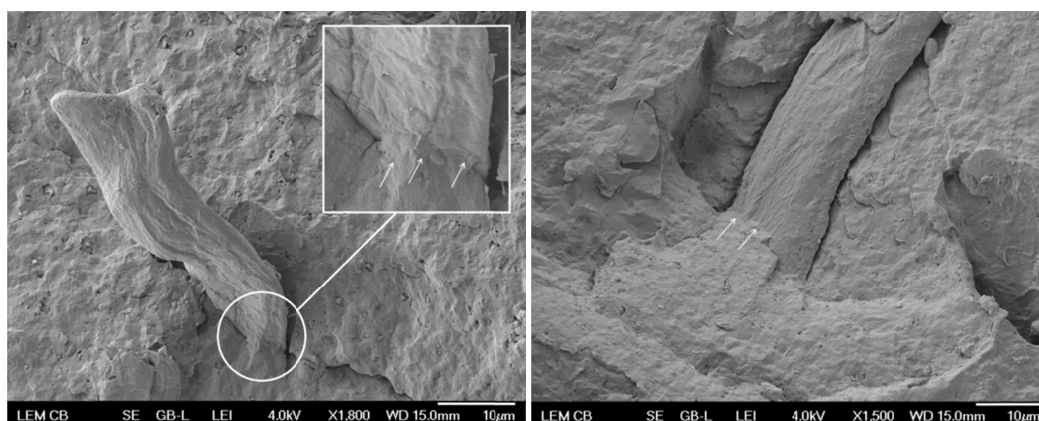
3.3.4.4.1 Vliv ošetření plazmatem

Na obrázku 3.38 je zobrazen převažující typ interakce vlákno-matrice pro vzorky kompozitních materiálů typu PZCZ, PZCM, PMCZ a PMCM, který odpovídá prvnímu typu interakce popsánému výše - celulózová vlákna jsou v polypropylenové matrici obnažena, přičemž matrice nedoléhá na povrch disperze. Tento typ interakce přitom převažuje u vzorků kompozitních materiálů bez ohledu na to, zda v nich byl použit neošetřený či ošetřený polypropylen. Tentýž typ interakce byl navíc pozorován i bez ohledu na to, zda byla jako disperze použita neošetřená celulózová vlákna či ošetřená celulózová vlákna kyslíkovým plazmatem. Z pořízených snímků mezifázového rozhraní je zjevné, že ošetření matrice ani disperze v kyslíkovém, respektive vzduchovém plazmatu nevedlo ke zlepšení mezifázové interakce oproti vzorkům s neošetřenou matricí a disperzí. Tato zjištění korespondují se snížením meze pevnosti v tahu u těchto vzorků oproti nevyztužené matrici. Nedostatečná adheze na rozhraní matrice a disperze způsobuje, že se disperze v matrici chová jako defekt a snižuje její pevnost.



Obrázek 3.38: Charakteristický typ interakce matrice a disperze u vzorků typu PZCZ, PZCM, PMCZ a PMCM.

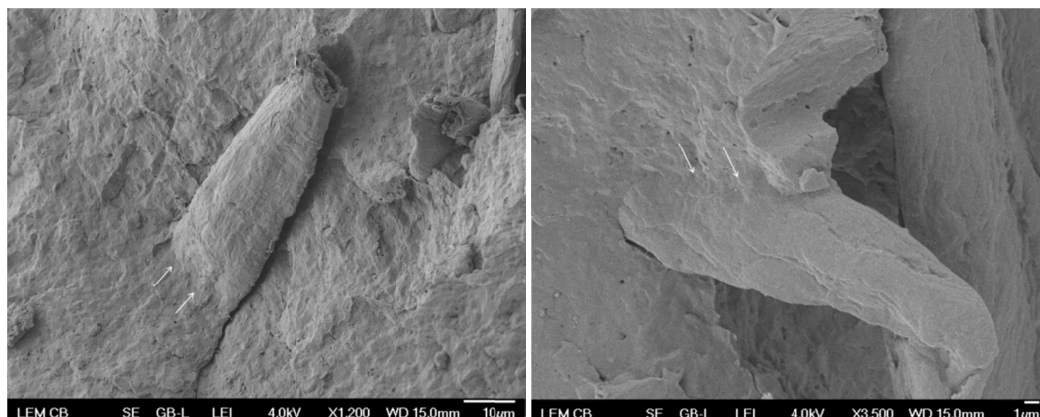
Na obrázku 3.39 je zobrazen převažující typ spojení vlákno-matrice pro vzorky kompozitních materiálů typu PZCH a PMCH, který odpovídá druhému typu interakce popsanému výše - celulózová vlákna a polypropylenová matrice vytvářejí na některých místech viditelné spojení. Na navýšení meze pevnosti v tahu až na úroveň nevyztužené matrice má patrně vliv zlepšená mezifázová adheze na rozhraní matrice a disperze v důsledku přítomnosti silanových funkčních skupin na povrchu celulózy.



Obrázek 3.39: Charakteristický typ interakce matrice a disperze u vzorků typu PZCH a PMCH.

3.3.4.4.2 Vliv přítomnosti vazebného činidla PP-g-MA

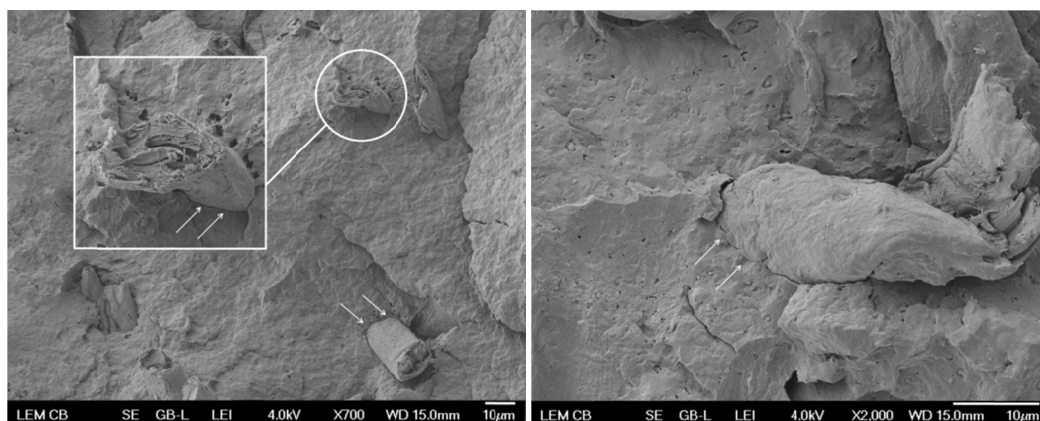
Na obrázku 3.40 je zobrazen převažující typ interakce vlákno-matrice pro vzorky kompozitních materiálů obsahujících vazebné činidlo PP-g-MA (typu MAPZCZ, MAPZCH, MAPMCZ a MAPMCH). Podobně jako v případě vzorků obsahujících silanovými skupinami funkcionalizovaná celulózová vlákna, i zde je možné pozorovat, že mezi disperzí a matricí dochází na určitých místech k viditelnému spojení. Tento typ interakce je u těchto vzorků však četnější a na větší kontaktní ploše dispergovaných vláken. Rozdíly mezi jednotlivými vzorky nejsou výrazné a zdá se, že přítomnost vazebného činidla hraje při vzniku popsané mezifázové interakce zásadní roli.



Obrázek 3.40: Charakteristický typ interakce matrice a disperze u vzorků obsahujících vazebné činidlo PP-g-MA.

3.3.4.4.3 Vliv velikosti práškových částic matrice

Na obrázcích 3.41 je zobrazen převažující typ interakce vlákno-matrice pro vzorky kompozitních materiálů připravených za použití práškového polypropylenu prosetého na velikost práškových částic do maximální velikosti 100 µm. Na rozdíl od ostatních vzorků, u kterých byl použit neprosetý práškový polypropylen s různou velikostí práškových částic (včetně PMCH) dochází v tomto případě k těsnému obklopení vláknenné disperze polypropylenovou matricí. Na některých místech je patrné, že matrice a disperze vytváří viditelné spojení, což koresponduje se zjištěními u vzorku typu PMCH obsahujícího stejný typ matrice i disperze. Těsnější obklopení vláknenné disperze je patrně odpovědné i za nárůst meze pevnosti v tahu oproti vzorku typu PMCH.



Obrázek 3.41: Charakteristický typ interakce matrice a disperze u vzorků s velikostí práškových částic polypropylenové matrice do 100 µm.

Zhodnocení dosažených výsledků

První experiment byl realizován na již zhotovené a tudíž dostupné aparatuře pro generování atmosférického výboje typu Gliding Arc. Aparatura byla pro účely ošetření substrátu na bázi celulózy ve směsi s prekuzorem silanových skupin HMDSO žádoucím způsobem upravena. Studium topografie povrchu ošetřených bavlněných vláken prokázalo přítomnost deponovaných hydrofobních částic, které zapříčinily značné snížení smáčivosti povrchu. Infračervenou spektrofotometrií bylo prokázáno, že deponované částice obsahovaly vázaný křemík. Pravděpodobnou příčinou nerovnoměrné depozice částic během tohoto experimentu byla vysoká koncentrace prekuzoru, při níž dochází k objemové reakci v plazmatu [138]. V souvislosti s uplatněním takto ošetřeného substrátu v kompozitních materiálech je třeba poznamenat, že s úspěchem využívané silanové apretury jsou v ideálním případě tenké monomolekulární vrstvy vázané na vlákna (častěji tenké vrstvy o tloušťce několika molekul) [42], což nebylo v případě substrátu ošetřeného tímto procesem splněno. Technickou komplikací je navíc obtížné ošetření práškových substrátů kvůli silnému proudu plynu vystupujícího z plazmové trysky. Z těchto důvodů byly následující experimenty provedeny v nízkotlaké plazmové mikrovlnné aparatuře, která byla autorem disertační práce navržena a zkonstruována.

Nízkotlaká plazmová aparatura umožnila na rozdíl od aparatury pro generování atmosférického výboje Gliding Arc širokou variaci procesních parametrů včetně řízeného odparu prekuzoru a sofistikovanější kontrolu procesu. Díky vhodné optimalizaci aparatury byl vyvinut proces ošetření práškové celulózy, která vykazovala silně hydrofobní charakter. Kontaktní úhel vody činil až 145° a absorpce vody do vláken byla výrazně zpomalena (po uplynutí určité doby od ošetření zcela zastavena). Vývoj procesu zahrnoval optimalizaci procesních parametrů depozicí na skleněný substrát a na tabletované celulóze, ze které vyplynuly procesní parametry pro objemové ošetření celulózy. Analýza chemického složení povrchu XPS prokázala, že povrch ošetřené celulózy obsahuje silanové skupiny. Ze SEM studie morfologie

povrchu ošetřených celulóзовých vláken vyplývá, že s vysokou pravděpodobností došlo k funkcionalizaci povrchu ve smyslu navázání silanových funkčních skupin.

Hydrofobní charakter si ošetřená celulóza zachovávala i s velkým časovým odstupem od provedení procesu ošetření, z čehož lze usuzovat, že nedochází k výraznému stárnutí a postupnému odbourávání provedené funkcionalizace povrchu.

Celulóza funkcionalizovaná silanovými skupinami rovněž vykazovala výrazně nižší tendenci k vytváření aglomerátů během procesu zpracování směsi PP/celulóza. Tento jev lze vysvětlit redukcí přitažlivých sil mezi jednotlivými vlákny v důsledku provedené modifikace povrchového chemického složení vláken [136].

Pro mezifázové rozhraní všech studovaných kompozitů je charakteristická nízká přilnavost matrice k vláknenné disperzi, která byla rovněž u některých typů vzorků příčinou absence vyztužujícího efektu. Při zkoumání mezifázového rozhraní byl pozorován vliv různých faktorů na vzájemnou interakci matrice a disperze. Zatímco ošetření celulózy v kyslíkovém plazmatu zjevně nemělo vliv na pozorovatelné posílení mezifázové adheze, u vzorků obsahujících celulózu funkcionalizovanou silanovými skupinami byla na většině studovaných vláken pozorována místa, ve kterých došlo k viditelnému spojení matrice a disperze. Pravděpodobnou příčinou mohla být interakce silanových skupin s polárními skupinami modifikovaného polypropylenu u vzorků typu PMCH [40] či interakce hydrofobních funkčních skupin u vzorku typu PZCH [54]. Zlepšení mechanických vlastností u vzorků obsahujících silanovými skupinami funkcionalizovaná celulóзовá vlákna mohlo být také částečně způsobeno vyšší homogenitou směsi PP/celulóza, ve které ošetřená celulóza vykazovala zjevně nižší náchylnost ke tvorbě aglomerátů.

U všech vzorků obsahujících vazebné činidlo PP-g-MA bylo rovněž pozorováno na některých místech viditelné spojení na rozhraní matrice a disperze. Tyto vzorky vykazovaly nejvyšší pevnost ze všech testovaných kompozitů, avšak došlo k výraznému snížení tažnosti. Vzhledem k tomu, že deformační křivky se u jednotlivých typů vzorků výrazněji nelišily a naměřené hodnoty testovaných mechanických vlastností byly blízké, je možné konstatovat, že přítomnost vazebného činidla PP-g-MA měla dominantní vliv na výsledné mechanické vlastnosti připravených kompozitů.

Vzorky kompozitního materiálu obsahující modifikovaný polypropylen vykazovaly mírné zvýšení meze pevnosti a modulu pružnosti v tahu oproti

vzorkům typu PZCZ a PZCM s neošetřeným polypropylenem. Pravděpodobnou příčinou bylo zvýšení chemické kompatibility povrchu modifikovaného polypropylenu s polárními funkčními skupinami a povrchu celulóзовých vláken obsahujících polární hydroxylové skupiny [10].

U vzorků kompozitních materiálů s matricí z polypropylenového prášku s prosetými práškovými částicemi do velikosti 100 μm bylo na rozdíl od ostatních vzorků pozorováno těsnější obklopení vlákenné výztuže matricí. Mez pevnosti v tahu byla u těchto vzorků nejvyšší ze všech testovaných vzorků bez přídavku vazebného činidla. To dobře koresponduje i se závěry výzkumu provedeného u termoplastických kompozitů se skleněnými vlákny [139]. Dosažené výsledky ukazují, že redukce velikosti práškových částic matrice představuje jeden z možných přístupů pro dosažení lepších mechanických vlastností termoplastických kompozitů.

Závěr

- Byly získány hydrofobní bavlněné textilie ošetřením ve směsi vzduch/HMDSO výbojem Gliding Arc deponované částicemi obsahující silanové funkční skupiny.
- Byla sestavena nízkotlaká mikrovlnná plazmová aparatura včetně její optimalizace pro účely ošetření práškové celulózy.
- Byl vyvinut a optimalizován proces ošetření práškové celulózy za účelem navázání silanových skupin ve směsi s parami HMDSO v nízkotlaké plazmové mikrovlnné aparatuře.
 - Byl prokázán výrazný vliv provedené úpravy na vlastnosti ošetřené celulózy, přičemž ošetřená celulóza vykazovala silnou hydrofobitu.
 - Bylo prokázáno, že ošetřená celulóza byla povrchově funkcionalizována silanovými funkčními skupinami.
 - Bylo prokázáno, že provedená modifikace je stabilní a nedochází k jejímu výraznému stárnutí.
 - Ošetření celulózy pozitivně ovlivnilo tendenci k aglomeraci vláken během procesu zpracování a tím přispělo k vyšší homogenitě připravených směsí.
- Byla sestavena sada vzorků obsahující neošetřenou a různě ošetřenou matici a disperzi, případně vazebné činidlo PP-g-MA.
 - Vzorky kompozitních materiálů obsahujících modifikovaný polypropylen vykazovaly vyšší pevnost v tahu oproti vzorkům obsahující neošetřený polypropylen. V kombinaci s neošetřenou

celulózou byla mez pevnosti v tahu vyšší o 10 %, v kombinaci s celulózou ošetřenou v kyslíkovém plazmatu o 5 %.

- U vzorků obsahujících ošetřená celulózová vlákna funkcionalizovaná silanovými funkčními skupinami došlo ke zlepšení mezifázové adheze a ke zvýšení pevnosti na úroveň nevyztužené matrice. Oproti vzorkům obsahujícím neošetřenou matici a disperzi došlo k nárůstu meze pevnosti v tahu o 12 %.
- V případě vzorků obsahujících vazebné činidlo PP-g-MA bylo dosaženo vyztužujícího účinku. Mez pevnosti v tahu byla u těchto vzorků vyšší až o 11 % ve srovnání s nevyztuženou maticí a až o 24 % vyšší ve srovnání se vzorky obsahující neošetřenou matici a disperzi.
- Vyztužující účinek byl rovněž pozorován u vzorků připravených z polypropylenového ošetřeného prášku s redukovanou velikostí práškových částic a celulózovými vlákny funkcionalizovanými silanovými funkčními skupinami, kde redukováná velikost práškových částic polypropylenu vedla k lepšímu obklopení vlákenné výztuže maticí. Mez pevnosti byla vyšší o 4 % ve srovnání s nevyztuženou maticí a o 16 % oproti vzorkům obsahujícím neošetřenou matici a disperzi.

Návrhy pro další směřování výzkumu

Další výzkum by mohl být zaměřen zejména na dosažení těsnějšího obklopení vláknenné výztuže maticí. Mezi možné přístupy patří:

- použití odlišného typu polypropylenu jako matrice, zejména polypropylenu s nižší viskozitou ve stavu vysokoviskózní taveniny;
- zpracování odlišnou zpracovatelskou technologií (včetně technologií zahrnujících vyšší tlaky);
- sofistikovanější řízení procesu zpracování, zejména průběhu ohřevu a ochlazování s ohledem na krystalizaci polymeru;
- použití polypropylenu s redukovanou velikostí práškových částic, které v rámci provedených experimentů vedlo k těsnějšímu obklopení disperze maticí.

Seznam použité literatury

- [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. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Petr Špatenka.
- [3] AUCIELLO, Orlando. *Plasma-surface interactions and processing of materials: [proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Plasma-Surface Interactions and Processing of Materials, Alicante, Spain, September 4-16, 1988]*. Boston: Kluwer Academic Publishers, c1990. NATO ASI series, no. 176. ISBN 9780792305842.
- [4] ČERNÝ, Pavel. *Plazmová modifikace práškových materiálů*. České Budějovice, 2011. Diplomová práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích. Vedoucí práce Petr Bartoš.
- [5] PETRÁŇ, Aleš. *Využití plazmových procesů v biologii a lékařství*. Liberec, 2012. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Marta Horáková.
- [6] DAĐOUREK, Karel. *Kompozitní materiály - druhy a jejich užití*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007.
- [7] MILTON, Graeme Walter. *The theory of composites*. New York: Cambridge University Press, 2002. ISBN 0-521-78125-6.
- [8] BAREŠ, R. *Kompozitní materiály*. SNTL Praha, 1988.
- [9] NASA - National Aeronautics and Space Administration: Latest NASA News [online]. [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <https://www.nasa.gov/news/releases/latest/index.html>

- [10] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [11] Department of defense. *Composite materials handbook: Volume 1. Polymer matrix composites guidelines for characterization of structural materials*. Washington: MIL-HDBK-17, 1997.
- [12] D. HULL AND T. W. CLYNE. *An introduction to composite materials*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. ISBN 9781139170130.
- [13] CAHN, R. W. *The coming of materials science*. Amsterdam: Pergamon, 2001. ISBN 0-08-042679-4.
- [14] JANOVEC, J., J. CEJP a J. STEIDL. *Perspektivní materiály*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2001.
- [15] ASKELAND, Donald R. *The Science and Engineering of Materials*. 2nd Ed. London: Chapman and Hall, 1990. ISBN 0-412-34260-x.
- [16] ORÉFICE, R. L., L. L. HENCH a A. B. BRENNAN. Effect of particle morphology on the mechanical and thermo-mechanical behavior of polymer composites. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences* [online]. 2001, **23**(1), 1-8 [cit. 2017-11-02]. DOI: 10.1590/S0100-73862001000100001. ISSN 0100-7386.
- [17] ASM International. *Definition Structure and Composition Matrices* [online]. s. 13-17 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <http://bit.ly/2rhUCOk>.
- [18] fa Vetrotex a fa AVK-TV, GmbH. *Firemní materiály*.
- [19] Polymerní kompozity 2015: Mezinárodní konference. In: *Sborník přednášek mezinárodní konference* [online]. s. 172 [cit. 2015-12-02]. ISBN 978-80-905224-2-8. Dostupné z: <http://www.polycomp2015.cz/files/polycomp2015-sbornik-cs.pdf>
- [20] KŘENA, Josef. Technologie výroby leteckých dílů z kompozitu na bázi uhlíkové vlákno a termoplastická matrice. *Termoplastové kompozity v leteckých aplikacích* [online]. s. 1-8 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <http://www.csm-kompozity.wz.cz/RTLaplikace.pdf>

- [21] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymer: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 8070802413.
- [22] IBEH, Christopher C. *Thermoplastic materials: properties, manufacturing methods, and applications*. Boca Raton, FL: CRC Press, c2011. ISBN 1420093835.
- [23] *Handbook of polyolefins*. 2nd ed., rev. and expanded, edited by Cornelia Vasile. S.l.: Marcel Dekker Incorporate, 2000. ISBN 0203908716.
- [24] Edgar181. Polypropylene.svg. In: *Wikimedia Commons* [online]. 2011 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <http://bit.ly/2AIXa9l>
- [25] MLEZIVA, Josef. *Polymer - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 8085920727.
- [26] *Polypropylene the Definitive User's Guide and Databook*. Burlington: Elsevier, 1998. ISBN 9780815518716.
- [27] POLONA DOBNIK DUBROVSKI. *Woven fabric engineering*. Rijeka: Sciyo, 2010. ISBN 9789533071947.
- [28] *Handbook of natural fibres: types, properties and factors affecting breeding and cultivation*. Philadelphia, PA: Woodhead Pub., 2012. ISBN 9781845696979.
- [29] WALLEMBERGER, Frederick T. a Norman E. WESTON. *Natural fibers, polymers and composites*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004. ISBN 978-1-4020-7643-5.
- [30] BROUWER, W. D. Natural Fibre Composites in Structural Components: Alternative Applications for Sisal? *FAO Corporate document repository* [online]. [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <http://www.fao.org/docrep/004/y1873e/y1873e0a.htm>
- [31] Natural & Synthetic Polymers: Thermoplastics. *Matbase* [online]. [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <http://bit.ly/2zgQeTT>

-
- [32] 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. 2017-05-19]. DOI: 10.1007/s10924-006-0042-3. ISSN 1566-2543. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10924-006-0042-3>
- [33] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [34] KLEMM, Dieter, Brigitte HEUBLEIN, Hans-Peter FINK a Andreas BOHN. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2005, **44**(22), 3358-3393 [cit. 2017-05-19]. DOI: 10.1002/anie.200460587. ISSN 1433-7851. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200460587>
- [35] Cellulose. In: BLOCK D, Chloe Van. MyOrganicChemistry [online]. 2010 [cit. 2015-03-22]. Dostupné z: <https://myorganicchemistry.wikispaces.com/Cellulose>
- [36] SHOKRI, Javad a Khosro ADIBKI. Application of Cellulose and Cellulose Derivatives in Pharmaceutical Industries. *Cellulose - Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications* [online]. InTech, 2013 [cit. 2017-05-19]. DOI: 10.5772/55178. ISBN 978-953-51-1191-7. Dostupné z: <http://bit.ly/2hIuRku>
- [37] ZUGENMAIER, Peter. *Crystalline cellulose and cellulose derivatives: characterization and structures*. New York: Springer, c2008. ISBN 978-3-540-73933-3.
- [38] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- [39] KABIR, M. M., H. WANG, K. T. LAU a F. CARDONA. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2012, **43**(7), 2883-2892 [cit. 2017-05-18]. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.04.053. ISSN 13598368. Dostupné z: <http://bit.ly/2y3G2u7>
-

- [40] MÄDER, E. *Grenzflächen, Grenzschichten und mechanische Eigenschaften faserverstärkter Polymerwerkstoffe*. Dresden, 2001. Habilitační práce. TU Dresden.
- [41] *Silane Coupling Agents*. Second Edition. Boston, MA: Springer US, 1991. ISBN 9781489920706.
- [42] N., N. *Productbroschüre Geniosil, Wacker Chemie* [online]. Dostupné z: www.wacker.com/geniosil
- [43] HU, Li, Yizao WAN, Fang HE, H. L. LUO, Hui LIANG, Xiaolei LI a Jiehua WANG. Effect of coupling treatment on mechanical properties of bacterial cellulose nanofibre-reinforced UPR ecocomposites. *Materials Letters*. 2009, **63**, 1952-1954.
- [44] JACOB, M., B. FRANCIS, K. T. VARUGHESE a S. THOMAS. The Effect of Silane Coupling Agents on the Viscoelastic Properties of Rubber Biocomposites. *Macromol. Mater. Engg.* **2006**(291), 1119.
- [45] HENRY, G. R. P., X. DROOGHAAG, M. SCLAVONS a ET. AL. Journal of Polymer Science: Part A. *Journal of Polymer Science*. 2008, **46**(9), 2936 - 2947.
- [46] TRIVEDI, B. C. a B. M. CULBERTSON. *Maleic Anhydride*. Springer Science + Business Media, 1982. ISBN 978-1-4757-0940-7.
- [47] HANNA, P. a D. TRUONG D. *Polypropylene having a high maleic anhydride content*. USA. US 20060084764 A1. Uděleno 20. 04. 2016.
- [48] SU-NO-G. Maleic anhydride structure.png. In: *Wikimedia Commons* [online]. 2006 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: <http://bit.ly/2zfAj5D>
- [49] PRADEL, J. L. *Grafted isotactic polypropylene obtained by metallocene catalysis: Atofina*. USA. US 20030040579 A1. Uděleno 27. 02. 2003.
- [50] BULLIONS, T. A., R. A. GILLESPIE, J. PRICE-O'BRIEN a A. C. LOOS. The effect of maleic anhydride modified polypropylene on the mechanical properties of feather fiber, kraft pulp, polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2004, **92**(6), 3771-3783 [cit. 2017-05-19]. DOI: 10.1002/app.20369. ISSN 0021-8995.

- [51] RAGUNATHAN, S., H. ISMAIL a K. HUSSIN. Comparison of processing and mechanical properties of polypropylene/recycled acrylonitrile butadiene rubber/rice husk powder composites modified with silane and acetic anhydride compound. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* [online]. 2014, **27**(12), 1651-1666 [cit. 2017-05-19]. DOI: 10.1177/0892705712475006. ISSN 0892-7057. Dostupné z: <http://bit.ly/2zyT7jg>
- [52] DELGADO, Patrícia Santos, Sebastiana Luiza Bragança LANA, Eliane AYRES, Patrícia Oliveira Santiago PATRÍCIO a Rodrigo Lambert ORÉFICE. The potential of bamboo in the design of polymer composites. *Materials Research* [online]. 2012, **15**(4), 639-644 [cit. 2017-10-28]. DOI: 10.1590/S1516-14392012005000073. ISSN 1516-1439. Dostupné z: <http://bit.ly/2Al31Cv>
- [53] LI, Ying, Senelisile MOYO, Zhiyue DING, Zhongde SHAN a Yiping QIU. Helium plasma treatment of ethanol-pretreated ramie fabrics for improving the mechanical properties of ramie/polypropylene composites. *Industrial Crops and Products* [online]. 2013, **51**, 299-305 [cit. 2017-10-27]. DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.09.028. ISSN 09266690. Dostupné z: <http://bit.ly/2AiFYrP>
- [54] ZHOU, Zhou, Xingchen LIU, Benting HU, Jilong WANG, Danwei XIN, Zhengjia WANG a Yiping QIU. Hydrophobic surface modification of ramie fibers with ethanol pretreatment and atmospheric pressure plasma treatment. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2011, **205**(17-18), 4205-4210 [cit. 2017-10-27]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.03.022. ISSN 02578972. Dostupné z: <http://bit.ly/2AlkDhz>
- [55] GADIOLI, Renan, Jaqueline A. MORAIS, Walter R. WALDMAN a Marco-A. DE PAOLI. The role of lignin in polypropylene composites with semi-bleached cellulose fibers: Mechanical properties and its activity as antioxidant. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2014, **108**, 23-34 [cit. 2017-10-27]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.005. ISSN 01413910. Dostupné z: <http://bit.ly/2h7IbOF>

- [56] PĂRPĂRIȚĂ, Elena, Raluca Nicoleta DARIE, Carmen-Mihaela PO-PESCU, Md. Azhar UDDIN a Cornelia VASILE. Structure–morphology–mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites. *Materials & Design* (1980-2015) [online]. 2014, **56**, 763-772 [cit. 2017-10-27]. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.12.033. ISSN 02613069. Dostupné z: <http://bit.ly/2h6Kmlo>
- [57] PENG, Yao, Ru LIU, Jinzhen CAO a Yu CHEN. Effects of UV weathering on surface properties of polypropylene composites reinforced with wood flour, lignin, and cellulose. *Applied Surface Science* [online]. 2014, **317**, 385-392 [cit. 2017-10-27]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.08.140. ISSN 01694332. Dostupné z: <http://bit.ly/2ixcm1P>
- [58] LI, Jingjing, Zhanqian SONG, Dagang LI, Shibin SHANG a Yong GUO. Cotton cellulose nanofiber reinforced high density polyethylene composites prepared with two different pretreatment methods. *Industrial Crops and Products* [online]. 2014, **59**, 318-328 [cit. 2017-10-27]. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.05.033. ISSN 09266690. Dostupné z: <http://bit.ly/2zz8icn>
- [59] IZZATI ZULKIFLI, N., N. SAMAT, H. ANUAR a N. ZAINUDDIN. Mechanical properties and failure modes of recycled polypropylene/microcrystalline cellulose composites. *Materials & Design* [online]. 2015, **69**, 114-123 [cit. 2017-10-27]. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.12.053. ISSN 02613069. Dostupné z: <http://bit.ly/2zfzWIj>
- [60] YEO, Jun-Seok, Dong-Wook SEONG a Seok-Ho HWANG. Chemical surface modification of lignin particle and its application as filler in the polypropylene composites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2015, **31**, 80-85 [cit. 2017-10-27]. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.06.010. ISSN 1226086x. Dostupné z: <http://bit.ly/2A9Ut0e>

- [61] BOZSÓDI, Brúnó, Vivien ROMHÁNYI, Piroska PATAKI, Dávid KUN, Károly RENNER a Béla PUKÁNSZKY. Modification of interactions in polypropylene/lignosulfonate blends. *Materials & Design* [online]. 2016, **103**, 32-39 [cit. 2017-11-01]. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.04.061. ISSN 02641275. Dostupné z: <http://bit.ly/2h45wke>
- [62] CHEN, Francis F. *Úvod do fyziky plazmatu*. Praha: Academia, 1984.
- [63] LIEBERMAN, Michael A. a Allan J. LICHTENBERG. *Principles of plasma discharges and materials processing*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1994. ISBN 0-471-00577-0.
- [64] ROTH, Reece J. *Industrial Plasma Engineering: Volume 1: Principles*. Londýn: IOP Publishing Ltd, 1995. ISBN 0-7503-0317-4.
- [65] YURI P. RAIZER. *Gas discharge physics*. Berlin: Springer, 1997. ISBN 9783642647604.
- [66] LESUEUR, H., A. CZERNICHOWSKI a J. CHAPELLE. *Le Journal de Physique Colloques*. 1990, **51**(C5).
- [67] FRIDMAN, A., A. CZERNICHOWSKI, J. CHAPELLE, JM. CORNIER, H. LESUEUR a J. STEVEFELT. *Le Journal de Physique Colloques*. 1994, **51**(C5), 1449.
- [68] FRIDMAN, A., S. NESTER, O. YARDIMCI, A. SAVELIEV a LA. KENNEDY. Gliding arc plasma instability. *Proceeding 13th International Symposium on Plasma Chemistry*. Beijing, 1997.
- [69] FRIDMAN, A., S. NESTER, L. A. KENNEDY, A. SAVELIEV a O. MUTAF-YARDIMCI. Gliding arc gas discharge. *Progress in Energy and Combustion Science*. 1999, (25), 211-231.
- [70] BARTOŠ, Petr. *Využití plazmových procesů v oblasti úpravy povrchu materiálů*. Praha, 2011. Habilitační práce. České vysoké učení v Praze.
- [71] HLADÍK, Jan. *Aplikace plazmových technologií pro úpravy a zúšlechťování povrchů práškových hmot*. Liberec, 2007. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Petr Špatenka

-
- [72] SLÁDKOVÁ, K. *Hmotnostní spektrometrie klastrů a nanomateriálů. Brno, 2010. Diplomová práce.* Masarykova univerzita v Brně.
- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] 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. 2017-05-24]. DOI: 10.1039/a702629c. ISSN 09565000. Dostupné z: <http://rsc.li/2z4GX1N>
- [76] INAGAKI, N. *Plasma surface modification and plasma polymerization*. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1996. ISBN 1566763371.
- [77] MORRA, M., E. OCCHIELLO a F. GARBASSI. Contact angle hysteresis in oxygen plasma treated poly(tetrafluoroethylene). *Langmuir* [online]. 1989, **5**(3), 872-876 [cit. 2017-05-24]. DOI: 10.1021/la00087a050. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <http://bit.ly/2h6d5GU>
- [78] GOLUB, M. A., T. WYDEVEN a R. D. CORMIA. *Langmuir*. 1991, (7), 1026.
- [79] IGANAKI, N., S. TASAKA a K. HIBI. *Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 1992, (30), 1425.
- [80] KO, T. M., J. C. LIN a S. L. COOPER. *Journal Colloid Interface Science*. 1993, (156), 207.
-

-
- [81] GANCARZ, J., G. POZNIAK a M. BRYJAK. *Eur. Polym. J.* 1999, (26), 333.
- [82] HOLLAHAN, J. R., B. B. STAFFORD, R. D. FALB a S. T. PAYNE. Attachment of amino groups to polymer surfaces by radio-frequency plasmas. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. **13**(4), 807-816 [cit. 2017-05-24]. DOI: 10.1002/app.1969.070130419. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://bit.ly/2lTVHdN>
- [83] MASON, M., K. P. VERCRUYSE, K. R. KIRKER, R. FRISCH, D. M. MARECAK, G. D. PRESTWICH a W. G. PITT. *Biomaterials*. 2000, (21), 31.
- [84] CHATELIER, R. C., X. XIE, T. R. GENGENBACH a H. J. GRIESSER. *Langmuir*. 1995, (11), 2576.
- [85] MEYER-PLATH, A. A., B. FINKE, K. SCHRODER a A. OHL. *Surface Coating Technology*. 2003, (174), 877.
- [86] MAHDAVIAN, M., B. RAMEZANZADEH, M. AKBARIAN, M. RAMEZANZADEH, P. KARDAR, E. ALIBAKHSHI a S. FARASHI. Enhancement of silane coating protective performance by using a polydimethylsiloxane additive. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2017, **55**, 244-252 [cit. 2017-10-28]. DOI: 10.1016/j.jiec.2017.07.001. ISSN 1226086x. Dostupné z: <http://bit.ly/2AkXifT>
- [87] 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.
- [88] JI, Young-Yeon, Yong-Cheol HONG, Suck-Hyun LEE, Sung-Dae KIM a Sang-Sik KIM. Formation of super-hydrophobic and water-repellency 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. 2017-10-28]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.06.151. ISSN 02578972. Dostupné z: <http://bit.ly/2zgrJWM>
-

-
- [89] 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. 2017-10-28]. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.08.031. ISSN 01448617. Dostupné z: <http://bit.ly/2h5EJUH>
- [90] 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. 2017-10-28]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.01.093. ISSN 02578972. Dostupné z: <http://bit.ly/2zAT86k>
- [91] 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. 2017-10-28]. DOI: 10.1016/j.vacuum.2012.12.009. ISSN 0042207x. Dostupné z: <http://bit.ly/2lQp9RO>
- [92] BULLA, D.A.P a N.I MORIMOTO. Deposition of thick TEOS PE-CVD silicon oxide layers for integrated optical waveguide applications. *Thin Solid Films* [online]. 1998, **334**(1-2), 60-64 [cit. 2017-05-25]. DOI: 10.1016/S0040-6090(98)01117-1. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://bit.ly/2AbxYrF>
- [93] RÖSCH, Lutz, Peter JOHN a Rudolf REITMEIER. Silicon Compounds, Organic. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2000 [cit. 2017-05-25]. DOI: 10.1002/14356007.a24_021. ISBN 3527306730. Dostupné z: <http://bit.ly/2zATJVC>
- [94] HMDSO. In: *Wikipedia:the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA):Wikimedia Foundation, 2001, [cit. 2015-12-13]. Dostupné z: <http://bit.ly/2y3ahkX>
- [95] JAUBERTEAU, J. L. a I. JAUBERTEAU. *Comparison of Hexamethyldisiloxane Dissociation Processes in Plasma*[online]. [cit. 2015-12-13]. DOI:10.1021/jp304694z. ISBN 10.1021/jp304694z. Dostupné z: <http://bit.ly/2j1a52P>
-

-
- [96] 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. 2015-12-13]. DOI:10.1016/S0257-8972(99)00264-9. ISBN 10.1016/S0257-8972(99)00264-9. ISSN 02578972. Dostupné z: <http://bit.ly/2zh7CII>
- [97] 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.
- [98] SONNENFELD, A., T. M. TUN, L. ZAJÍČKOVÁ, K. V. KOZLOV, H. E. WAGNER, J. F. BEHNKE a R. HIPPLER. Deposition Process Based on Organosilicon Precursors in Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure — A Comparison. *Plasmas and Polymers*. 2002, **6**(4), 237-266.
- [99] RAFIEE, J., H. GULLAPALLI, A. V. THOMAS, F. YAVARI, Y. SHI, P. M. AJAYAN a N. A. KORATKAR. Wetting transparency of graphene. *Nature Materials*. **11**(3), 217-222.
- [100] DEZELLUS, O. a N. EUSTATHOPOULOS. Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals. *Journal of Materials Science*. 2010, **45**(16), 4256-4564.
- [101] HAN, Hu, Hai-Feng JI a Ying SUN. The effect of oxygen vacancies on water wettability of a ZnO surface. *Chemical Chemistry Chemical Physics*. 2013, **39**(15), 16557-16565. DOI: 10.1039/C3CP51848E.
- [102] SHAFRIN, Elaine G. a ZISMAN, William A. Constitutive relations in the wetting of low energy surfaces and the theory of the retraction method of preparing monolayers 1. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. 1960, **64**(5), 519-524 [cit. 2017-05-30]. DOI: 10.1021/j100834a002. ISSN 0022-3654. Dostupné z: <http://bit.ly/2A9bhEL>
- [103] EUSTATHOPOULOS, Nicolas., Michael G. NICHOLAS a Béatrice. DREVET. *Wettability at high temperatures*. New York: Pergamon, 1999. ISBN 0-08-042146-6.
-

- [104] GOOD, Robert J. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review. *Journal of Adhesion Science and Technology* [online]. 1992, **6**(12), 1269-1302 [cit. 2017-05-30]. DOI: 10.1163/156856192X00629. ISSN 0169-4243. Dostupné z: <http://bit.ly/2zgaeWE>
- [105] PIERRE-GILLES DE GENNES, Franco, ise Brochard-Wyart a TRANSLATED BY AXEL REISINGER. *Capillarity and wetting phenomena drops, bubbles, pearls, waves*. New York: Springer, 2004. ISBN 9780387216560.
- [106] Wetting-diagram. In: *Lankem: Expertise in Surfactant Technology* [online]. United Kingdom, 2017 [cit. 2017-05-30]. Dostupné z: <http://www.lankem.eu/wetting-agents.html>
- [107] 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.
- [108] See System E. In: *Advex Instruments* [online]. [cit. 2017-05-30]. Dostupné z: <http://www.advex-instruments.cz>
- [109] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody: učebnice základů instrumentálních analytických metod*. 1. vyd. Ostrava: P. Klouda, 1996, 203 s. ISBN 80-902-1550-5.
- [110] HUMMEL, Dieter O. *Atlas of plastics additives: analysis by spectrometric methods*. New York: Springer, 2002, viii, 537 p. ISBN 35-404-2414-8.
- [111] ENEV, V., L. POSPÍŠILOVÁ, M. KLUČÁKOVÁ, T. LIPTAJ a L. DOSKOČIL. Spectral Characterization of Selected Natural Humic Substances. *Soil and Water Research*. 2014, **9**(1), 9-17. ISSN 1801-5395.
- [112] KANIA, P. *Infračervená spektrometrie* [online]. Praha [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <http://bit.ly/2qEIIyv>. Učební text. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.
- [113] PERKINELMER. Principles of FTIR. In: *SlideShare* [online]. 2009 [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <http://bit.ly/2qE9qDH>
-

- [114] SMITH, Brian C. *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. Boca Raton: CRC Press, 1996, 202 p. ISBN 08-493-2461-0.
- [115] HELMUT GÜNZLER, Hans-Ulrich Gremlich. *IR-Spektroskopie Eine Einführung*. 4th ed. Hoboken: John Wiley, 2012. ISBN 978-352-7662-883.
- [116] BASTL, Z. *Elektronová spektroskopie: ed. L. Eckertová*. Praha: Academia, 1990.
- [117] BASTL, Z. *Kvalitativní a kvantitativní analýza povrchů metodou XPS: Učební text Podzimní školy elektronové spektroskopie, Strážnice 1989*. Praha: Čs. spektroskopická společnost, 1989.
- [118] CASTLE, J. E. Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. D. Briggs and M. P. Seah (Editors). John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 1983, 533 pp., £44.50. *Surface and Interface Analysis* [online]. 1984, **6**(6), 302-302 [cit. 2017-05-31]. DOI: 10.1002/sia.740060611. ISSN 0142-2421. Dostupné z: <http://bit.ly/2Akj6YW>
- [119] WOODRUFF, D. P. a T. A. DELCHAR. *Modern techniques of surface science*. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 1994. ISBN 9780521424981.
- [120] BASTL, Z. *Fotoelektronová spektroskopie povrchů pevných látek* [online]. Praha, 1994 [cit. 2017-05-31]. Dostupné z: <http://bit.ly/2IU7KYt>. Učební text.
- [121] KUBÍNEK, R., K. ŠAFÁŘOVÁ a M. VŮJTEK. *Elektronová mikroskopie* [online]. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011 [cit. 2017-05-30]. ISBN 978-80-244-2739-3. Dostupné z: <http://bit.ly/2ziFP7J>
- [122] HULÍNSKÝ, V. a K. JUREK. *Zkoumání látek elektronovým paprskem*. Praha: SNTL Praha, 1982.
- [123] KALINA, T. a V. POKORNÝ. *Základy elektronové mikroskopie pro biology*. Praha: Univerzita Karlova, 1981.

- [124] VAN TENDELOO, Gustaaf. Procedures in electron microscopy. Edited by A. W. Robards and A. J. Wilson, Wiley, Chichester 1993, 700 pp., looseleaf, £ 275, ISBN 0-471-928-534. *Advanced Materials* [online]. 1994, **6**(3), 253-254 [cit. 2017-05-30]. DOI: 10.1002/adma.19940060321. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://bit.ly/2yzenFw>
- [125] SWALLOWE, G. M., ed. *Mechanical Properties and Testing of Polymers* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1999 [cit. 2017-11-02]. Polymer Science and Technology Series. ISBN 978-90-481-4024-4.
- [126] PRZYBYLAK, M., H. MACIEJEWSKI a A. DITKIEWICZ. *Preparation of highly hydrophobic cotton fabrics by modification with bifunctional silsesquioxanes in the sol-gel process*. Applied Surface Science. 2016, **387**, 163-174.
- [127] GUMULA, T., C. PALUSZKIEWICZ a S. BLAZEWICZ. *Study on thermal decomposition processes of polysiloxane polymers - From polymer to nanosized silicon carbide*. J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2009, (86), 375-380.
- [128] SHOKRI, B., M. A. FIROUZJAH a S. I. HOSSEINI. FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by Metal organic-based PECVD. *IPCS International Plasma Chemistry Society Proceedings*. Bochum (Německo), 2009, **19**.
- [129] PETCU, C., V. PURCAR, R. LANCHIS, et al. Synthesis and characterization of polymer-silica hybrid latexes and sol-gel-derived films. *Appl. Surf. Sci.* 2016, (389), 666-672.
- [130] JACOBS, K. H. Frey, G. Kienel. *Dünnschichttechnologie*. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1987. 691 + XVIII pages, numerous figures and tables, 395.00 DM, ISBN 3-18-400670-0. *Crystal Research and Technology* [online]. 1989, 24(12), 1232-1232 [cit. 2017-10-28]. DOI: 10.1002/crat.2170241209. ISSN 02321300. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/crat.2170241209>
- [131] ŠRAM, Vlastimil. *Funkční tenké vrstvy pro aplikace využívající pokročilé oxidační procesy*. České Budějovice, 2013. Diplomová práce. Jihočeská univerzita, Pedagogická fakulta. Vedoucí práce Marta Horáková.
-

- [132] NORIHIRO, H., T. MASAMICHI a H. KATSUHI. *Particles of oxidation catalyst and an exhaust purification filter*. 2012. Japonsko. 2012-203314. Uděleno 21. 11. 2013. Zapsáno 14. 9. 2012.
- [133] FINOT, E, S ROUALDES, M KIRCHNER, V ROUESSAC, R BERJOAN, J DURAND, J.-P GOUDONNET a L COT. Surface investigation of plasma HMDSO membranes post-treated by CF₄/Ar plasma. *Applied Surface Science* [online]. 2002, 187(3-4), 326-338 [cit. 2017-10-18]. DOI: 10.1016/S0169-4332(01)01047-9. ISSN 01694332.
- [134] TSUJI, K., M. NAKAYA, A. UEDONO a A. HOTTA. Enhancement of the gas barrier property of polypropylene by introducing plasma-treated silane coating with SiOx-modified top-surface. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2015, 284, 377-383 [cit. 2017-10-18]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.10.027. ISSN 02578972. Dostupné z: <http://bit.ly/2AiIAG9>
- [135] BHANTHUMNAVIN, W., P. WANICHAPICHART, W. TAWEE-PREEDA, S. SIRIJARUKULA a B. PAOSAWATYANYONG B., *Surface modification of bacterial cellulose membrane by oxygen plasma treatment*. *Surface & Coatings Technology*. 2016, (306), 272-278.
- [136] TADESCHI, S. T., K. POWERS, M. B. RANADE a H. EL SHALL. Dispersion of high aspect ratio particles in air. *AIChE Spring National Meeting, Conference Proceedings*. Orlando, FL, United States, 2006, 23-27.
- [137] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymerie*. Pardubice: Impresum, 2016. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné také z: <http://bit.ly/2zz8yrZ>
- [138] YASUDA, H. *Plasma polymerization*. Orlando: Academic Press, 1985. ISBN 978-0-12-768760-5.
- [139] VLADESCU, Marian, Razvan TAMAS, Ionica CRISTEA, Petr ŠPATENKA, Tat'ana VACKOVÁ, Vojtěch NOVÁČEK a Zdeňka JENÍKOVÁ. *Plasma and particles* [online]. In: . s. 1001-1003 [cit. 2017-10-10]. DOI: 10.1117/12.2243253. Dostupné z: <http://bit.ly/2Al5RYb>
-

Seznam publikovaných prací

Články v impaktovaných časopisech

HORÁKOVÁ, Marta, Pavel ČERNÝ, Pavel KŘÍŽ, Petr BARTOŠ a Petr ŠPATENKA. *Sputter Deposition of Nanostructured TiO₂ Thin Films*. IEEE Transactions on Plasma Science. 2014, č. 42, s. 2790-2791. DOI: 10.1109/TPS.2014.2326896.

Impact factor: 1,052

Příspěvky ve sbornících

ČERNÝ, Pavel, Marta HORÁKOVÁ, Irena ŠLAMBOROVÁ, Veronika ZAJÍCOVÁ, Petr ŠPATENKA a Jiří CERMAN. *Investigation of Plasma Treatment of Nanofiber Fabric*. In: 56th Annual Technical Conference Proceedings. Providence: Society of Vacuum Coaters, 2013, s. 552-558. ISSN 0737-5921.

ČERNÝ, Pavel, Marta HORÁKOVÁ, Irena ŠLAMBOROVÁ, Veronika ZAJÍCOVÁ, Petr ŠPATENKA a Jiří CERMAN. *Investigation of Plasma Sterilization of Nanofiber Fabric*. In: Potential Application of Plasma and Nanomaterials 2013 [CD]. Liberec: Technical University of Liberec, 2013. ISBN 978-80-7372-988-2.

ČERNÝ, Pavel, Jan HLADÍK, Michal ŠERÝ, Jiří CERMAN a Petr ŠPATENKA. *Universal computer-controlled laboratory plasma plant*. In: Book of Extended Abstracts: Potential and Application of Nanotreatment of Medical Surfaces. Liberec: Technical University of Liberec, 2012, s. 51-52. ISBN 978-80-7372-890-8.

Posterová sdělení

ČERNÝ, Pavel, Petr ŠPATENKA, Petr BARTOŠ a Taťána VACKOVÁ. *Plasma surface modification of cellulose and its application as filler in the polypropylene composites*. 16th International Conference on Plasma Surface Engineering. Garmisch-Partenkirchen, 2016.

BARTOŠ, Petr, Pavel KŘÍŽ, Petr ŠPATENKA, Pavel ČERNÝ, Marta HORÁKOVÁ, Jan PTÁČNÍK, Pavel OLŠAN a Zbyněk HAVELKA. *Treatment of seeds by microwave plasma discharge*. 15th International Conference on Plasma Surface Engineering. Garmisch-Partenkirchen, 2014.

Projekty a granty

- 2014 - 2015** **Vytvoření postdoktorandských pozic na JU a podpora intersektorální mobility formou odborných zahraničních stáží** (CZ.1.07/2.3.00/30.0006), podpora a asistence výzkumné činnosti, PF JU v Českých Budějovicích (asistent postdoka).
- 2012 - 2014** **CEPLANT - Nízkonákladové plazmové a nanotechnologické povrchové úpravy** (CZ.1.05/2.1.00/03.0086), PřF MU v Brně (výzkumný pracovník).