



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Optimalizace procesu hydrofilizace polypropylenového textilu pomocí DBD atmosférické plazmy

Diplomová práce

Studijní program: N3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942T002 – Nanomateriály

Autor práce: **Bc. Roman Pulíček**
Vedoucí práce: Ing. Josef Večerník, CSc.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

Optimization of hydrophilization process of polypropylene textile using DBD atmospheric pressure plasma

Diploma thesis

Study programme: N3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942T002 – Nanomaterials

Author: **Bc. Roman Pulíček**
Supervisor: Ing. Josef Večerník, CSc.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Roman Pulíček**
Osobní číslo: **M13000240**
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Optimalizace procesu hydrofilizace polypropylenového textilu pomocí DBD atmosférické plazmy**
Zadávající katedra: **Katedra chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proveďte zhodnocení současných znalostí o účincích DBD plazmy na polypropylenový textil formou rešeršní práce.
2. Navrhněte vhodné postupy stanovení fyzikálně chemických změn polypropylenového textilu v důsledku působení DBD atmosférické plazmy.
3. Navrženými postupy proveďte výzkum fyzikálně chemických změn polypropylenového textilu v závislosti na parametrech DBD plazmového zařízení a stanovte jejich optimální hodnoty.
4. Proveďte výzkum vybraných iontových a neiontových látek na proces DBD atmosférické plazmové úpravy polypropylenového textilu.



[Handwritten signature]

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. TAO, Xiaoping, Rongde LU a Hui LI. Electrical Characteristics of Dielectric-Barrier Discharges in Atmospheric Pressure Air Using a Power-Frequency Voltage Source. Plasma Science and Technology. 2012-08-01, vol. 14, issue 8, s. 723-727. DOI: 10.1088/1009-0630/14/8/08.
2. BRUGGEMAN, Peter a Ronny BRANDENBURG. Atmospheric pressure discharge filaments and microplasmas: physics, chemistry and diagnostics. Journal of Physics D: Applied Physics. 2013-11-20, vol. 46, issue 46, s. 464001-. DOI: 10.1088/0022-3727/46/46/464001.
3. JINKA, S., R. BEHRENS, C. KORZENIEWSKI, V. SINGH, A. ARUNACHALAM, S. PARAMESWARAN, G. COIMBATORE, R. KENDALL, R. WOLF a S. RAMKUMAR. Atmospheric pressure plasma treatment and breathability of polypropylene nonwoven fabric. Journal of Industrial Textiles. 2013-03-19, vol. 42, issue 4, s. 501-514. DOI: 10.1177/1528083712464257.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Josef Večerník, CSc.

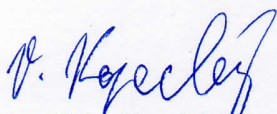
VEČERNÍK s.r.o.

Datum zadání diplomové práce:

8. října 2015

Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2016



prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan



prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 8. října 2015

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou 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 diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou 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.

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

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

Datum:

Podpis:

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu této práce Ing. Josefu Večerníkovi, CSc. za jeho odborné vedení a cenné rady. Děkuji také Mgr. Pavlu Hrabákovi, Ph.D. za pomoc s experimentálními měřeními. Poděkování patří také liberecké firmě MSV SYSTEMS CZ za možnost využití plazmatického zařízení. V neposlední řadě také oceňuji podporu poskytnutou projektem Výzkumné infrastruktury NanoEnviCz, podpořeným Ministerstvem mládeže, školství a tělovýchovy ČR pod č. LM2015073.

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá studiem plazmatické modifikace polypropylenové netkané textilie za účelem zvýšení její hydrifility. Plazmatické úpravy bylo docíleno použitím objemového dielektrického bariérového výboje (VDBD) ve vzduchu za atmosférického tlaku. Modifikovaná Washburnova metoda, ATR-FTIR spektroskopie a Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) byly použity pro zjištění fyzikálně chemických změn. Pro studium vrstvy nízkomolekulárního oxidovaného materiálu (LMWOM) byla použita metoda stanovení celkového organického uhlíku (TOC), metoda plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií (GC-MS) a metoda kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrií (LC-MS).

Klíčová slova:

VDBD, polypropylenová netkaná textilie, smáčivost, LMWOM, chromatografie

Abstract

This Diploma thesis deals with plasma treatment of polypropylene nonwoven fabric in order to increase its hydrofility. Volume dielectric barrier discharge (VDBD) in air at atmospheric pressure was used for plasma treatment. Modified Washburn method, ATR-FTIR spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) were used to determine physical and chemical changes. Total organic carbon (TOC) measurement, gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS) and liquid chromatography with mass spectrometry (LC-MS) were used in order of study of the layer of low molecular weight oxides material (LMWOM).

Keywords:

VDBD, polypropylene nonwoven fabric, wettability, LMWOM, chromatography

Obsah

Seznam obrázků	11
Seznam použitých symbolů	12
1 Úvod	13
2 Plazma	15
2.1 Plazmatické parametry	15
2.1.1 Stupeň ionizace	16
2.1.2 Debyeova délka	16
2.1.3 Plazmatický parametr	17
2.1.4 Plazmová frekvence	17
3 Plazmové zdroje pro úpravu povrchů	19
3.1 Koronový výboj	19
3.1.1 Typy koronového výboje	20
3.2 Dielektrický bariérový výboj	21
3.2.1 Mechanismus vzniku výboje	21
3.2.2 Objemový dielektrický bariérový výboj	23
3.2.3 Povrchový dielektrický bariérový výboj	24
3.2.4 Koplanární dielektrický bariérový výboj	25
3.3 Doutnavý výboj	25
3.4 Mikrovllně vázané plazma	26
4 Polymery	28
4.1 Základní dělení polymerů	28
4.2 Polypropylen	29
4.2.1 Vlastnosti a struktura	29
5 Plazmatická modifikace povrchu polymerních materiálů	31
5.1 Čištění a leptání povrchu	32
5.2 Povrchové reakce	33

5.3	Plazmatická polymerace	34
5.4	Účinek dielektrického bariérového výboje na polypropylenovou textili	35
6	Experimentální část	37
6.1	Použitá PP textilie	37
6.2	Předúprava PP textilie	38
6.3	Experimentální aparatura	39
6.4	Určení změny hydrofilicity PP textilie	41
6.5	ATR-FTIR spektrometrie	42
6.6	Stanovení TOC	43
6.7	Metoda GC-MS	44
6.8	Metoda LC-MS	45
6.9	Skenovací elektronová mikroskopie	46
7	Výsledky a diskuze	47
7.1	Smáčivost plazmaticky modifikované PP textilie	47
7.2	ATR-FTIR spektrometrie	52
7.3	Stanovení TOC	53
7.4	Metoda GC-MS	54
7.5	Metoda LC-MS	56
7.6	Skenovací elektronová mikroskopie	58
8	Závěr	59
	Literatura	62
	Přílohy	68
	A Grafy	69
	B Obsah přiloženého CD	70

Seznam obrázků

3.1	Schéma koronového výboje [6]	20
3.2	Časový vývoj formace mikrovýboje [12]	22
3.3	Rovinné a válcové uspořádání elektrod pro generaci VDBD [9]	23
3.4	Uspořádání elektrod pro generaci povrchového dielektrického bariérového výboje [10]	24
3.5	Uspořádání elektrod pro generaci koplánárního dielektrického bariérového výboje [10]	25
4.1	Strukturní vzorec polypropylenu	29
4.2	Strukturní vzorec izotaktického (nahore) a syndiotaktického (dole) polypropylenu [27]	30
5.1	Částice interagující z povrchem polymeru při plazmatické expozici [2]	32
5.2	Mechanismus plazmatické polymerace [39]	35
6.1	Polypropylenová netkaná textilie	39
6.2	Experimentální zařízení Uniplasma 140	40
6.3	Schématické znázornění DBD plazmatického reaktoru	40
6.4	Schématické znázornění měření smáčivosti vzorku PP textilie	41
7.1	Graf závislosti hmotnosti absorbované vody na době expozice v plazmatu pro dvě vzdálenosti elektrod	48
7.2	Graf závislosti hmotnosti absorbovaného roztoku na době expozice v plazmatu	49
7.3	Srovnání smáčivosti plazmaticky modifikované textilie před omytím (1) a po omytí (2) pro atmosférické DBD plazma a mikrovlnné plazma (MW)	51
7.4	Porovnání absorpčních infračervených spekter PP textilie modifikované a nemodifikované	52
7.5	Závislost celkového obsahu organického uhlíku na době expozice v plazmatu	53
7.6	Závislost plochy píky na době expozice pro jednotlivé látky	55

7.7	Závislost intenzity záření na m/z pro dobu expozice 5s pro měřený výluh (modře) a pozadí (červeně)	56
7.8	Závislost intenzity záření na m/z pro dobu expozice 3s pro měřený výluh (modře) a pozadí (červeně)	57
7.9	Snímky neupravené (vlevo) a plazmaticky modifikované (vpravo) textilie z elektronového mikroskopu	58
A.1	Graf chromatogramů nemodifikované textilie (světle zelená), vzduchového pozadí (růžová) a modifikovaných vzorků s dobou expozice 0,6 s (červená), 1,2 s (světle zelená), 2 s (oranžová) a 3s (modrá) . .	69

Seznam použitých symbolů

ATR	Attenuated total reflection - Zeslabený totální odraz
CDBD	Coplanar dielectric barrier discharge - Koplanární dielektrický bariérový výboj
DBD	Dielectric barrier discharge - Dielektrický bariérový výboj
ESI	Electrospray ionization - Ionizace elektrosprejem
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy - Infračervená spektroskopie s fourierovou transformací
CDBD	Coplanar dielectric barrier discharge
GC	Gas chromatography - Plynová chromatografie
LC	Liquid chromatography - Kapalinová chromatografie
LMWOM	Low molecular weight oxides material - Nízkomolekulární oxidovaný materiál
MS	Mass spectrometry - Hmotnostní spektrometrie
MW	Microwave - Mikrovlna
PEG	Polyethylenglykol
PP	Polypropylen
SDBD	Surface dielectric barrier discharge - Povrchový dielektrický bariérový výboj
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TOC	Total organic carbon - Celkový organický uhlík
VDBD	Volume dielectric barrier discharge - Objemový dielektrický bariérový výboj

1 Úvod

Plazmová modifikace je jednou z cest k docílení změny povrchových vlastností široké škály materiálů. Její výhodou je to, že ovlivňuje pouze povrchové vlastnosti materiálů, jako např. adheze, hydrofilita či hydrofobicita, za současného zachování vlastností vnitřní struktury. Na jedné straně máme plazma generované za sníženého tlaku, které sebou ovšem přináší nutnost používat nákladné vakuové komory a samotný proces plazmatické modifikace je časově náročný z důvodu nutnosti odčerpání atmosféry z komory. Z tohoto důvodu se pro průmyslové aplikace stále více používají zařízení pro generování plazmatu za atmosférického tlaku, jako např. plazma dielektrického bariérového výboje (DBD) použité v této práci.

Polypropylen (PP) je přirozeně vysoce hydrofobní materiál. Z tohoto důvodu je snaha o navýšení jeho povrchové energie a z toho vyplývajícího zlepšení smáčivosti povrchu PP. V průmyslu se běžně provádí modifikace PP textilií chemickou cestou, a to aplikací nánosu povrchově aktivní látky. Tomuto procesu říkáme lubrikace textilie. Tento proces není z finančního hlediska také nijak příznivý, proto je snahou průmyslu najít alternativu, jakou je např. právě plazmatická modifikace za atmosférického tlaku, která je technologicky a finančně nenáročná. Předmětem této práce je nalézt optimální podmínky pro plazmatickou modifikaci PP textilie pomocí plazmatu generovaného objemovým DBD za účelem zvýšení její hydrofility.

Úkolem této diplomové práce bylo seznámit se s problematikou plazmatické modifikace PP textilie. Dále navrhnout vhodné postupy stanovení fyzikálně chemických změn PP textilie v důsledku působení DBD atmosférického plazmatu a těmito postupy nalézt optimální parametry nastavení DBD plazmového zařízení. Posledním úkolem bylo provést výzkum vlivu iontových a neiontových látek na proces plazmatické modifikace PP textilie.

Diplomová práce je rozdělena do dvou hlavních částí. Úvodní část je věnována teoretické stránce dané problematiky a je rozdělena do čtyř kapitol. Druhá kapitola obsahuje obecný popis plazmatu a zahrnuje také vysvětlení jednotlivých plazmatických parametrů. Ve třetí kapitole je uveden popis zařízení využívajících se pro generaci plazmatu za atmosférického tlaku. Čtvrtá kapitola je věnována stručnému

popisu polymerů. Najdeme zde také popis vlastností a struktury polypropylenu. Pátá neboli závěrečná teoretická kapitola je věnována problematice plazmatické modifikace polymerních materiálů. Najdeme zde popis interakcí, ke kterým dochází při vystavení polymerního materiálu účinkům plazmatu.

Druhá část je věnována experimentální části a je rozdělena do dvou kapitol. V šesté kapitole je uveden popis samotného experimentu, tzn. popis použitého experimentálního materiálu, popis všech použitých zařízení a metod. Poslední kapitola je věnována získaným výsledkům a jejich diskuzi.

2 Plazma

Na Zemi běžně rozlišujeme tři základní skupenství hmoty, mezi něž patří skupenství pevné, kapalné a plynné. Plazma je často označována jako čtvrté skupenství hmoty. Jedná se o skupenství hmoty tvořené souborem nabitých a neutrálních částic, pro který platí, že velikost celkového prostorového náboje je rovna nule. Tato vlastnost se označuje pojmem kvazineutralita. Plazma se skládá z elektronů, kladných a záporných iontů, excitovaných atomů, disociovaných molekul a fotonů. Na Zemi se plazma přirozeně vyskytuje pouze minimálně, a to z důvodu velkých energetických nároků na jeho existenci. Příkladem výskytu plazmatu na Zemi může být blesk, polární záře, Eliášův ohně a ionosféra. Toto jsou příklady výskytu plazmatu bez zásahu člověka, nicméně nalezneme zde i široké využití plazmatu člověkem, a to od běžně používaných žárovek až po průmyslové aplikace, jako je např. řezání či obrábění materiálů. Většina baryonové hmoty, tzn. známé hmoty složené z protonů, nukleonů a elektronů, ve vesmíru je právě ve formě plazmatu. Plazma ve vesmíru najdeme ve hvězdách, mlhovinách, slunečním větru a dále také tvoří většinu mezihvězdného prostoru. Často se uvádí, že plazma tvoří až 99 % baryonové hmoty [1, 2].

Slovo plazma vychází z řeckého slova $\pi\lambda\alpha\sigma\mu\alpha$ a poprvé bylo použito českým vědcem Janem Evangelistou Purkyně v polovině 19. století. Slovo plazma použil pro označení tekutiny, která zůstane po odstranění všech buněk z krve. Takové tekutině říkáme krevní plazma. V souvislosti s ionizovaným plynem byl pojem plazma poprvé použit v roce 1927 americkým chemikem Irvingem Langmuirem, kterému chování tohoto stavu hmoty připomínalo právě krevní plazmu. V následujících letech se výzkum plazmatu postupně rozšiřoval. Vývoj rádia vedl k objevení zemské ionosféry, která způsobovala odraz radiových vln. V roce 1952 došlo k vytvoření vodíkové bomby, což vedlo ke snaze vědců využít řízenou termojadernou fúzi [1].

2.1 Plazmatické parametry

Plazmatické parametry jsou veličiny umožňující popis vlastností plazmatu. Mezi základní plazmatické parametry řadíme stupeň ionizace plazmatu, teplotu plazmatu, Debyeovu délku a plazmovou frekvenci [3].

2.1.1 Stupeň ionizace

Stupeň ionizace je jedním ze základních parametrů popisující plazma. Jedná se o parametr udávající, jaká část z celkového počtu částic daného systému je ionizovaná. Stupeň ionizace definujeme jako

$$\alpha = \frac{n_i}{n}, \quad (2.1)$$

kde n_i vyjadřuje počet ionizovaných částic a n vyjadřuje celkový počet částic v daném systému. V závislosti na stupni ionizace rozlišujeme plazma na slabě a silně ionizované. Ve slabě ionizovaném plazmatu převládá koncentrace neutrálních molekul. V silně ionizovaném plazmatu naopak převládá koncentrace nabitých molekul [3].

2.1.2 Debyeova délka

Díky přítomnosti volných nosičů náboje (elektrony, ionty) se v objemu plazmatu vytvoří elektrostatické pole, které bude zpětně silově působit na přítomné nabitě částice. Vzájemná interakce dvou nabitých částic v objemu plazmatu bude záviset na vzájemné vzdálenosti. Budou-li se nacházet v dostatečně blízké vzdálenosti, tak se jejich interakce bude řídit Coulombovým zákonem. Ovšem pokud se částice budou nacházet ve vzdálenosti větší, tak dojde k odstínění coulombické interakce. Tento jev se nazývá Debyeovo stínění a jeho důsledkem je právě samotná kvazineutralita plazmatu [1, 3].

Debyeova délka označuje vzdálenost, do které jsou náboje v plazmatu vnímány jako nestíněné, a lze ji definovat vztahem

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.2)$$

kde ε_0 je permitivita vakua, k je Boltzmanova konstanta, T_e je teplota elektronů, n_e je hustota elektronů a e je náboj elektronu. Z rovnice (2.2) vyplývá, že s rostoucí hustotou elektronů se Debyeova délka zmenšuje. Se zvyšující se teplotou elektronů se Debyeova délka bude naopak zvyšovat [1, 3].

Ionizovaný plyn můžeme označit pojmem plazma pouze tehdy, pokud je hustota nabitých částic natolik vysoká, aby byla splněna podmínka, že Debyeova délka je

mnohem menší než dimenze systému L neboli

$$\lambda_D \ll L. \quad (2.3)$$

2.1.3 Plazmatický parametr

Dalším parametrem plazmatu souvisejícím s Debyeovou délkou je tzv. plazmatický parametr [3]. Tento parametr vyjadřuje počet částic N_D v Debyeově sféře, kterou lze definovat jako kouli o poloměru λ_D . Určíme ho pomocí vztahu

$$N_D = n \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3. \quad (2.4)$$

Ionizovaný plyn může být nazýván plazmatem pouze tehdy, pokud je plazmatický parametr mnohem větší než jedna neboli

$$N_D \gg 1. \quad (2.5)$$

2.1.4 Plazmová frekvence

Již jsme se dozvěděli, že plazma je jako celek kvazineutrální, nicméně v objemu menším než je Debyeova sféra dochází k lokálním odchylkám od neutrality plazmatu. Tyto odchylky způsobí vznik elektrických sil, na které budou nejrychleji reagovat právě elektrony, a to díky jejich nízké hmotnosti v porovnání s ionty. Reakce elektronů na lokální odchylky bude v podobě oscilací, které budou mít určitou frekvenci. Této frekvenci říkáme plazmová frekvence a můžeme ji určit pomocí vztahu

$$\omega_p = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.6)$$

kde m_e je hmotnost elektronu [1, 3].

Již výše jsme uvedli, že ionizovaný plyn můžeme nazvat plazmatem, splňuje-li podmínky (2.3) a (2.5). Nicméně je zapotřebí splnit ještě třetí podmínku, která souvisí právě s plazmovou frekvencí. Aby byla daná podmínka splněna, musí být plazmová frekvence vyšší než frekvence srážková. Uvažujme slabě ionizovaný plyn. Takovýto plyn nemůžeme nazvat plazmatem, protože nabitě částice se s neutrálními atomy srážejí tak často, že jejich pohyb již není řízen silami elektromagnetickými. V takovém případě totiž převládají síly hydrodynamické. Označíme-li střední dobu

srážek mezi nabitými částicemi a neutrálními atomy τ , pak pro splnění třetí podmínky plazmatu musí platit

$$\omega_p \tau > 1, \quad (2.7)$$

tzn. že součin mezi plazmovou frekvencí a střední dobou srážek musí být větší než jedna, abychom mohli ionizovaný plyn nazvat plazmatem [1, 3].

3 Plazmové zdroje pro úpravu povrchů

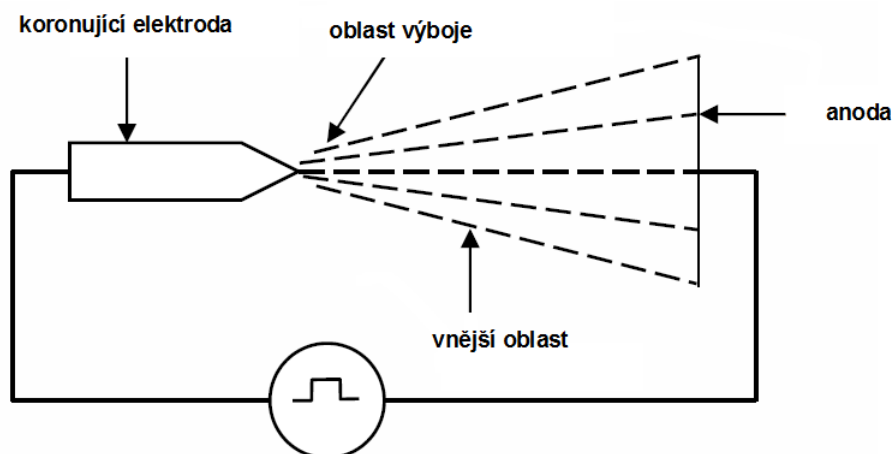
V posledních letech lze pozorovat nárůst publikací zabývajících se studiem plazmatu generovaného za atmosférického tlaku a jeho využití jak v průmyslové, tak i vědecké oblasti. Na druhé straně máme plazma generované za sníženého tlaku, které má také široké využití, a to např. v oblasti mikroelektroniky a technologie materiálů. Nicméně takového plazmatu lze dosáhnout pouze s využitím objemných vakuových komor, což s sebou přináší nejen vysoké náklady, ale také časovou náročnost samotného procesu. Z těchto důvodů je soustředěna stále větší pozornost právě plazmatu generovanému za atmosférického tlaku. Mezi jeho výhody patří nízké náklady a jednoduchá konstrukce zařízení pro jeho generaci [4, 5].

V této kapitole se zaměříme na popis zařízení sloužících ke generaci plazmatu za atmosférického tlaku využívajících se pro povrchovou úpravu materiálů. Postupně si představíme koronový výboj, dielektrický bariérový výboj a doutnavý výboj. Nakonec se stručně podíváme na popis zařízení sloužícího ke generaci plazmatu za sníženého tlaku využívající mikrovlnný generátor.

3.1 Koronový výboj

Koronový výboj je atmosférický výboj vznikající v silném elektrickém poli v okolí ostrých hran, drátů či hrotů, kde je elektrické pole silně nehomogenní. Nehomogenity pole je dosaženo právě použitím asymetrických tvarů elektrod. Zařízení pro generaci koronového výboje je složeno ze dvou protilehlých elektrod, z nichž jedna je běžně rovinná a druhá, tzv. koronující elektroda, je ve formě hrotu či drátu. Tyto elektrody jsou připojeny ke zdroji vysokého napětí. Schéma takového zařízení pro generaci koronového výboje můžeme vidět na obrázku 3.1.

Ke vzniku samotného koronového výboje dochází pouze v malé oblasti kolem asymetrické elektrody, kterou označujeme jako ionizační oblast. Zbylý prostor od hranice ionizační oblasti k rovinné elektrodě označujeme jako vnější oblast koronového výboje. V závislosti na velikosti přivedeného napětí bude docházet ke zme-



Obrázek 3.1: Schéma koronového výboje [6]

nšování či zvětšování ionizační oblasti. Se zvyšujícím se napětím se ionizační oblast bude zvětšovat, tzn. že vnější oblast koronového výboje se bude zmenšovat, což může nakonec vést až k jejímu zániku. Nicméně v tom případě se již nemůžeme bavit o koronovém výboji, protože se bude jednat o výboj doutnavý nebo obloukový [5, 6].

3.1.1 Typy koronového výboje

V závislosti na polaritě koronující elektrody rozlišujeme koronu kladnou a zápornou. U kladné korony je koronující elektroda připojena ke kladnému pólu zdroje a protilehlá rovinná elektroda k pólu zápornému. V případě záporné korony je tomu naopak. Rozdíl mezi kladnou a zápornou korunou je ve stabilitě samotného výboje. Kladný koronový výboj je stabilní ve všech plynech, nicméně záporný koronový výboj je stabilní pouze v plynu elektronegativním, tj. v plynu jehož molekuly jsou schopné vytvořit záporný iont (např. kyslík, halogeny) [7, 8].

Dalším typem koronového výboje je tzv. bipolární koronový výboj. Tento typ výboje vzniká v případě, kdy obě elektrody mají podobné poloměry křivosti, tzn. obě elektrody jsou tedy koronující. Na jedné z elektrod bude docházet ke vzniku kladného koronového výboje a na druhé ke vzniku záporného koronového výboje [7, 8].

Výše uvedené rozdělení koronového výboje platí, použijeme-li na zdroji stejnosměrné napětí. Dále se v praxi také využívá buzení koronového výboje pomocí střídavého či radiofrekvenčního napětí [7].

3.2 Dielektrický bariérový výboj

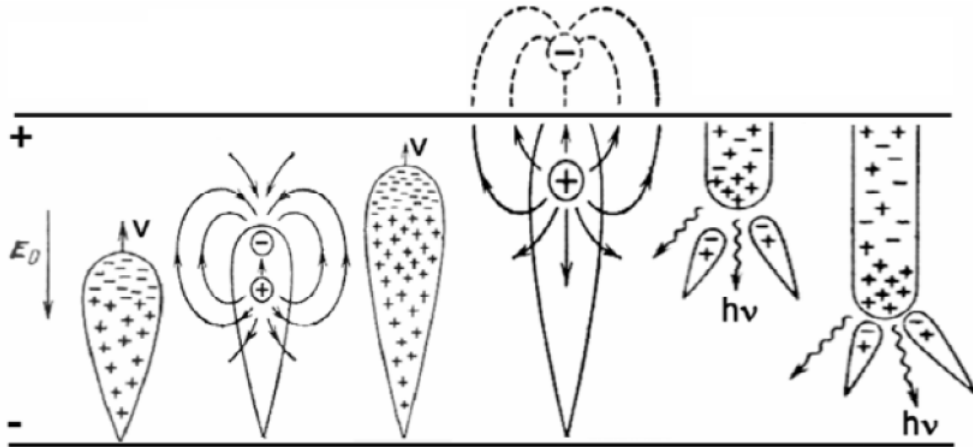
Dielektrický bariérový výboj (zkráceně DBD - dielectric barrier discharge) je znám již více než jedno století a jeho první experimentální výsledky byly z oblasti generace ozonu. V dnešní době má tento typ výboje celkem široké využití. Používá se např. pro průmyslovou výrobu ozonu, v CO₂ laserech, excimerových lampách, plazmových televizích, pro povrchovou modifikaci pevných látek a mnoho dalších [9].

DBD je buzen v prostoru mezi dvěma elektrodami, z nichž alespoň jedna je pokryta vrstvou s dielektrického materiálu o vysoké dielektrické pevnosti, jako např. sklo, keramika či tenké polymerní vrstvy. Přítomnost alespoň jedné dielektrické vrstvy mezi dvojicí elektrod, na které je přivedeno střídavé napětí, je snadnou cestou pro dosažení nízkoteplotního nerovnovážného plazmatu za atmosférického tlaku. Dielektrická bariéra zde plní funkci kondenzátoru, z toho důvodu nemůže být dielektrický bariérový výboj vybuzen aplikací stejnosměrného napětí. Pro dosažení DBD se běžně používá střídavé napětí o velikosti 1-100 kV a frekvencí od 50 Hz do jednotek megahertzů [5, 9].

Vlastnosti samotného výboje jsou ovlivněny řadou faktorů, a to geometrickou konfigurací elektrod, vlastnostmi dielektrického materiálu, velikostí budícího napětí, frekvencí a nakonec také pracovním plynem. Podle uspořádání elektrod rozlišujeme tři základní typy dielektrického bariérového výboje, a to výboj objemový, povrchový a koplanární [10].

3.2.1 Mechanismus vzniku výboje

Již bylo zmíněno, že plazma generované při atmosférickém tlaku je nerovnovážné, tzn. je tvořeno velkým počtem mikrovýbojů. Říkáme, že DBD operuje v tzv. filamentárním módu. Dále existuje také mód difuzní, nicméně pro dosažení homogenního plazmatu za atmosférického tlaku je nutné pracovat v optimálních podmínkách [11]. Samotné formování mikrovýbojů neboli filamentů probíhá následovně. Uvažujme dvojici planárních elektrod, na které je přivedeno střídavé napětí. Budeme-li přivedené napětí zvyšovat, dosáhneme hodnoty potřebné pro průraz plynu v mezielektrodovém prostoru [10]. Schéma vzniku mikrovýboje můžeme vidět na obrázku 3.2



Obrázek 3.2: Časový vývoj formace mikrovýboje [12]

V prvním kroku dochází k uvolnění elektronů z katody, které se pohybují směrem k anodě. Během své cesty narážejí do částic plynu, což vede k jejich ionizaci, tzn. ke vzniku kladného iontu za uvolnění elektronu. Elektrony budou předbíhat kladné ionty a dojde ke vzniku tzv. elektronové laviny. Na obrázku vidíme, že se lavina postupně rozšiřuje. Tento jev je způsoben difuzí elektronů [8, 12].

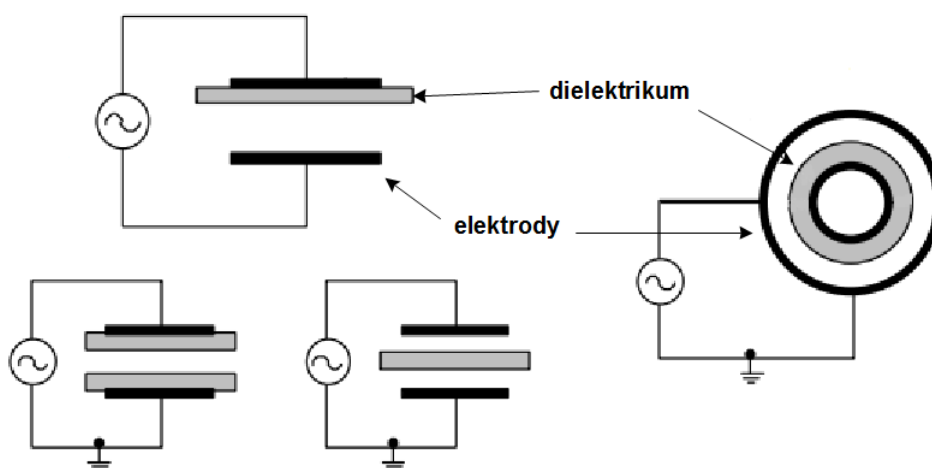
Lavina má tvar rotačního kužele s osou kolmou na elektrody. V čele laviny dojde k nahromadění elektronů, které dorazí na katodu jako první a zanechají tak za sebou kanál s kladným prostorovým nábojem. V tomto okamžiku je narušena homogenita elektrického pole v mezielektrodovém prostoru, což má za následek ionizaci plynu ve stopě laviny. Vznikne ionizační vlna šířící se od anody ke katodě. Tato vlna se nazývá kladný streamer a může dosahovat rychlosti v řádu 10^8 cm/s , tzn. že vzdálenost mezi elektrodami překoná v řádu nanosekund. V čele původní laviny docházelo ke vzniku excitovaných atomů a iontů, které při následné deexcitaci emitují vysokoenergetické fotony procesem zvaným fotoionizace. Vzniklé fotony způsobí ionizaci plynu a vznik sekundárních lavin, které se budou pohybovat směrem k hlavě kladného streamu [8, 12].

Směrem ke katodě se šíří kladný streamer, který obsahuje plazma. Vodivost plazmatu je v této chvíli ještě velmi malá. Ovšem s postupným přibližováním kladného streameru k povrchu katody dochází k nárůstu elektrického pole. V okamžiku jejich kontaktu dojde k velkému nárůstu elektrického pole, což způsobí vytržení elektronů z katody a vznik zpětné vlny o vysoké rychlosti šířící se k anodě. V elek-

trickém kanálu za čelem zpětné vlny vzniká plazma s vysokou vodivostí. V okamžiku kontaktu zpětné vlny a anody dojde v el. kanálu k prudkému nárůstu proudu, což způsobí silnou ionizaci a ohřev plynu. Dojde k expanzi plynu a vzniku rázové vlny. Pokud by mezi elektrodami nebylo přítomné dielektrikum, došlo by ke zkratování elektrod, tzn. ke vzniku obloukového výboje. Nicméně v našem případě dielektrikum přítomno je a ke zkratu tedy nedojde. Jak již bylo zmíněno vložené dielektrikum se chová jako kondenzátor, který omezuje množství přeneseného náboje, tzn. výboj samovolně zanikne. [8, 12]

3.2.2 Objemový dielektrický bariérový výboj

Objemový dielektrický bariérový výboj (zkráceně VDBD - volume dielectric barrier discharge) je generován mezi dvojicí paralelních rovinných nebo válcových elektrod. Podmínkou je samozřejmě přítomnost dielektrika v mezielektrodovému prostoru. Tento typ bariérového výboje je v průmyslu nejvíce využíván. Schématické znázornění běžně využívaných zařízení pro generaci VDBD můžeme vidět na obrázku 3.3. Pro rovinné i pro válcové uspořádání elektrod existují tři případy umístění dielektrické vrstvy. Na obrázku můžeme tyto případy umístění dielektrika vidět u rovinného uspořádání elektrod, nicméně stejné případy umístění dielektrika platí také pro válcové uspořádání elektrod [10].



Obrázek 3.3: Rovinné a válcové uspořádání elektrod pro generaci VDBD [9]

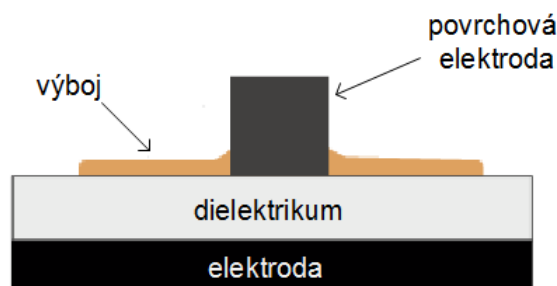
Samotný výboj hoří v celém mezielektrodovému prostoru a je tvořen velkým poč-

tem mikrovýbojů neboli filamentů. Jejich počet je ovlivněn velikostí přivedeného napětí. Použijeme-li nízké napětí, ale stále dostatečné ke vzniku výboje, mikrovýboje mají tendenci hořet stále na stejných místech. To je způsobeno zbytkovými náboji na dielektriku, které způsobí nepatrné zesílení elektrického pole právě v těchto místech. Přivedeme-li na elektrody vyšší hodnotu napětí, mikrovýboje již budou vznikat na náhodných místech na dielektriku, protože zbytkový náboj na dielektriku bude rozložen [10].

Výhodou tohoto uspořádání je relativně velký objem generovaného plazmatu a technická nenáročnost samotného zařízení.

3.2.3 Povrchový dielektrický bariérový výboj

Povrchový dielektrický bariérový výboj (zkráceně SDBD - surface dielectric barrier discharge) je generován v relativně tenké vrstvě na povrchu dielektrika, což můžeme vidět na obrázku 3.4. V praxi se pro generaci SDBD využívá zařízení skládající se z plátové elektrody, na které je vrstva dielektrika a na této vrstvě jsou paralelně umístěné elektrody, a to nejčastěji v podobě pásků [10, 13].



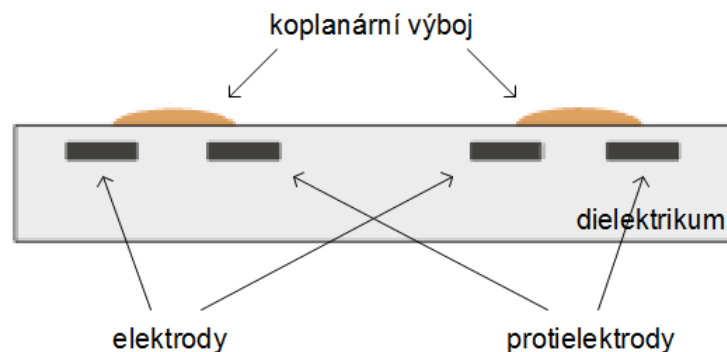
Obrázek 3.4: Uspořádání elektrod pro generaci povrchového dielektrického bariérového výboje [10]

Na rozdíl od výboje objemového, kde byly mikrovýboje kolmé na dielektrickou vrstvu, jsou mikrovýboje v případě výboje povrchového s dielektrickou vrstvou rovnoběžné. Velikost přivedeného napětí ovlivňuje to, jak bude samotný výboj rozšířen, tzn. v jaké vzdálenosti od povrchové elektrody bude hořet. Čím vyšší bude přivedené napětí, tím větší bude vzdálenost hoření povrchového výboje [10, 13].

Výhodou zařízení pro generaci povrchového dielektrického bariérového výboje je to, že vzniklá plazma pokrývá velkou plochu, nicméně hoří pouze v tenké vrstvě, což může být pro mnoho aplikací nevhodné [13].

3.2.4 Koplanární dielektrický bariérový výboj

Koplanární dielektrický bariérový výboj (zkráceně CDBD - coplanar dielectric barrier discharge) je generován mezi dvojicí elektrod, které jsou uzavřeny v dielektrickém materiálu. Toto uspořádání můžeme vidět na obrázku 3.5. Elektrody jsou umístěny blízko povrchu dielektrika a jejich vzdálenost je řádově $100\mu m$. Samotný výboj vzniká v plynném prostředí na povrchu dielektrika mezi elektrodami, které jsou připojeny na opačné póly zdroje. Výboj začíná a končí na dielektriku v oblasti, kde jsou umístěny elektrody. Generované plazma je tvořeno mikrovýboji, jejichž počet je úměrný amplitudě přivedeného napětí [10, 14].



Obrázek 3.5: Uspořádání elektrod pro generaci koplanárního dielektrického bariérového výboje [10]

Pro vybuzení koplanárního výboje je zapotřebí využít vyššího napětí v porovnání s výbojem objemovým [15].

3.3 Doutnavý výboj

Tento typ výboje je většinou realizován za sníženého tlaku. V praxi se tento typ výboje používá např. v reklamních trubcích či zářivkách. Doutnavý výboj je bu-

zen v prostoru mezi dvěma elektrodami, na které je přivedeno stejnosměrné nebo radiofrekvenční napětí. Při atmosférickém tlaku je tento druh výboje běžně nestabilní, nicméně za vhodných podmínek je možné získat stabilní doutnavý výboj za atmosférického tlaku [16].

Pro získání stabilního doutnavého výboje za atmosférického tlaku je podle [17, 18] zapotřebí splnit následující předpoklady. Prvním předpokladem je použití zdroje s frekvencí vyšší než 1 kHz. Dále je zapotřebí vložit vrstvu dielektrického materiálu do mezielektrodového prostoru. V neposlední řadě je nutné nařadění atmosféry v mezielektrodovém prostoru. K tomuto účelu bylo použito helium, a to z důvodu jeho nízké hodnoty průrazného napětí [16].

Stabilního doutnavého výboje za atmosférického tlaku bylo dále dosaženo v experimentální studii [19]. Pro tento účel byl použit zdroj o frekvenci 50 Hz a na místo běžných elektrod byly použity elektrody v podobě jemného vodivého pletiva. Výsledkem práce byla stabilizace doutnavého výboje ve vzduchu, argonu, kyslíku a dusíku. Stabilita výboje v tomto uspořádání byla dále potvrzena řadou dalších studií [16].

Stabilizací doutnavého výboje za atmosférického tlaku buzeného stejnosměrným napětím se zabývá např. studie [20]. V této studii bylo dosaženo vzniku stabilního doutnavého výboje ve vzduchu s možností kontinuálního chodu.

3.4 Mikrovlnně vázané plazma

V této podkapitole se zaměříme na stručný popis zařízení pro generaci plazmatu využívajícího mikrovlnný zdroj. Tato část je zahrnuta z toho důvodu, že před zadáním samotné diplomové práce probíhala plazmatická modifikace textilie pomocí mikrovlnně vázaného plazmatu ve vakuu.

Mikrovlnnou částí elektromagnetického spektra rozumíme elektromagnetické vlny s frekvencí 0,3–300 GHz, což odpovídá vlnovým délkám 0,1–100 cm. Přičemž v průmyslové oblasti se pro generaci mikrovlnného plazmatu zpravidla používají mikrovlnné zdroje pracující na frekvenci 2,45 GHz [21].

Konstrukci samotného zařízení pro generaci mikrovlnného plazmatu lze shrnout do několika základních prvků. Základem je samozřejmě zdroj mikrovlnného záření,

což bývá typicky magnetron. Dále zde najdeme prvek sloužící k ochraně magnetronu před zpětně odraženou energií, kterému se říká cirkulátor. Dalším prvkem je reflektometr. Jsou zde přítomny také systémy sloužící k chlazení a pro dodávání pracovního plynu. Důležitým prvkem je také plazmový aplikátor, jehož funkcí je přenos energie z mikrovlnného záření do samotného plazmatu. Podrobné informace o dané problematice lze nalézt v [21].

4 Polymery

Polymery jsou obecně makromolekulární sloučeniny, jejichž řetězec je složen z opakujících se jednotek, kterým říkáme monomery. Polymerní molekuly mají velmi vysokou molekulární hmotnost. Jsou to látky s velmi rozsáhlou škálou struktur a z toho vyplývajících vlastností. První člověkem použité polymery byly polymery označované jako přírodní, do kterých můžeme zařadit např. bavlnu, kaučuk, škrob atd.. Syntetické polymery se poprvé objevily již v 19. století, nicméně do průmyslu se dostali až v první polovině 20. století, což mělo velký vliv na rozvoj světového hospodářství. V současné době jsou polymerní materiály spojeny téměř se všemi oblastmi lidského života [22, 23].

4.1 Základní dělení polymerů

Pojem polymer je spojen s velmi širokou škálou látek, které mají různé chemické a fyzikální vlastnosti, proto je jejich dělení poněkud složitější. Polymery lze dělit z hlediska různých kritérií, jako je např. jejich původ, chování za běžné a zvýšené teploty, mechanismus formace, struktura, takticita, atd. [24].

Podle jejich původu dělíme polymery na *přírodní polymery*, neboli biopolymery, a na *polymery syntetické*. Jako biopolymery označujeme polymerní látky, které vznikly v přírodě bez jakéhokoliv zásahu člověka. Na druhé straně máme polymery syntetické, které jsou vytvořeny člověkem. Do dělení dle původu lze zahrnout i jakousi mezikategorii, a to člověkem modifikované biopolymery. Jako příklad můžeme uvést nitrocelulózu, methylcelulózu a mnoho dalších [24].

Z hlediska jejich chování za běžné a zvýšené teploty lze polymery rozdělit na *elastomery* a *plasty*. Elastomery jsou polymery, které lze za běžných podmínek deformovat bez porušení. To označuje jako deformaci vratnou, tzn. elastomer se vrátí do původního stavu za předpokladu, že nepřekročíme mez pružnosti. Do této skupiny patří např. kaučuky. Další skupinou jsou plasty, které jsou za běžných podmínek tvrdé. Tvarovatelnými, neboli plastickými, se stávají až při zvýšené teplotě. Plasty lze rozdělit do dvou skupin, a to na *termoplasty* a *Termosety*. Termoplast je takový materiál, jehož změna ze stavu plastického do stavu tuhého je vratná. U termosetů

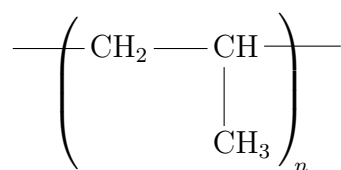
je tato změna nevratná, a to z důvodu chemické reakce, která proběhne ve struktuře termosetu a dojde při ní k reorganizaci polymerní struktury [23, 24].

4.2 Polypropylen

Polypropylen byl poprvé úspěšně připraven italským vědcem Giuliem Nattou v roce 1954. V současné době se jedná o jeden z komerčně nejvíce využívaných polymerů, a to hlavně z důvodu jeho nízké ceny, výborným mechanickým a fyzikálním vlastnostem a dále také jeho chemické a tepelné odolnosti [25, 26].

4.2.1 Vlastnosti a struktura

Polypropylen řadíme mezi termoplasty. Vyrábí se z propenu (C_3H_6) za přítomnosti Ziegler-Nattových katalyzátorů [25]. Jeho strukturní vzorec můžeme vidět na obrázku 4.1. Jedná se o monomerní jednotku, z které je ve výsledku vytvořen polymerní řetězec.

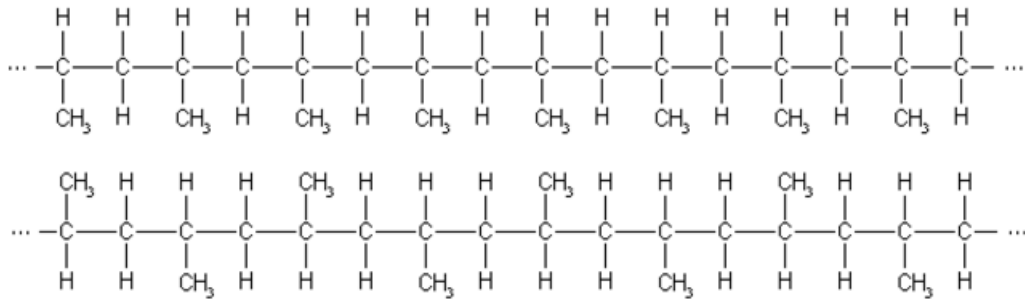


Obrázek 4.1: Strukturní vzorec polypropylenu

Můžeme si povšimnout, že monomerní jednotka polypropylenu není symetrická. To vede k existenci různých izomerů, tzn. sloučenin se stejným molekulárním vzorcem, ale s rozdílnou strukturou. Podle takticity lze polypropylen rozdělit na tři konfigurační uspořádání, a to polypropylen *izotaktický*, *syndiotaktický* a *ataktický*.

Jak můžeme vidět v obrázku 4.2, izotaktický polypropylen, umístěn v horní části obrázku, má všechny methylové skupiny ($-CH_3$) umístěny na jedné straně řetězce. U syndiotaktického polypropylenu, v obrázku umístěn dole, se methylové skupiny pravidelně střídají. V neposlední řadě máme polypropylen ataktický. Na rozdíl od předchozích případů jsou u něho methylové skupiny náhodně uspořádány. Většina světové produkce je ve formě izotaktického polypropylenu [25, 26].

Konfigurační uspořádání má velký vliv na vlastnosti polypropylenu. Důvodem je rozdílný stupeň krystalinity pro různá konfigurační uspořádání. Nejvyššího stupně



Obrázek 4.2: Strukturní vzorec izotaktického (nahore) a syndiotaktického (dole) polypropylenu [27]

krystalinity je dosaženo v případě izotaktického polypropylenu. Nicméně dosáhnout 100 % krystalického podílu je praxi nemožné. Vždy se v polymeru bude nacházet také amorfní fáze, která bude ovlivňovat výsledné vlastnosti. Čím vyšší bude podíl amorfní fáze, tím horší budou zpravidla výsledné vlastnosti polymerního materiálu [25, 26].

Teplota tání polypropylenu je přibližně v intervalu $135 - 165^{\circ}\text{C}$ a její velikost závisí na konfiguračním uspořádání a krystalinitě. Pro izotaktický polypropylen s vysokým stupněm krystalinity se bude teplota tání blížit hodnotě 165°C . Hustota polypropylenu je v intervalu $0,875 - 0,908 \text{ g/cm}^3$. Další vlastnosti lze nalézt v [28].

Problémem většiny polymerních materiálů je jejich nízká hodnota povrchové energie. To platí i pro polypropylen, u kterého se tato hodnota běžně pohybuje v intervalu $29 - 32 \text{ mJ/m}^2$, což ho řadí mezi hydrofobní materiály. Nízká hodnota povrchové energie je způsobena jeho chemickou strukturou, skládá se pouze z atomů uhlíku a vodíku. Absence polárních skupin tedy řadí polypropylen do materiálů se špatnou smáčivostí a adhezí [25, 26]. Z tohoto důvodu je snaha o zvýšení hodnoty povrchové energie a to jak cestou chemickou, tak i fyzikální. Tato práce je zaměřena na zvýšení povrchové energie polypropylenové textilie cestou plazmatické modifikace povrchu.

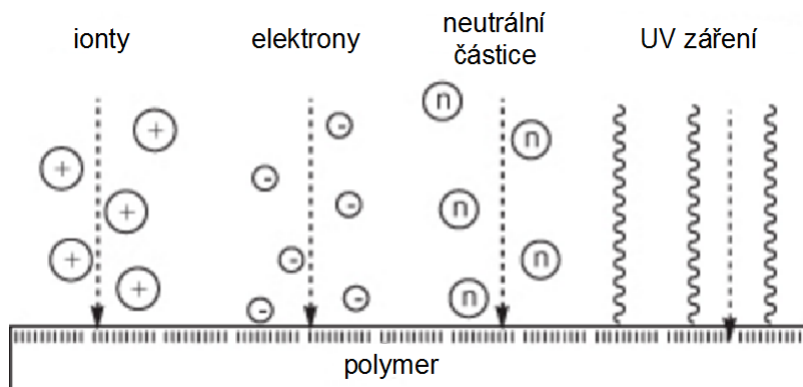
5 Plazmatická modifikace povrchu polymerních materiálů

V posledních letech jsou kladeny velké nároky na vlastnosti polymerních materiálů, a to zejména na vlastnosti mechanické. Nicméně z hlediska využití polymerních materiálů v praxi jsou důležité také jejich povrchové vlastnosti. Již výše bylo zmíněno, že problémem nemalé řady polymerů je jejich nepolární chemická struktura, která negativně ovlivňuje povrchové vlastnosti. V případě textilních materiálů to má za následek špatnou smáčivost, nízkou schopnost barvení a tisku. V případě kompozitních materiálů se projeví nedostatečná adheze vláken s pojivem. Problém nepolárního povrchu se objevuje hlavně u polyolefinů, do kterých patří také polypropylen [29, 30].

Jednou z cest pro ovlivnění povrchových vlastností polymerních materiálů je právě plazmatická modifikace. Výhodou plazmatické modifikace materiálů je to, že samotné plazmatické procesy ovlivňují pouze povrchovou vrstvu materiálu, tzn. vnitřní struktura zůstává beze změny. To vede k zachování mechanických vlastností plazmaticky upravovaných materiálů [2, 30].

V předchozích kapitolách jsme uvedli, že plazma obsahuje volné elektrony, kladné a záporné ionty, excitované atomy, disociované molekuly a fotony. Znázornění interakce těchto částic můžeme vidět na obrázku 5.1. Vystavíme-li polymerní materiál působení částic obsažených v plazmatu, dojde k fyzikálním a chemickým změnám povrchu daného materiálu [2, 30].

V této kapitole si postupně představíme interakce, ke kterým může docházet při expozici polymerního materiálu s plazmatem. Povrchovou modifikaci polymerních materiálů můžeme rozdělit do třech kategorií. První kategorií je čištění a leptání povrchu odstraněním materiálu z povrchu. Další kategorií jsou povrchové reakce vedoucí ke vzniku funkčních skupin a síťování polymerního povrchu. V neposlední řadě depozice tenkých filmů na povrch materiálu [31].



Obrázek 5.1: Částice interagující z povrchem polymeru při plazmatické expozici [2]

5.1 Čištění a leptání povrchu

Povrchové čištění pomocí plazmy slouží k odstranění kontaminantů, jenž se mohou vyskytovat na povrchu materiálů. Čistota povrchu je důležitá z hlediska následné úpravy materiálů, jako je např. povlakování materiálu funkční vrstvou. Plazmatické čištění povrchu je často prováděno za nízkého tlaku. Budeme-li uvažovat atmosférické plazma, které je tvořeno vysokoenergetickými částicemi, jejichž energie je řádově vyšší než-li hodnota vazebné energie mezi atomy polyolefinů (C–C, C–H), bude docházet nejenom k čištění povrchu ale také k jeho leptání [2, 32].

Podle [33] může proces leptání polymerního materiálu probíhat třemi cestami. První z nich je chemická reakce částic plazmatu (radikály, ionty, atd.) s povrchem polymeru. To můžeme označit jako chemické leptání. Druhou cestou je fyzikální proces, při kterém jsou povrchové vrstvy polymerního materiálu odprašovány. Tento jev je způsoben bombardováním povrchu ionty o vysoké energii. Poslední cestou je interakce UV záření, přítomného v plazmatu, které má za následek disociaci chemických vazeb na povrchu polymerního materiálu. To vede ke vzniku nízkomolekulárního materiálu. Zmíněné procesy plazmatického leptání probíhají najednou, nelze si zvolit pouze jeden z nich [2, 34].

Vlivem plazmy mohou na povrchu polymeru vznikat degradační produkty, které vytvoří tenkou vrstvu. Tento děj probíhá hlavně v případě plazmatické modifikace materiálů při atmosférickém tlaku. Vzniklou vrstvu označujeme jako nízkomolekulární oxidovaný materiál (zkráceně LMWOM - low molecular weight oxides ma-

terial). Tato vrstva je s povrchem polymeru pouze slabě spojena (adhezí) nebo v některých případech téměř vůbec, což má za následek její mechanickou, chemickou a tepelnou nestabilitu [2].

V závislosti na parametrech při samotné plazmatické modifikaci bude docházet k různé efektivitě leptání povrchu. Mezi tyto parametry řadíme výkon výboje, pracovní tlak, doba expozice, typ polymeru a pracovního plynu [2, 34].

Z hlediska polymerních textilií je plazmatické leptání cestou k ovlivnění morfologie jejich povrchu, což vede k výraznému zvětšení plochy povrchu textilie. Tím dojde ke zlepšení vlastností jako je např. jejich smáčivost a adheze při tisku či barvení [30].

5.2 Povrchové reakce

Plazmatická modifikace nezpůsobuje pouze odebrání materiálu z polymerního povrchu vlivem čištění a leptání, ale dochází také k významným chemickým změnám samotného povrchu. Vlivem kolizí částic, vyskytujících se v plazmatu, dochází na povrchu polymerního materiálu ke štěpení polymerního řetězce, což způsobí formaci radikálů. To umožní, aby na povrchu došlo k chemickým reakcím jako je navázání funkčních skupin či síťování [2, 34].

Plazmatická funkcionalizace umožňuje připravit povrch, který bude mít specifickou funkci jako je např. zvýšená hydrofilita povrchu, způsobená navázáním polárních funkčních skupin. Radikály vytvořené působením plazmatu na povrch polymerního materiálu umožní, aby došlo k chemické reakci s reaktivními částicemi plazmatu. To umožní vytvoření funkčních skupin jako $-OH$, $-CHO$, $-COOH$, NH_2 a mnoho dalších. Funkcionalizace povrchu specifickými funkčními skupinami je závislá na použitém pracovním plynu. V tabulce 5.1 jsou uvedeny příklady funkčních skupin jejichž produkce je nejpravděpodobnější pro dané pracovní plyny/páry. V případě plazmatické funkcionalizace povrchu při atmosférickém tlaku, kde je jako pracovní plyn použit vzduch, není možné dosáhnout cíleného navázání určité funkční skupiny. V takovém případě bude na povrchu polymerního materiálu vznikat celá řada funkčních skupin jako jsou např. výše zmíněné [2, 30, 35].

V praxi je rozšířené použití inertních plynů jako je helium, neon a argon, přičemž

Tabulka 5.1: Příklady funkčních skupin produkovaných při použití daných pracovních plynů/par [2]

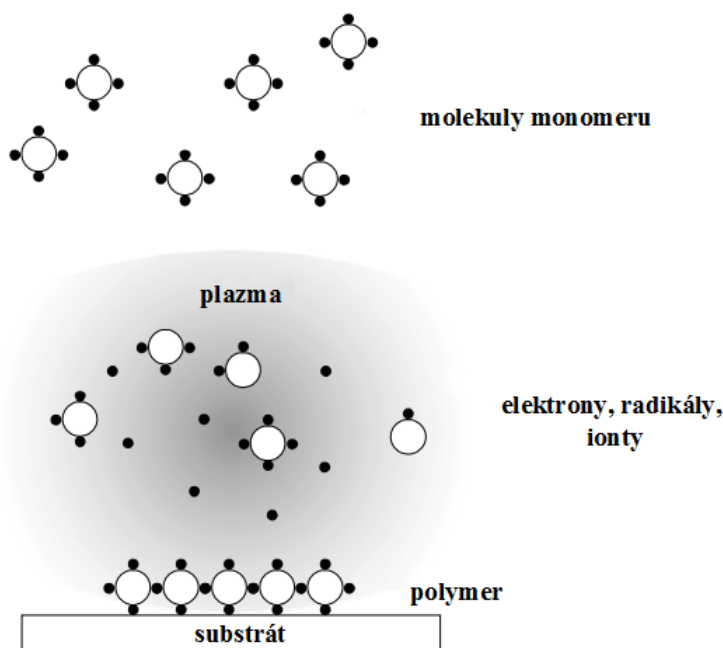
Pracovní plyn/pára	Funkční skupina
O ₂ , H ₂ O, H ₂ O ₂	–OH
NH ₃ , N ₂ H ₄ , N ₂	–NH ₂
CO ₂	–COOH
CS ₂ , H ₂ S	–SH
SO ₂ , SO ₃	–SO ₃ H
CF ₄ , SF ₆ S, XeF ₂ S, NF ₃ , BF ₃ , SiF ₄	–F
CCl ₄	–Cl
Br ₂ , HCBBr ₃	–Br

argon je z nich rozšířen nejvíce, a to díky jeho nízké ceně. Použití inertních plynů se týká hlavně plazmatické modifikace za sníženého tlaku, nicméně je možné ho použít i za vyššího tlaku, kde plní funkci naředění pracovního plynného prostředí. Použitím inertního plynu, jak jeho název vypovídá, docílíme toho, že nebude docházet k reakcím mezi radikály na povrchu polymerního materiálu a částicemi pracovního plynu. Použijeme-li inertní plyn, tak nebude docházet ke vzniku funkčních skupin. Na povrchu vytvořené radikály tedy mohou reagovat pouze mezi sebou, což způsobí síťování. Pro průmyslové využití to má význam v tom, že dojde ke zvýšení pevnosti a tvrdosti povrchu polymerního materiálu [35–37].

5.3 Plazmatická polymerace

Jak již z názvu vyplývá, plazmatická polymerace je proces, při kterém dochází k formaci polymerního materiálu vlivem plazmatu. V podstatě se jedná o depozici polymerního filmu na požadovaný substrát. Samotný proces plazmatické polymerace probíhá běžně za sníženého tlaku. Jeho mechanismus můžeme vidět na obrázku 5.2. Na rozdíl od běžné polymerace je u plazmatické polymerace dosaženo transformace

monomeru do podoby polymeru vlivem elektronů, iontů a radikálů obsažených v objemu plazmatu. Působením těchto částic dochází k disociaci a ionizaci monomerního plynu. Vzniklé radikály se absorbují na povrch substrátu, kde spolu posléze reagují a vytváří tak polymerní film. Polymery vytvořené plazmatickou polymerací nejsou tvořeny pouze jednoduchými monomerními jednotkami, které se opakují. Jejich struktura je běžně složitější, a to z toho důvodu, že obsahují jednotky, které jsou zesíťované či fragmentované [34, 38].



Obrázek 5.2: Mechanismus plazmatické polymerace [39]

5.4 Účinek dielektrického bariérového výboje na polypropylenovou textílii

V této kapitole jsme uvedli interakce, ke kterým může docházet při kontaktu polymerního materiálu s plazmatem. Zmíněné procesy samozřejmě platí také pro polypropylenovou textílii. Samotnou modifikací vlastností polypropylenového textilu či filmu pomocí dielektrického bariérového výboje se zabývá řada vědeckých studií [41–46]. Jak jsme již v předchozím textu zmínili, polypropylen je jedním z nejvíce využívaných polymerů v průmyslové oblasti. Jeho nevýhodou jsou ovšem špatné po-

vrchové vlastnosti, které je možné ovlivnit právě použitím dielektrického bariérového výboje. Hlavním cílem většiny studií je zlepšení smáčivosti a adheze.

Částice přítomné ve vzduchu jsou ionizovány přítomností vysokoenergetických elektronů, což vede ke vzniku ionizovaných atomů a molekul, které mohou následně interagovat s povrchem PP matrice. Dochází k oxidaci vlivem ozonu, kyslíku a dusíku za vzniku velké řady oxidačních i redukčních produktů. Přítomností vysokoenergetických elektronů dochází také ke změně morfologie povrchu, která způsobí nárůst specifického povrchu. To může vliv jak na zlepšení adheze PP vláken, tak na jejich smáčivost [40].

Vědecká studie [41] se zabývá plazmatickou modifikací polypropylenových vláken pomocí DBD plazmy. V experimentu byl jako pracovní plyn použit vzduch ředěný heliem. Výboj byl buzen napětím o velikosti 12-18 kV a frekvence byla nastavena na hodnotu 2 kHz. Doba expozice vláken byla v intervalu od 1 do 3 minut. Pomocí experimentu s ponořením vláken do vody bylo potvrzeno zvýšení hydrofility. Byl také zaznamenán nárůst obsahu kyslíku z hodnoty 2,5% na hodnotu 4,8%.

Studie [42] se zabývá vlivem frekvence, použité pro generaci DBD plazmy, na modifikaci polypropylenů. V experimentu byli použity dvě hodnoty frekvencí, a to 60Hz a 17kHz. Bylo zjištěno, že při obou frekvencích dochází k tvorbě nízkomolekulárního oxidovaného materiálu (LMWOM) na povrchu vlivem degradace polypropylenového řetězce. Nicméně v případě vyšší hodnoty frekvence došlo k redukci vzniklého LMWOM.

Studie [45] se zabývá vlivem použitého pracovního plynu a výkonu na modifikaci polypropylenové textilie při atmosférickém tlaku. V experimentu jsou použity tři pracovní plyny (He, He/O₂, He/O₂/H₂O) při třech hodnotách výkonu (750, 1050, 1400 W). Ve všech případech došlo ke zlepšení smáčivosti povrchu. Nejméně v případě, kdy byl jako pracovní plyn použito čisté helium a naopak největší nárůst ve zlepšení smáčivosti byl zaznamenán při použití kombinace helia a kyslíku.

6 Experimentální část

Cílem této práce je hydrofilizace polypropylenové textilie, které je docíleno plazmatickou modifikací za atmosférického tlaku použitím objemového bariérového dielektrického výboje. V této kapitole je popsán použitý experimentální materiál, zařízení pro generaci DBD atmosférického plazmatu, použité experimentální postupy a metodika měření.

6.1 Použitá PP textilie

Experimentálním materiálem pro tuto práci byla polypropylenová netkaná textilie, jejíž parametry si představíme v následujícím textu. Základem textilie je polypropylenová stříž od firmy Trevos Košťálov s produktovým označením MOSTEN B. Tato stříž byla vyrobena jednostupňovým kompaktním zvlákňováním z polypropylenového granulátu. Podrobný postup výroby lze nalézt v [47]. Výsledná polypropylenová stříž obsahuje vlákna o délce 60mm a jemnosti 2,9 dtex. Jednotka tex udává délkovou hustotu vlákna, tzn. vyjadřuje hmotnost vlákna v gramech na 1 km délky. V případě textilních materiálů se častěji používají desetiny texu, tzv. decitex (dtex). Jemnost 2,9 dtex tedy znamená, že hmotnost vlákna o délce 10km bude 2,9g. Použitá PP stříž byla upravená procesem zkadeření, což má za následek vznik obloučkových vláken. V našem případě se jedná o šest obloučků na jeden centimetr délky vlákna. Tento proces je důležitý z hlediska soudržnosti vláken [47]. Po výrobě byla na PP vlákna nanášena lubrikace s produktovým označením STANTEX S6527, která je běžně komerčně používána pro hydrofilní úpravu PP.

Výroba samotné PP netkané textilie probíhala ve firmě MITOP, a to pomocí technologie oboustranného vpichování. Při výrobním procesu dochází k periodickému pronikání jehel, které jsou zakončeny ostny, PP stříží. Pronikající jehly způsobí reorientaci vláken a výraznou redukci tloušťky vlákenné vrstvy. Tento proces vede k vytvoření netkané textilie o plošné hmotnosti kolem 200 g/m².

Volba použité PP textilie se může zdát pro tento experiment nevhodná, nicméně byla provedena s ohledem na účel použití této textilie, který není předmětem této práce. Plazmatická modifikace dané textilie je jedním z procesních kroků, které bylo

nutné optimalizovat, což je cílem této práce.

6.2 Předúprava PP textilie

Pro experimentální účely byla daná textilie nařezána na 10 cm široké role. Před samotnou plazmatickou modifikací bylo nutné odstranit chemickou lubrikaci z povrchu vláken netkané textilie. Kontrola účinnosti čistícího procesu byla prováděna smáčecím pokusem uvedeným v podkapitole 6.4. Po otestování několika metodických postupů, ve kterých byla zjištěna účinnost čištění čistou vodou, alkalickým a kyselým roztokem, byl nakonec k tomuto účelu použit postup následující. Čištění PP textilie probíhalo za pohybu, a to při rychlosti 1 m/min. Na textilií byl nejprve nanášen 1% roztok hydroxidu sodného (NaOH), který zajistil okamžité uvolnění lubrikace z povrchu vláken a tím rychlé smočení textilie. Poté bylo nutné uvolněnou lubrikaci spolu s roztokem NaOH odstranit. Toho bylo dosaženo proudovým čištěním za použití pitné vody. Nakonec byla textilie ještě propláchnuta demineralizovanou vodou. Po omytí bylo nutné textilií usušit. Prvním krokem bylo odsátí vody z netkané textilie. Posléze byl k dosušení textilie použit vzduchový nůž.

Před samotnou plazmatickou modifikací byla textilie tepelně upravena. Tento krok je do výrobního procesu zahrnut z důvodu uhlazení povrchu a dosažení kompaktnější podoby netkané textilie. Proces tepelné úpravy probíhal pomocí dvou tlakových válců o teplotě 140 °C. Na obrázku 6.1 můžeme vidět PP netkanou textilií, která je připravena k procesu plazmatické modifikace.

Jedním z úkolů práce bylo zjistit vliv různých látek na samotný proces plazmatické modifikace. Nanášení samotných látek probíhalo v průběhu předúpravy textilie. Tento krok byl umístěn za proplach demineralizovanou vodou, tzn. že po proudovém čištění pitnou vodou a proplachu demineralizovanou vodou byl na textil nanášen roztok s obsahem požadované látky. Následně byla textilie standardně odsáta, dosušena vzduchovým nožem a tepelně upravena.



Obrázek 6.1: Polypropylenová netkaná textilie

6.3 Experimentální aparatura

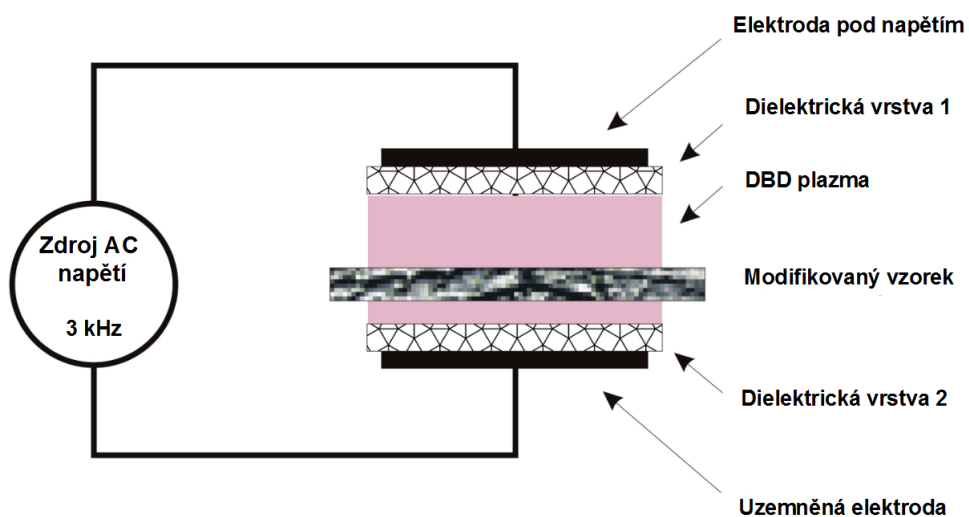
Plazmatická modifikace PP netkané textilie byla prováděna na zařízení s produktovým označením Uniplasma 140, které můžeme vidět na obrázku 6.2. Jedná se o zařízení, které je majetkem firmy MSV SYSTEMS CZ, sloužícího ke generování VDBD plazmatu za atmosférického tlaku. Zařízení je složeno ze samotného plazmatického reaktoru a dopravníkového pásu. Slouží k plazmatické modifikaci materiálů s omezenou šířkou, jako jsou např. textilie či folie.

Plazmatický reaktor, jehož schematické znázornění můžeme vidět na obrázku 6.3, má pro tento experiment následující konfiguraci. Skládá se z dvojice planárních elektrod vyrobených ze slitiny stříbro-měď Ag80Cu. Obě elektrody jsou pokryty vrstvou dielektrického materiálu. Vrchní elektroda, na kterou je přivedeno napětí, je pokryta korundovou destičkou (Al_2O_3) o tloušťce 1 mm. Spodní elektroda, která je uzemněná, je pokryta korundovou destičkou o tloušťce 1,2 mm. Obě elektrody mají obdélníkový tvar a jejich rozměr je 18x110 mm, tloušťka elektrod je 8 mm. U elektrod je použito pasivní chlazení za pomoci žebrování. Samotná vzdálenost mezi elektrodami je volně nastavitelná pomocí závitového mechanismu, nicméně pro tento experiment byla nastavena na 4 mm a 5 mm, protože při větších vzdálenostech elektrod přecházel výboj do silně filamentárního módu. Výboj je buzen střídavým napětím o velikosti 20 kV. Budicí frekvence je nastavena na hodnotu 3 kHz a proudový limit výstupního proudu má hodnotu 0,8 A. Hodnota frekvence je volena s ohledem



Obrázek 6.2: Experimentální zařízení Uniplasma 140

na stabilitu výboje. Při frekvenci 3 kHz je v tomto uspořádání reaktoru dosaženo vzniku stabilního výboje. Nominální výkon použitého plazmatického reaktoru je v rozmezí 100-120 W.



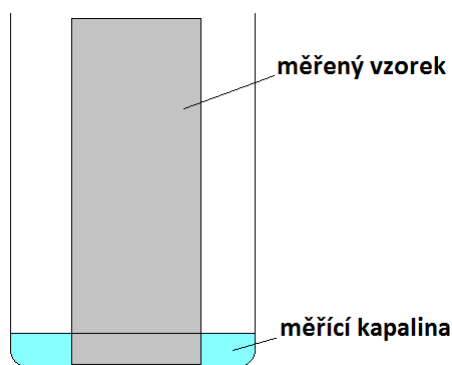
Obrázek 6.3: Schématické znázornění DBD plazmatického reaktoru

Plazmatická modifikace PP netkané textilie probíhala za atmosférického tlaku.

Pracovním plynem byl vzduch s relativní vlhkostí 30-35 %.

6.4 Určení změny hydrofility PP textilie

Pro zjištění vlivu plazmatické modifikace na PP textílii byla použita modifikovaná Washburnova metoda. Měřila se hmotnost roztoku nasáknutého do vertikálně umístěného vzorku za určitý čas. Pro samotné měření byla použita čistá demineralizovaná voda, roztoky NaOH a NH_4OH , ve všech případech o laboratorní teplotě ($20\text{ }^\circ\text{C}$). Měření probíhalo na vzorcích o rozměru 100x40 mm. Schématické znázornění měření můžeme vidět na obrázku 6.4 a samotný postup měření byl následující. Vzorek o zmíněném rozměru byl nejprve zvážen, aby se dala určit hmotnost roztoku, kterou vzorek nasákne. Dále byl vzorek ve vertikální poloze vložen do úzké kádinky obsahující 15 ml měřicího roztoku a ve vertikální poloze ponechán po dobu 120 s. Po uplynutí tohoto času byl vzorek z kádinky vyjmut a znovu zvážen. Z rozdílu hmotností vzorku před a po samotném měření zjistíme hmotnost absorbované roztoku. Měření smáčivosti plazmaticky modifikovaných vzorků bylo provedeno pro různé doby expozice PP textilie. Doba expozice se nastavovala řízením rychlosti dopravníkového pásu, tzn. rychlostí pohybu PP textilie plazmatickým prostředím. Pro každou dobu expozice bylo provedeno měření smáčivosti minimálně pětkrát pro statistické zpracování naměřených výsledků.



Obrázek 6.4: Schématické znázornění měření smáčivosti vzorku PP textilie

Pro všechny testované vzorky bylo provedeno stanovení přibližné hodnoty povrchové energie, a to pomocí testovacích inkoustů od firmy ARCOTEST GmbH.

Jedná se o roztoky s definovanou hodnotou povrchové napětí. Při měření byly použity toxické (modré) inkousty, které jsou standardizovány v normě ISO. Pro měření byla použita sada testovacích inkoustů ve standardním rozsahu 28 - 56 mN/m. Při samotném měření byla kapka inkoustu o dané hodnotě povrchového napětí nanášena na povrch textilie. Pokud dojde k rozptí či vsáknutí inkoustu do objemu textilie, můžeme prohlásit, že povrchová energie měřeného vzorku je shodná či vyšší než je hodnota povrchového napětí použitého inkoustu. Pokud ovšem dojde k formaci kapky na povrchu textilie bude hodnota povrchové energie testovaného vzorku nižší, nežli je hodnota povrchového napětí použitého inkoustu a bude nutné použít inkoust s nižší hodnotou. Každý plazmaticky modifikovaný vzorek byl otestován před omytím a po alkalickém omytí, tzn. po odstranění vrstvy LMWOM. Samotné omytí probíhá tak, že nejprve dojde ke smočení textilie v 1% roztoku NaOH, kde je textilie ponechána po dobu 30 s. Poté je textilie velmi důkladně omyta v demineralizované vodě a nakonec vysušena v rotační odstředivce [48].

6.5 ATR-FTIR spektrometrie

Pro určení rozdílu v chemické struktuře, mezi plazmaticky modifikovanou textilií a textilií bez modifikace, byla použita metoda ATR-FTIR (Attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy). Měření probíhalo na infračerveném spektrometru s modelovým označením Nicolet iZ10. Přístroj operuje ve střední oblasti infračerveného spektra $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Pro samotné měření byla použita technika ATR. Jedná se o techniku zeslabení totální reflektance, ve které byl jako měřicí krystal použit krystal z germania. Výhodou této techniky je to, že umožňuje rychlé měření vzorků bez nutnosti jakékoliv přípravy. Technika ATR pracuje na principu detekce změn infračerveného paprsku, ke které dochází při kontaktu totálně odraženého paprsku s měřeným vzorkem. Při měření je vzorek v přímém kontaktu s krystalem. V závislosti na operačních podmínkách dochází k penetraci záření do hloubky $0,5-5 \mu\text{m}$ [49]

6.6 Stanovení TOC

Pro kvantitativní analýzu vrstvy nízkomolekulárního oxidovaného materiálu (LMWOM), vznikajícího na povrchu PP textilie vlivem degradace jejího povrchu při procesu plazmatické modifikace, bylo použito zařízení Analytik jena multi N/C 2100 S. Toto zařízení umožňuje měřit celkový obsah organického uhlíku (TOC - total organic carbon), který je obsažen v kapalném vzorku. Samotné měření probíhá tak, že nejprve dojde k okyselení kapalného vzorku pomocí kyseliny chlorovodíkové (HCl) za účelem odstranění anorganického uhlíku (uhličitanů) ze vzorku. Následně je organická část vzorku oxidována a vzniklé spaliny jsou vedeny na infračervený detektor, na kterém se stanoví celkový obsah organického uhlíku.

Pro samotné měření TOC bylo třeba připravit výluhy z plazmaticky modifikovaných textilií. Pro tento účel bylo nutné použít pouze čistou demineralizovanou vodu. Alkalické roztoky s obsahem NaOH či NH_4OH by pro tento účel byly vhodnější, protože zajistí rychlé uvolnění vrstvy LMWOM z vláken PP textilie. Nicméně při použití alkalických výluhů docházelo v průběhu měření k zasolování zařízení pro stanovení TOC. Z tohoto důvodu byla tedy použita čistá demineralizovaná voda a pro zajištění optimálního uvolnění vrstvy LMWOM bylo použito louhování za zvýšené teploty, konkrétně v lázni o teplotě $70\text{ }^\circ\text{C}$. Pro dosažení co nejvyšší koncentrace výsledného výluhu byl použit následující postup. Textilie byla smotána do kompaktního válce a vložena do vysoké kádinky o objemu 250 ml. Samozřejmostí je manipulace s textilií v rukavicích, aby nedošlo ke kontaminaci výsledného výluhu. Poté byla kádinka naplněna demineralizovanou vodou o teplotě $70\text{ }^\circ\text{C}$, a to tak aby byla textilie kompletně ponořena, a vložena do lázně o stejné teplotě. Samotné louhování probíhalo po dobu 60 minut. Pro každý výluh bylo použito 35 g plazmaticky modifikované textilie a 170 g demineralizované vody. Při těchto navážkách bylo zajištěno potřebné koncentrace výluhů, aby bylo možné změřit celkový obsah organického uhlíku. Z důvodu velmi hydrofobního povrchu plazmaticky neupravené textilie nebylo možné připravit referenční výluh pro porovnání s výsledky plazmaticky modifikovaných vzorků.

6.7 Metoda GC-MS

V průběhu experimentu bylo zjištěno, že vrstva LMWOM vznikající při vystavení PP textilie plazmatickému působení obsahovala těkavé produkty, které bylo možné detekovat pouhým lidským čichem. Z tohoto důvodu bylo snahou práce vznikající produkty identifikovat. K tomuto účelu byla použita analýza pomocí plynového chromatografu (GC) ve spojení s hmotnostní spektrometrií (MS). Parametry použitého měřícího přístroje jsou:

- Plynový chromatograf Varian: CP3800
- Detektor MS: Ion trap Saturn 2200 v režimu fullscan 40-300 MU
- Injektor: Split/splitless
- Kolona: Varian VF-624ms 60 m length, 0,25 mm ID
- Nosný plyn: helium

Samotné měření probíhalo metodou Headspace s následujícími parametry:

- 10 ml vialka naplněna 0,3 g vzorku plazmaticky modifikované textilie
- Agitace 5 min při teplotě 80 °C
- 500 μ l headspace – představuje objem nastříkovaného vzorku plynné fáze nad vzorkem po agitaci
- Ředění v nástřiku 10x

Teplotní režim kolony:

Teplota [°C]	Gradient teploty [°C/min]	Držení teploty [min]	Celkový čas [min]
50		8,5	8,5
100	40	8	18
220	100	9	22,7

Vzorky textilie určené pro GC-MS měření byly uzavřeny do vialek ihned po provedení procesu plazmatické modifikace. Měření probíhalo pro různé doby expozice textilie plazmatickému působení. Pro každou sérii měřených vzorků byly zahrnuty také dvě referenční vialky. Jedna obsahovala 0,3 g plazmaticky nemodifikované textilie a druhá obsahovala referenční vzorek vzduchu v místnosti, kde docházelo k uzavírání textilií do vialek.

6.8 Metoda LC-MS

V průběhu práce jsem měl možnost využít nově pořízený kapalinový chromatograf (LC) s hmotnostní spektrometrií (MS). Byl použit systém kapalinového chromatografu Dionex Ultimate 3000 s hmotnostně spektrometrickým detektorem AB Sciex 3200 QTRAP. Parametry samotného měření jsou následující:

- Nosný roztok: 49,95 % metanol, 49,95 % vody a 0,1 % kyselina mravenčí
- Průtok: 7 $\mu\text{l}/\text{min}$
- Deklasterační potenciál: 40 V
- Vstupní potenciál: 10 V
- Curtain gas 30 psi, Gas 1 30 psi, Gas 2 0 psi
- Měřicí režim: pozitivní fullscan v rozmezí hmot 30-1000 m/z (poměr hmotnosti iontu a jeho nábojového čísla), bez regulace teploty zdroje
- Sprejovací napětí: 5500 V
- Doba scanu: 1,5 s

Metoda LC-MS byla použita jako doplnění metody GC-MS. Pro měření byly použity výluhy plazmaticky modifikované textilie v demineralizované vodě připravené shodným postupem, jako v případě výluhů pro stanovení TOC. Postup přípravy najdeme v podkapitole 6.6. Vzorky byly změřeny metodou přímé infuze.

6.9 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) byla použita pro určení změny morfologie povrchu mezi plazmaticky modifikovanou textilií a textilií bez úpravy. Pro tento účel byl použit elektronový mikroskop TESCAN VEGA 3. Snímky byly získány v režimu detekce sekundárních elektronů (SE). Vzorky musely být před samotným měřením naprášeny slabou vrstvou zlata z důvodu toho, že PP je nevodivý materiál.

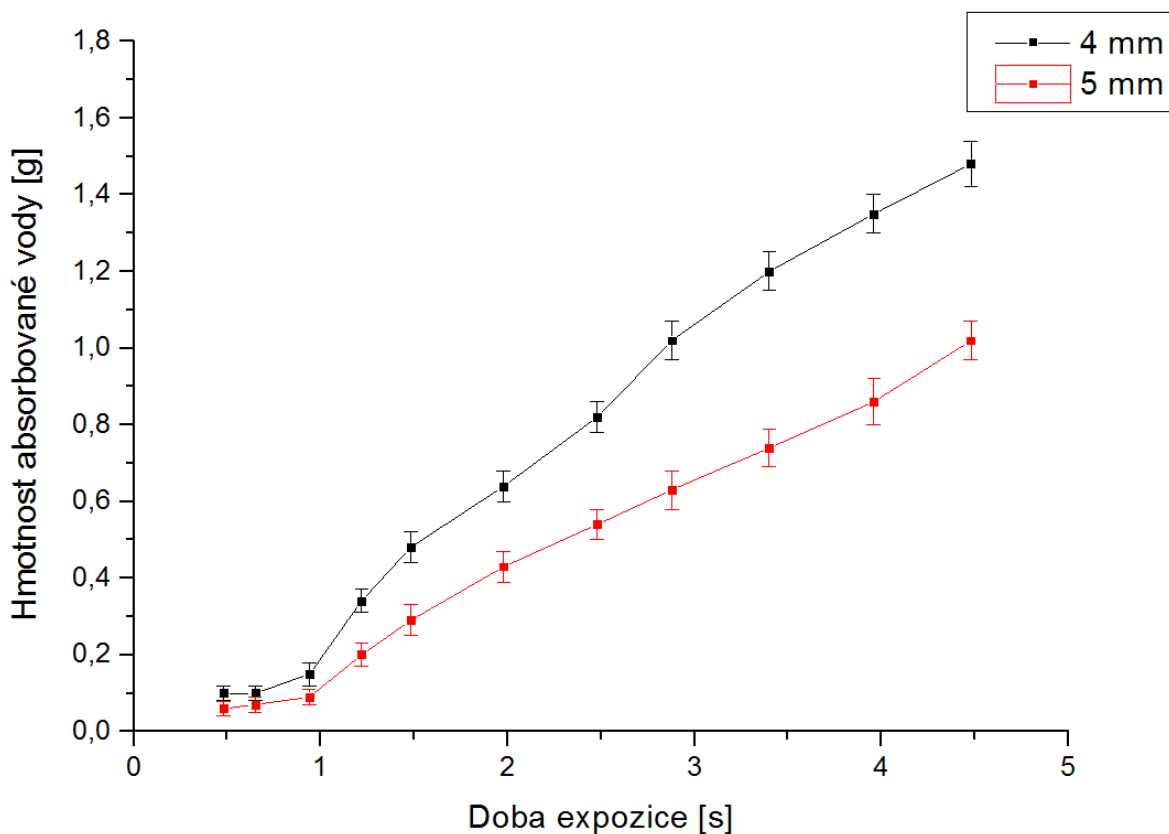
7 Výsledky a diskuze

7.1 Smáčivost plazmaticky modifikované PP textilie

Plazmatická modifikace PP textilie probíhala za atmosférického tlaku v plazmatu generovaného v dielektrickém bariérovém výboji. Vliv plazmatické modifikace na hydrofilitu PP textilie byl stanoven pro různé doby expozice, tzn. pro různé rychlosti pohybu PP textilie plazmatických prostředím. V průběhu experimentu bylo zjištěno, že při době expozice přesahující 5 s již dochází k natavování povrchu PP textilie. Tento jev může být vysvětlen interakcí povrchu textilie s vysokoenergetickými částicemi plazmatu. Z tohoto důvodu byl experiment prováděn pro doby expozice nepřesahující 5 s.

Měřením hmotnosti absorbovaného množství demineralizované vody byla stanovena změna v hydrofilitě povrchu v závislosti na době expozice PP textilie v plazmatu pro dvě vzdálenosti elektrod, a to 4 mm a 5 mm. Výslednou závislost můžeme vidět na obrázku 7.1. Z grafu můžeme usoudit, že s rostoucí dobou expozice dochází ke zlepšení smáčivosti PP textilie. Vzdálenost elektrod při plazmatické modifikaci textilie má vliv na výslednou smáčivost, což můžeme vysvětlit tím, že zvětšující se vzdálenost mezi elektrodami má za následek snížení výkonu. Nicméně bylo zjištěno, že na zlepšení smáčivosti PP textilie má hlavní vliv vznikající vrstva nízkomolekulárního oxidovaného materiálu. Se zvyšující se dobou expozice textilie v plazmatu dochází k formaci většího množství LMWOM, což je potvrzeno výsledky ze stanovení obsahu celkového organického uhlíku v podkapitole 7.3. Již jsme zmínili, že vzniklá vrstva LMWOM je nestabilní v alkalickém prostředí. Pokud dojde k omytí plazmaticky modifikované textilie, což způsobí odstranění vrstvy, tak je daná textilie vodou nesmáčivá, tzn. její hodnota povrchová energie není natolik vysoká, aby došlo ke smočení ve vodě, která má hodnotu povrchového napětí 72 mN/m. V následujícím měřeních je pracováno s textilií, která byla plazmaticky modifikovaná při vzdálenosti elektrod 4 mm.

Měřením povrchové energie pomocí sady testovacích inkoustů byly zjištěny ná-



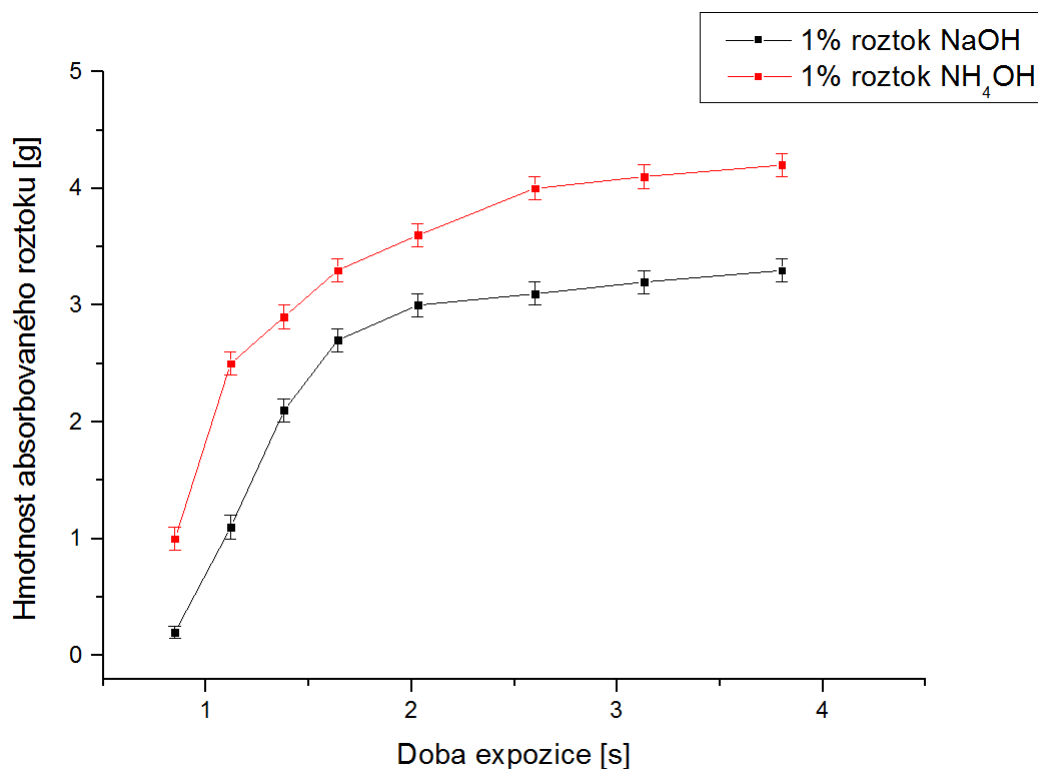
Obrázek 7.1: Graf závislosti hmotnosti absorbované vody na době expozice v plazmatu pro dvě vzdálenosti elektrod

sledující výsledky. Ke smočení testovacího inkoustu s hodnotou povrchového napětí 48 mN/m docházelo u vzorků, u kterých byla doba expozice v plazmatu vyšší nežli 0,5 s. U vzorků, u kterých byl expoziční čas nižší nežli 0,5 s, docházelo ke smočení testovacího inkoustu s hodnotou povrchového napětí 44 mN/m. Expoziční doba, při které došlo ke smočení testovacího inkoustu s hodnotou povrchového napětí 56 mN/m, byla 1,5 s. To jsou výsledky na neomytých vzorcích. U vzorků, které byly po plazmatické modifikaci omyty postupem uvedeným v podkapitole 6.4, jsou výsledky následující. Ke smočení testovacího inkoustu s hodnotou povrchového napětí 44 mN/m docházelo u omytých vzorků, jejichž expoziční doba v plazmatu byla vyšší nežli 1 s. K tomu, aby u omytých vzorků došlo ke smočení testovacího inkoustu s hodnotou povrchového napětí 48 mN/m, bylo zapotřebí dosáhnout expoziční doby vyšší nežli 2 s. Naměřené hodnoty jsou shrnuty do níže umístěné tabulky. Porovnáme-li tyto hodnoty s plazmaticky nemodifikovanou PP textilií, u které bylo pomocí testovacího inkoustu naměřena hodnota v intervalu 35 - 38 mN/m, tak můžeme vidět, že

dochází ke zvýšení hodnoty povrchového napětí i u vzorků, u kterých je odstraněna vrstva LMWOM. Nicméně odstranění této vrstvy vede k tomu, že je textilie obtížně smočitelná ve vodě při běžné teplotě.

Povrchové napětí inkoustu	Potřebná doba expozice pro smočení uvedeného inkoustu	
	Neomytý textil	Omytý textil
44 mN/m	< 0,5 s	> 1 s
48 mN/m	> 0,5 s	> 2 s
56 mN/m	> 1,5 s	–

Dále byla změřena smáčivost textilie v alkalických roztocích, a to konkrétně v 1% roztoku NaOH a 1% roztoku NH₄OH. Měření probíhalo shodným postupem jako v případě měření čistou demineralizovanou vodou. Výsledný graf závislosti hmotnosti roztoku, který textilie absorbovala, na době expozice PP textilie v plazmatu můžeme vidět na obrázku 7.2.



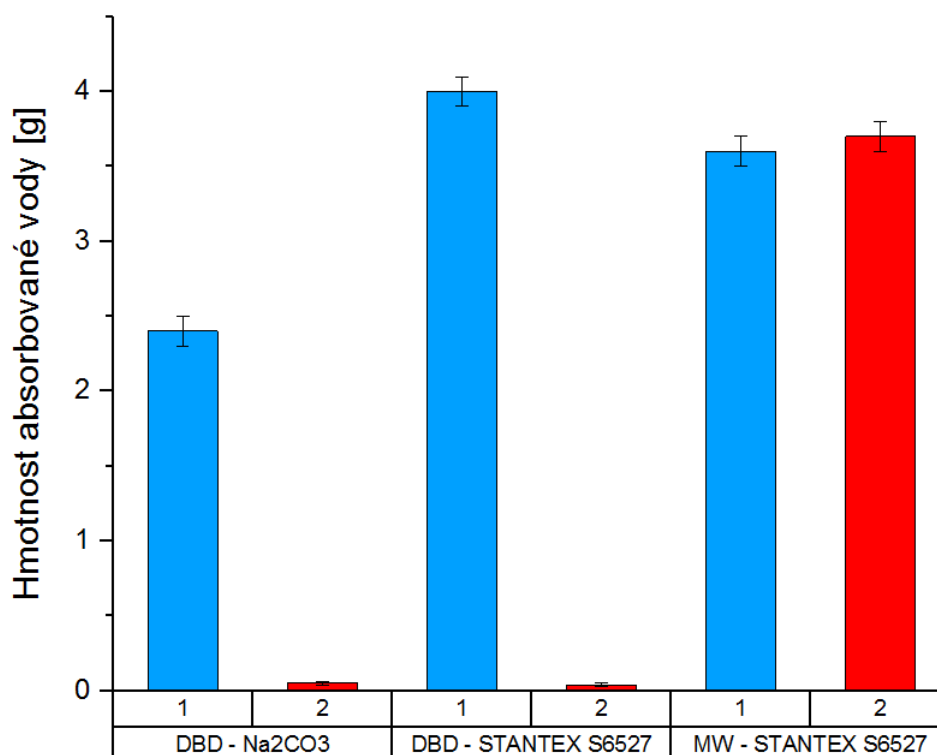
Obrázek 7.2: Graf závislosti hmotnosti absorbovaného roztoku na době expozice v plazmatu

Porovnáme-li smáčivost plazmaticky modifikované PP textilie v čisté demineralizované vodě se smáčivostí ve zmíněných roztocích, můžeme vidět, že při měření smáčivosti textilie pomocí alkalických roztoků dochází k výraznému nárůstu absorbovaného množství roztoku. Tento jev můžeme vysvětlit tím, že při použití čisté demineralizované vody dochází pomalému rozpouštění vrstvy LMWOM, nicméně použijeme-li alkalický roztok, tak bude toto rozpouštění vrstvy LMWOM rychlejší. Z toho lze vyvodit předpoklad, že rozpuštěné produkty mají povrchově aktivní charakter a v průběhu měření smáčivosti jednotlivých vzorků dochází k zakoncentrování těchto produktů v oblasti, kde dochází ke vzlínání měřicího roztoku. Předpoklad obsahu látek s povrchově aktivním charakterem byl potvrzen měřením metodami GC-MS a LC-MS.

Jedním z úkolů diplomové práce bylo zjistit vliv iontových a neiontových látek na vliv samotného procesu plazmatické modifikace PP textilie. Tento úkol navazuje na nepublikované výsledky firmy Večerník, s.r.o., které byly získány na zařízení firmy SurfaceTreat, a. s. určeného ke generaci mikrovlnného (MW) plazmatu za nízkého tlaku. Pomocí tohoto zařízení probíhala plazmatická modifikace stejného materiálu, tzn. PP netkané textilie popsané v 6.1. Omezujícím faktorem tohoto zařízení bylo to, že umožňovalo provádět plazmatickou modifikaci malých vzorků o rozměru 100x40 mm, nicméně po optimalizaci výrobních postupů, následujících po plazmatické modifikaci, bylo nutné pracovat s textilií o délce několika desítek metrů. Z tohoto důvodu bylo nutné přejít na plazmatickou modifikaci PP textilie za atmosférického tlaku za kontinuálního pohybu. Pro tento účel byl tedy zvoleno právě objemový dielektrický bariérový výboj.

Na obrázku 7.3 můžeme vidět vliv přidaných látek na vlastnosti plazmaticky modifikované PP textilie. Měření bylo prováděno pro vzorky, které nebyly po plazmatické modifikaci omyty (v grafu modře), a pro vzorky, které omyty byly (v grafu červeně). Je zde uveden rozdíl mezi modifikací textilie plazmatem atmosférického DBD a nízkotlakým mikrovlnně buzeným plazmatem v atmosféře vzduchu. Doba expozice pro DBD plazma byla 1s a pro plazma mikrovlnné to bylo 30s. V obou případech byla použita textilie, která nebyla před plazmatickou modifikací omyta, tzn. byla zachována původní lubrikace STANTEX S6527. Z experimentálních výsledků jasně plyne, že v případě vzorků s obsahem lubrikace upravených mikrovlnným plazma-

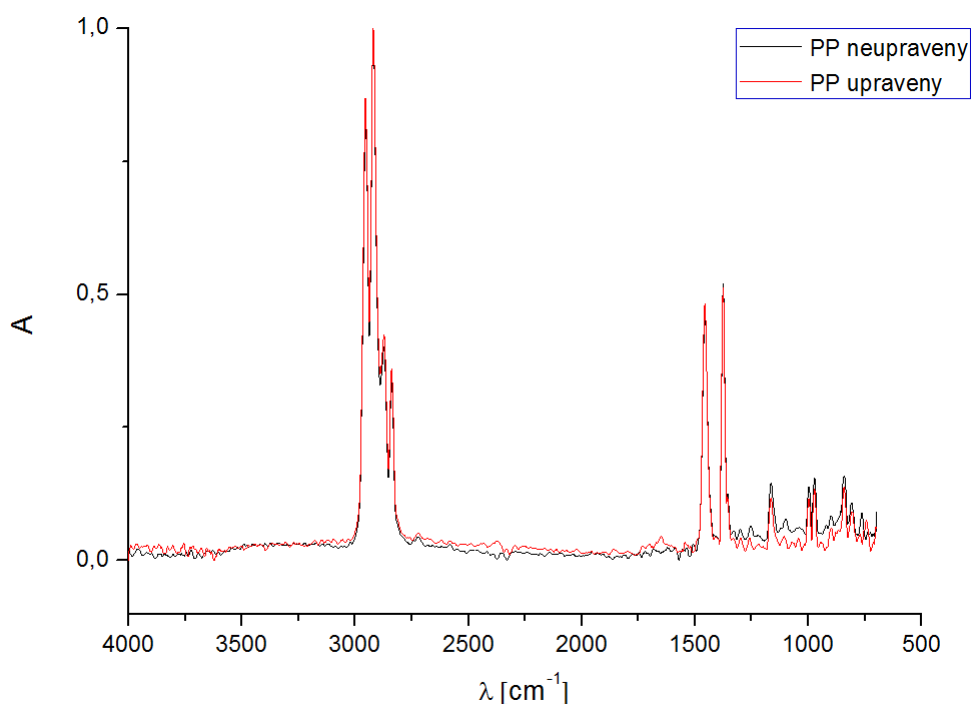
tem nedochází ke ztrátě hydrofility a tyto vzorky vykazují permanentní smáčivost. V případě modifikace lubrikované textilie pomocí DBD plazmatu můžeme pozorovat vysokou jednorázovou smáčivost, nicméně po omytí textilie již ke smáčení nedochází. Dále je v grafu uveden vliv uhličitanu sodného (Na_2CO_3), který byl na textil nanesen v podobě 5% roztoku v průběhu předúpravy textilie, na proces plazmatické modifikace pomocí DBD plazmatu. Jednorázová smáčivost je v porovnání se vzorky, které byly před plazmatickou modifikací omyty, vyšší, nicméně po jejich omytí se již textilie ve vodě nesmáčí. Uvedené výsledky lze interpretovat, tak že díky interakci vysokoenergetických elektronů, přítomných v DBD plazmatu, s PP textilie dochází k degradaci jejího povrchu, která zabraňuje cílenou funkcionalizaci. V případě mikrovlnného plazmatu nedochází k interakci s elektrony a díky tomuto faktu je možné provést cílenou funkcionalizaci povrchu, která zajistí permanentní hydrofilitu modifikovaných vzorků.



Obrázek 7.3: Srovnání smáčivosti plazmaticky modifikované textilie před omytím (1) a po omytí (2) pro atmosférické DBD plazma a mikrovlnné plazma (MW)

7.2 ATR-FTIR spektrometrie

Spektroskopická metoda ATR-FTIR byla použita pro určení chemických změn mezi plazmaticky modifikovanou PP textilií a textilií bez plazmatické modifikace. Porovnání absorpčních spekter můžeme vidět na obrázku 7.4. V grafu je vynesena závislost absorpance na vlnočtu. V následujícím textu si uvedeme rozbor absorpčního spektra polypropylenu. Oblast vlnočtů v intervalu 3300 - 3800 náleží valenčním vibracím skupiny OH. Pro polypropylen charakteristické píky nalezneme v oblasti vlnočtů 2800 - 3000 cm^{-1} , náleží asymetrickým a symetrickým valenčním vibracím skupin CH_2 a CH_3 . Další výrazné píky, charakterizující polypropylen, můžeme najít v oblasti vlnočtů 1475 - 1350 cm^{-1} . Ty náleží asymetrickým deformačním vibracím skupiny CH_3 a nůžkovým vibracím skupiny CH_2 . Dále zde máme oblast vlnočtů 1300 - 700 cm^{-1} . Tato oblast se označuje jako oblast otisku prstů, a to z důvodu, že je charakteristická pro daný materiál [50].



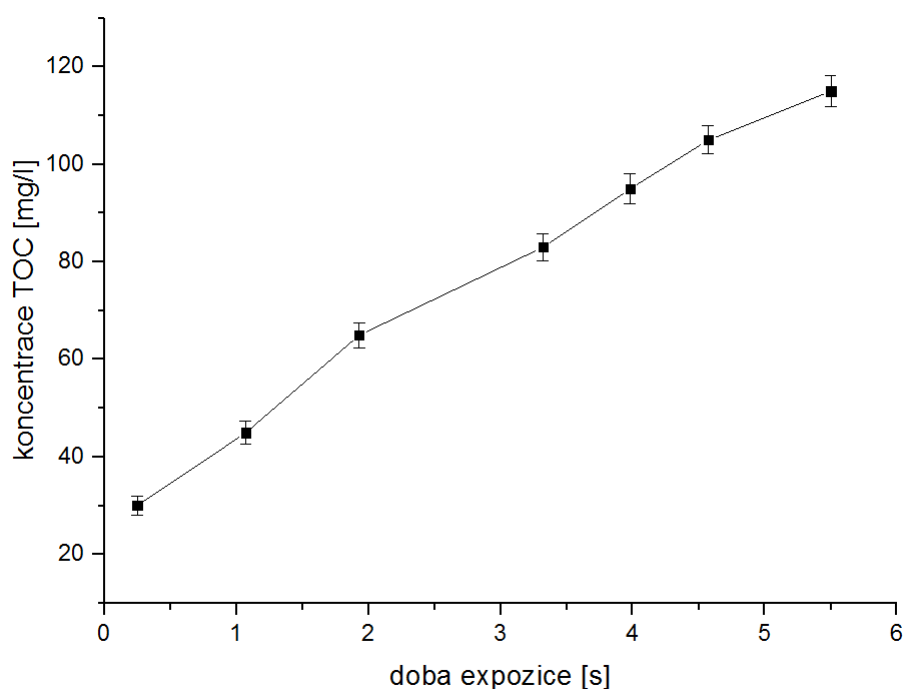
Obrázek 7.4: Porovnání absorpčních infračervených spekter PP textilie modifikované a nemodifikované

Samotné měření bylo provedeno na vzorcích, u kterých byla provedena plazmatická modifikace při různých dobách expozice. U žádného z vzorků ovšem nebyl

viditelný rozdíl v absorpčních spektrech v porovnání s nemodifikovaným vzorkem. Z toho důvodu je v grafu uveden pouze jeden vybraný vzorek s expoziční dobou 3 s. Stejného výsledku bylo dosaženo také v práci [51], ve které autor porovnává rozdíl v účinnosti plazmatické modifikace při použití objemového DBD a difúzního koplanárního povrchového bariérového výboje. V případě objemového DBD nedošlo k viditelným změnám v absorpčních spektrech mezi PP textilií plazmaticky modifikovanou a textilií bez úpravy. I přesto, že u plazmaticky modifikovaných textilií můžeme pozorovat nárůst povrchové energie a z toho vyplývající zlepšení smáčivosti, tak v absorpčních spektrech nejsou viditelné rozdíly.

7.3 Stanovení TOC

Výsledný graf z měření obsahu celkového organického uhlíku v závislosti na expoziční době PP textilie při plazmatické modifikaci můžeme vidět na obrázku 7.5.



Obrázek 7.5: Závislost celkového obsahu organického uhlíku na době expozice v plazmatu

Z grafu vyplývá, že se zvyšující se expoziční dobou dochází ke zvýšení koncentrace organického uhlíku v roztoku vzniklého vylouhováním modifikované textilie

při dané expoziční době. Tento fakt se shoduje s předpokladem u měření smáčivosti upravené textilie, kde dochází k nárůstu smáčivosti, která je způsobena právě uvolněním vrstvy LMWOM vznikající při plazmatické modifikaci textilie. Z grafu tedy jasně vyplývá, že čím vyšší je doba expozice, tím větší bude degradace povrchu textilie doprovázená právě vznikem LMWOM vrstvy.

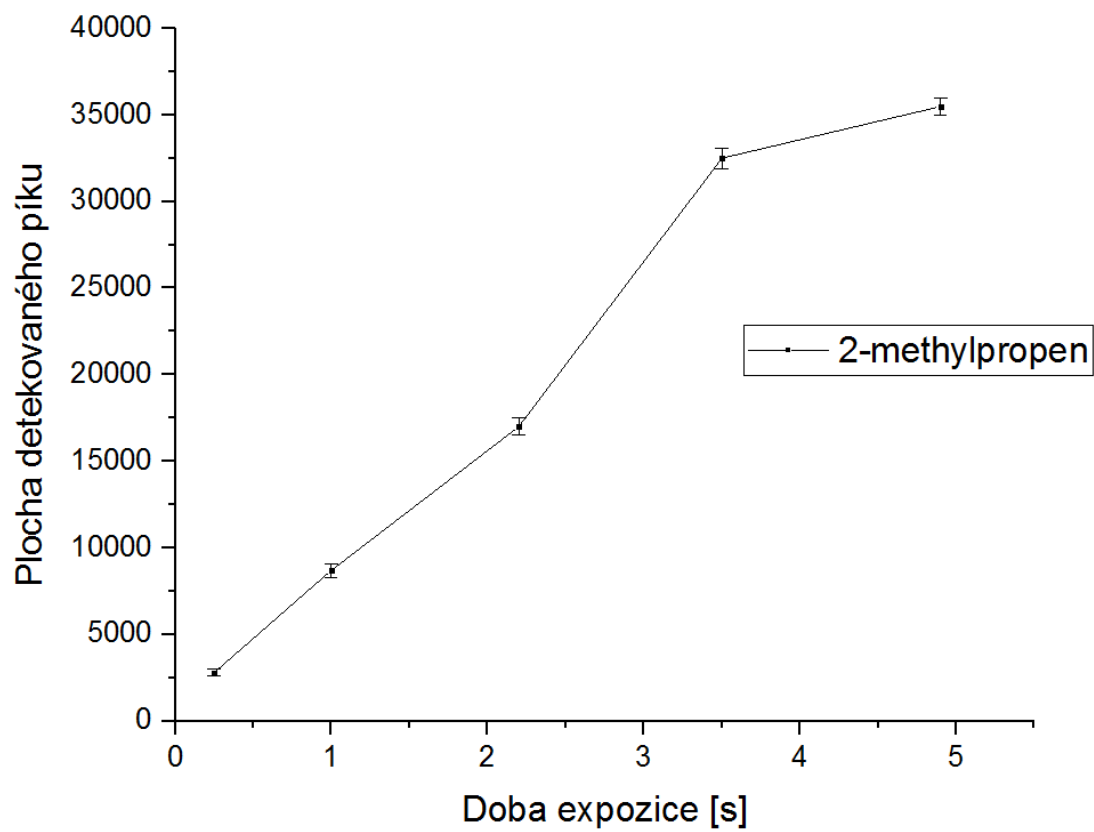
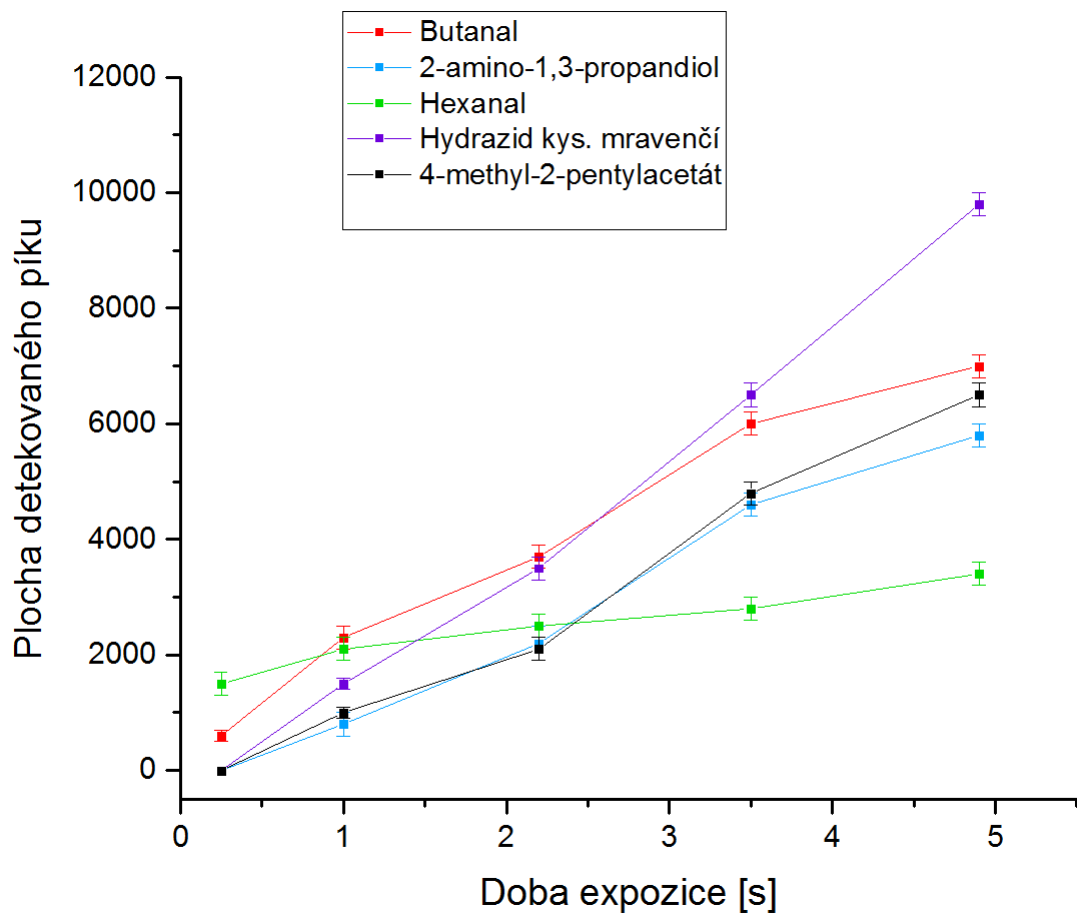
7.4 Metoda GC-MS

Měřením pomocí plynového chromatografu s hmotnostním spektrometrem byla určena kvalitativní a kvantitativní analýza těkavých organických produktů vznikajících jako součást vrstvy LMWOM při plazmatické modifikaci PP textilu. Výsledný graf obsahující jednotlivé chromatogramy najdeme v obrázku A.1 umístěného v příloze. Pro tuto práci byla nejdůležitější identifikace produktů vzniklých při plazmatické modifikaci textilie, tzn. produktů jejichž signálová odezva se objevila pouze u plazmaticky modifikovaných vzorků textilie a naopak u referenčních neupravených vzorků a atmosférického pozadí byla tato odezva nulová. Seznam těchto látek můžeme vidět v následující tabulce.

Retenční čas [min]	Detekovaná látka
5,41	2-methylpropen
10,50	butanal
13,66	2-amino-1,3-propandiol
16,12	hexanal
16,37	hydrazid kyseliny mravenčí
17,52	4-methyl-2-pentylacetát

Pro každou detekovanou látku je zde uveden retenční čas, tzn. časový interval od nástřiku vzorku na kolonu k dosažení vrcholu píku pro danou látku. Určení látek není se stoprocentní pravděpodobností, nicméně látky uvedené v tabulce se dají považovat za poměrně pravděpodobné.

Kvantitativní analýza byla určena ze série tří měření a výsledné grafy závislosti plochy detekovaných píku na době expozice můžeme vidět na obrázku 7.6. Můžeme si povšimnout, že u všech uvedených sloučenin dochází k nárůstu plochy píku se zvyšující se dobou expozice. Detekované látky mají různý průběh. Např. v

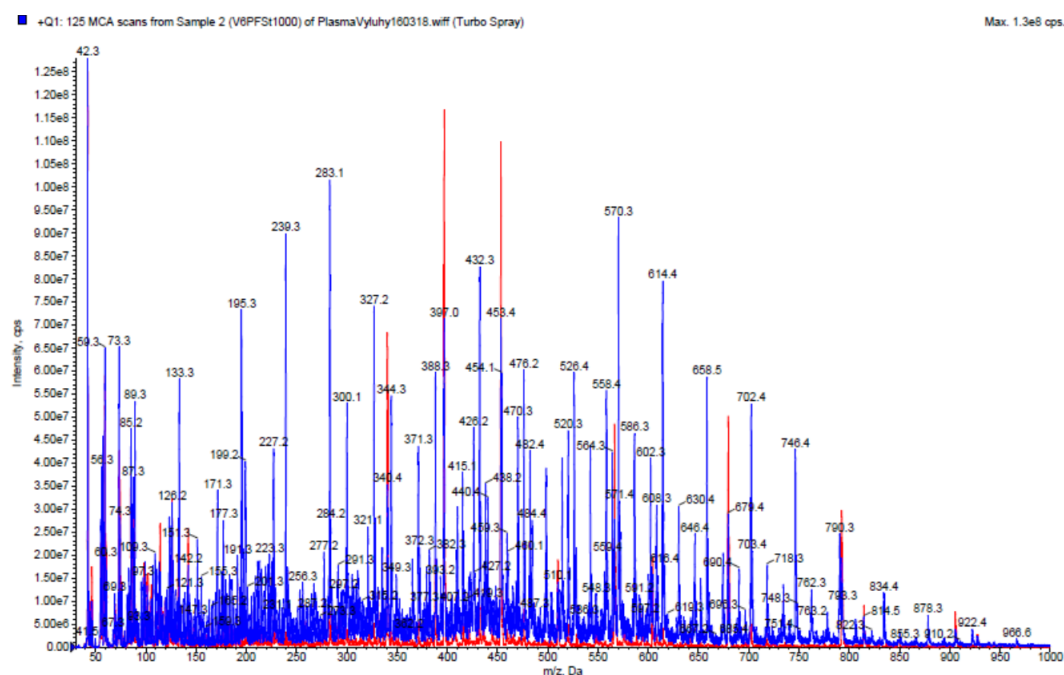


Obrázek 7.6: Závislost plochy píku na době expozice pro jednotlivé látky

případě butanalů dochází k rychlému nárůstu koncentrace už při krátké době působení plazmatu na textil a s rostoucí dobou expozice již nedochází k výraznému zvyšování koncentrace. Na druhou stranu v případě 2-amino-1,3-propandiolu, hydrazidu kyseliny mravenčí a 4-methyl-2-pentylacetátu dochází k nárůstu koncentrace až při delším působení plazmatu na textil. Nejvyšší koncentrace byla naměřena v případě 2-methylpropenu.

7.5 Metoda LC-MS

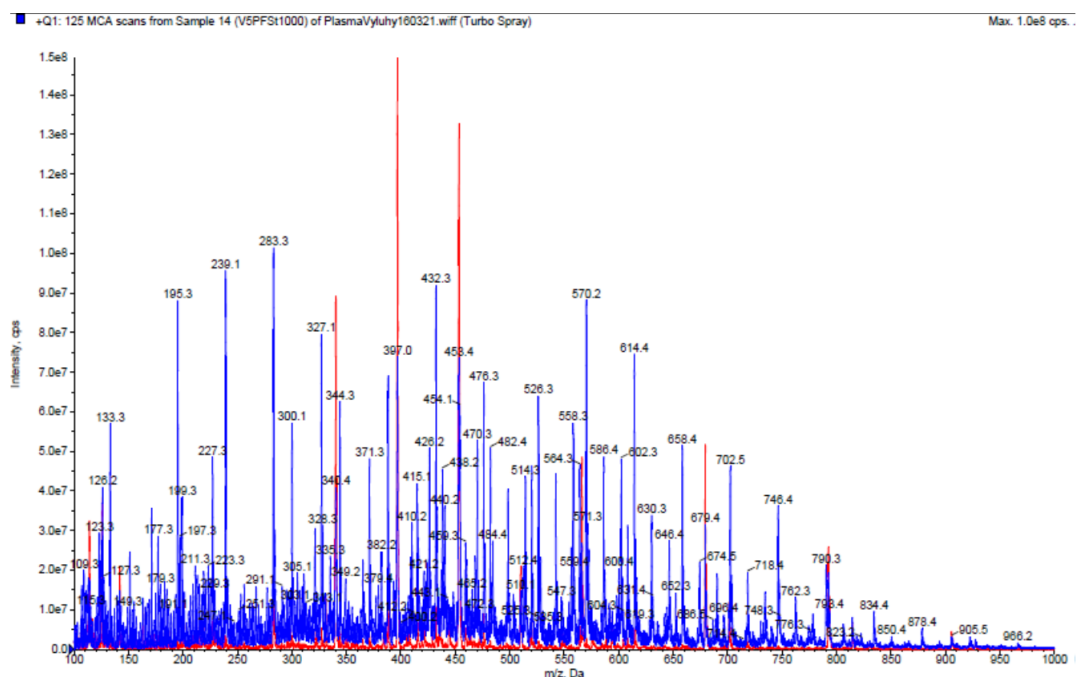
Měření na kapalinovém chromatografu s hmotnostním spektrometrem bylo provedeno celkem pro dva výluhy. První výluh byl připraven z plazmaticky modifikované textilie s dobou expozice 5 s, jehož výsledný graf můžeme vidět na obrázku 7.7. Druhý výluh byl připraven z plazmaticky modifikované textilie s dobou expozice 3 s, jehož výsledný graf můžeme vidět na obrázku 7.8.



Obrázek 7.7: Závislost intenzity záření na m/z pro dobu expozice 5s pro měřený výluh (modře) a pozadí (červeně)

Vzorek s dobou expozice 5s je tvořen zejména složkami příslušejícími homologickým řadám lišících se o 44 daltonů, na rozdíl od polypropylénu, u kterého by se

jednotlivé oligomery měly lišit o 42 daltonů. Jeden dalton představuje 1/12 klidové hmotnosti atomu uhlíku 12 ($^{12}_6\text{C}$). Ve vzorku byly naměřeny hmoty 133 odpovídající jednoduchému polyethylenglykolu (PEG) se třemi ethylenglykoly. Dále je zastoupena řada s hmotami 195, 239, 283, 327, 371 a 415, která představuje nedehydrované jednou nabitě polyethylenglykoly se čtyřmi až devíti monomerními jednotkami. Ty samé látky jsou i řada 300, 344, 388, 432, 476 a 520, ovšem jako amonné dukty. U řad 426, 470, 514, 558, 602, 646 a 690, 482, 526, 570, 614, 658, 702, 746, 790 a 834 a 542, 586, 630 a 674 nebylo možné přesné určení struktury. Můžeme pouze konstatovat jen to, že se nejedná o žádný klasický adukt (Na^+ nebo K^+). Může se jednat o dusíkem kovalentně modifikované polyethylenglykoly či o NH_4^+ adukty derivátů polyethylenglykolů obsahujících jen C, H a O.



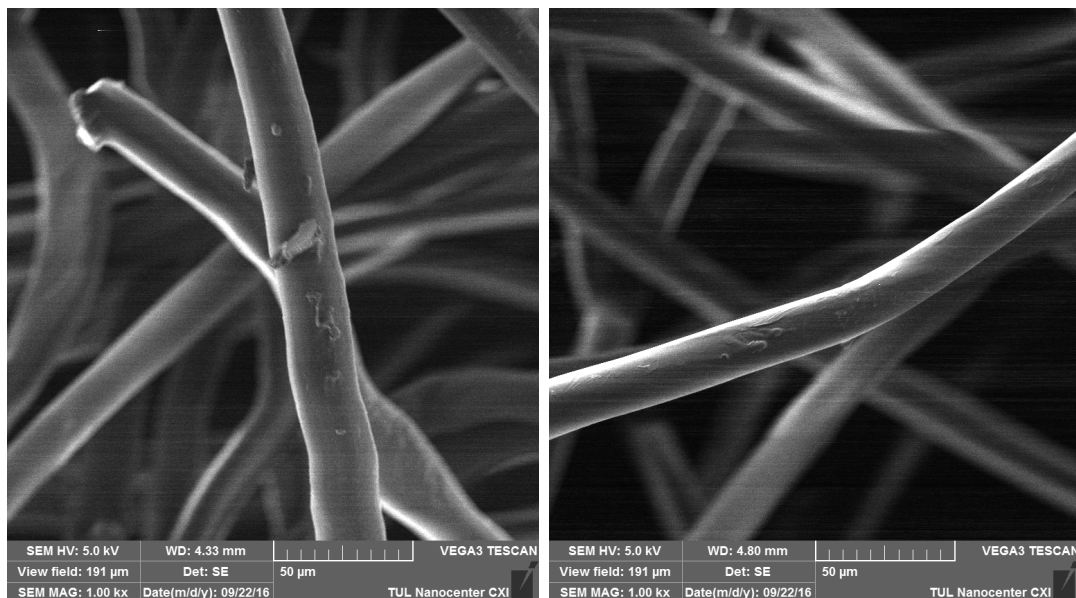
Obrázek 7.8: Závislost intenzity záření na m/z pro dobu expozice 3s pro měřený výluh (modře) a pozadí (červeně)

Vzorek s dobou expozice 3s má téměř identické spektrum hmotnostní spektrometrie. Ionizační technika ESI (ionizace elektrosprejem) má pro různé látky velmi rozdílné ionizační účinnosti. Z poměru signálů proto nelze v žádném případě usuzovat na poměr koncentrací, pokud se nejedná o látky velmi chemicky podobné. Nepochopitelně látky nemusí dávat odezvu téměř žádnou, což se týká právě látek para-

finické povahy, které by mohly snadno vznikat rozkladem polypropylenu. Pro tyto látky je vhodnou metodou detekce právě plynová chromatografie.

7.6 Skenovací elektronová mikroskopie

Na obrázku 7.9 můžeme vidět porovnání mezi nemodifikovanou textilií a textilií plazmaticky modifikovanou s dobou expozice 4s. Získání snímků bylo obtížné z důvodu nabíjení vzorku, což způsobovalo špatné ostření samotného snímku a nemožnost použít větší zvětšení. Na získaných snímcích ze skenovacího elektronového mikroskopu za použití detekce sekundárních elektronů nelze pozorovat viditelný rozdíl v morfologii povrchu upravené a neupravené textilie.



Obrázek 7.9: Snímky neupravené (vlevo) a plazmaticky modifikované (vpravo) textilie z elektronového mikroskopu

8 Závěr

Cílem této diplomové práce bylo nalézt optimální podmínky pro plazmatickou modifikaci polypropylenové textilie za účelem zvýšení její hydrofility. K tomuto účelu byl použit dielektrický bariérový výboje generovaný ve vzduchu za atmosférického tlaku a konstantních parametrů uvedených v podkapitole 6.3.

Fyzikálně chemické změny povrchu PP textilie byly studovány následujícími metodami. Změna smáčivosti textilie byla stanovena modifikovanou Washburnovou metoda, ve které se měřila hmotnost absorbovaného roztoku za dobu 120 s v závislosti na době expozice PP textilie plazmatickému působení. Pro určení chemických změn povrchu byla použita metoda ATR-FTIR, která je často uváděna v literatuře pro určení poměru mezi uhlíkem a kyslíkem v povrchové vrstvě polypropylenu. Skenovací elektronová mikroskopie byla použita za účelem stanovení morfologických změn povrchu vlivem působení plazmatu. Velká část práce byla věnována studii vrstvy LMWOM vznikající na povrchu PP vláken v průběhu samotné plazmatické modifikace. Pro tento účel byla použita metoda stanovení celkového obsahu organického uhlíku ve výluzích připravených z plazmaticky modifikovaných vzorků pro různé doby expozice. Shodné výluhy byly použity také pro kapalinovou chromatografii ve spojení s hmotnostní spektrometrií (LC-MS) za účelem kvalitativní analýzy vyloužených organických látek. Kvalitativní a kvantitativní analýza těkavých látek vznikajících jako součást vrstvy LMWOM byla provedena plynovou chromatografií ve spojení s hmotnostní spektrometrií (GC-MS).

Pro optimalizaci plazmatického procesu je důležitá minimální doba expozice, která má ještě dostatečný vliv na hydrofilitu modifikovaného textilu. V rámci práce bylo zjištěno, že doba expozice přesahující 5 s způsobovala, při použitých parametrech zařízení, poškození PP textilie v podobě viditelného natavování jejího povrchu. Z tohoto důvodu byly použity doby expozice do 5 s. Vzorky vykazovali zvýšenou smáčivost již po 1 s plazmatické modifikaci. Experimentální výsledky dokazují, že se zvyšující se dobou expozice dochází ke nárůstu jednorázové smáčivosti vzorků, přičemž na jednorázovou smáčivost má hlavní vliv vznikající vrstva LMWOM, která není stabilní a po smočení ve vodě dochází k jejímu uvolňování. Zvláště výrazně dochází k uvolnění této vrstvy v alkalickém prostředí, což bylo dokázáno měřeními

smáčivosti vzorků v roztocích NaOH a NH₄OH. Po omytí a vysušení plazmaticky modifikovaných vzorků byly vzorky obtížně smáčitelné, a to díky absenci uvolněné vrstvy LMWOM. Přesto, že jsou vzorky po omytí ve vodě nesmáčivé, tak vykazují zvýšenou hodnotu povrchové energie, která byla stanovena sadou testovacích inkoustů. Povrchová energie modifikovaných vzorků s dobou expozice 1 - 2 s se po omytí pohybovala v intervalu 44 - 48 mN/m, což je hodnota, která neumožňuje smočení v čisté demineralizované vodě, nicméně pro průmyslové využití má zásadní význam, neboť zvyšuje smáčitelnost povrchově aktivními látkami, tzn. lze použít několikanásobně méně koncentrovanější roztoky. Dále také zvyšuje adhezi, která je důležitá např. z hlediska lepení, barvení či tisku. Pro některé aplikace (např. lepení) je žádoucí odstranění vrstvy LMWOM, která by tvořila nežádoucí mezirozhraní.

Ve vědecké literatuře se nevyskytuje mnoho informací o vrstvě LMWOM, proto byla snahou této práce ji identifikovat. Na základě výsledků z měření TOC lze konstatovat, že se zvyšující se dobou expozice dochází k nárůstu této vrstvy. Tento fakt byl potvrzen také metodou GC-MS, která identifikovala těkavé organické látky, jejichž koncentrace se rovněž zvyšovala s rostoucí dobou expozice. Metodou LC-MS byl zjištěn kvalitativní obsah organických produktů vrstvy LMWOM. Byl prokázán zvyšující se podíl ve vodě rozpustných látek odvozených od polypropylenu, které byly vysoce oxidovány a které mají povrchově aktivní charakter. Výsledky z měření TOC a GC-MS dovolují předpokládat dynamickou rovnováhu mezi nárůstem vrstvy a rychlým odparem snadno těkavých látek vzniklých radikálovým a elektronovým štěpení PP matrice. Charakter nalezených chemických látek umožňuje konstatování o významném vlivu ionizace dusíku (viz vznik hydrazidu, amonných solí a aminů). V literatuře je často diskutována otázka poklesu hydrofility plazmaticky modifikovaných vzorků s časem, která může být na základě uvedených experimentálních výsledků uvedena do souvislosti s odpařováním nízkomolekulárních a polárních látek z vrstvy LMWOM. Tento předpoklad by si zasluhoval detailnější výzkum.

Výsledky z ATR-FTIR a SEM nevykazovali viditelné rozdíly mezi plazmaticky modifikovanou textilií a textilií bez úpravy.

V závislosti na účelu použití plazmaticky modifikované textilie může být žádoucí použití rozdílných dob expozice. Nicméně požadujeme-li, aby bylo možné s textilií pracovat ve vodném prostředí, tak pro tento účel se ukázala doba expozice

v intervalu 1 - 3 s jako dostatečná. Musíme ovšem poznamenat, že toto je optimální doba expozice při použití zařízení o parametrech uvedených v podkapitole 6.3. Při porovnání výsledků dosažených mikrovlnnou plazmou za sníženého tlaku je zřejmé, že plazma dielektrického bariérového výboje vede ke zcela odlišným výsledkům. Mikrovlnné plazma je vhodnější pro využití k funkcionalizaci povrchu a plazmové polymeraci, zatímco modifikace pomocí DBD plazmatu bude vhodnější pro čištění a narušení povrchu, což vyhovuje účelům adhezní technologii (lepení, barvené, tisk, atd.).

Literatura

- [1] BELLAN, Paul Murray. *Fundamentals of Plasma Physics*. 3. vyd. Edinburg: Cambridge University Press, 2012, 609 s.
- [2] FRIEDRICH, Jörg. *The plasma chemistry of polymer surfaces: advanced techniques for surface design*. Weinheim: Wiley-VCH, c2012, xii, 466 s. ISBN: 978-3-527-31853-7.
- [3] GRILL, Alfred. *Cold plasma in materials fabrication: from fundamentals to applications*. Piscataway: IEEE Press, 1994, 257 s. ISBN: 0-7803-4714-5.
- [4] BRUGGEMAN, Peter – Ronny BRANDENBURG. *Atmospheric pressure discharge filaments and microplasmas: physics, chemistry and diagnostics*. Journal of Physics D: Applied Physics. 2013, DOI: 10.1088/0022-3727/46/46/464001.
- [5] VIJAY, Nehra – KUMAR, Ashok – Dwivedi, H K. *Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources*. Internal Journal of Engineering, Volume (2): Issue (1).
- [6] TENDERO, Claire – TIXIER, Christelle – TRISTANT, Pascal – DESMAISON, Jean – LEPRINCE, Philippe. *Atmospheric pressure plasmas: A review*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2006, DOI: 10.1016/j.sab.2005.10.003.
- [7] GOLDMAN, M. – GOLDMAN, A. – SIGMOND, R. S. *The corona discharge, its properties and specific uses*. Pure and Applied Chemistry. 1985, 57(9). DOI: 10.1351/pac198557091353.
- [8] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *Základy fyziky plazmy :učební text pre magisterské štúdium*. 1. vyd. Bratislava: Univerzita Komenského, 2006. 189 s. ISBN: 802231983X.
- [9] KOGELSCHATZ, U. *Fundamentals and Applications of Dielectric Barrier Discharges*. ABB Corporate Research Ltd, Switzerland, 2000.

- [10] PIETSCH, G. J. *Peculiarities of Dielectric Barrier Discharges*. Aachen University of Technology, 2001. DOI: 10.1002/1521-3986(200111)
- [11] MALASHIN, M. V. – MOSHKUNOV, S. I. – KHOMICH, V. Yu. – SHERSHUNOVA, E. A. – YAMSHCHIKOV, V. A. *On the possibility of generating volume dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure*. Technical Physics Letters. 2013. DOI: 10.1134/S1063785013030103. ISSN 1063-7850.
- [12] CHIROKOV, A. – GUTSOL, A. – FRIDMAN, A. *Atmospheric pressure plasma of dielectric barrier discharges*. Pure and Applied Chemistry. 2005-01-1, 77(2) . DOI: 10.1351/pac200577020487. ISSN 1365-3075.
- [13] PEMEN, A. J. M – BECKERS, F. J. C. M. – VAN HEESCH, E. J. M. *Characterization of a surface dielectric barrier discharge* . Eindhoven University of Technology.
- [14] Gibalov, I. – PIETSCH, G. J. *Dynamics of dielectric barrier discharges in different arrangements*. Plasma Sources Science and Technology. 2012. DOI: 10.1088/0963-0252/21/2/024010. ISSN 0963-0252.
- [15] HULKA, L. – PIETSCH, G. J. *On the ignition voltage and structure of coplanar barrier discharges*. Electrical Engineering and Gas Discharge Technology.
- [16] BUNTAT, Z. – SMITH, I. R. – RAZALI, N. A. M. *Generation of a Homogeneous Glow Discharge: A Comparative Study between the Use of Fine Wire Mesh and Perforated Aluminium Electrodes* . Applied Physics Research Vol. 3, No. 1; May 2011. DOI :
- [17] KANAZAWA, S. – KOGOMA, M. – MORIWAKI, S. *Stable glow plasma at atmospheric pressure* Journal of Physics D: Applied Physics 21, 1998
- [18] YOKAYAMA, T. – KOGOMA, M. – MORIWAKI, S. – OKAZAKI, S. *The Mechanism of the stabilization of Glow Plasma at Atmospheric Pressure* Journal of Physics D: Applied Physics 23, 1990
- [19] OKAZAKI, S. – KOGOMA, M. – UEHARA, M. – KIMURA, Y. *Appearance of stable glow discharge in air, argon, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using 50 Hz source*. Journal of Physics D: Applied Physics 26, 1993

- [20] MACHALA, Z. – MARODE, E. – LAUX, Ch. O. – KRUGER, Ch. H. *DC Glow Discharges in Atmospheric Pressure Air*. J. Adv. Oxid. Technol. Vol. 7, No. 2, 2004.
- [21] LEBEDEV, Yu A. *Microwave discharges: generation and diagnostics*. Journal of Physics: Conference Series. 2010, 257, 012016. DOI: 10.1088/1742-6596/257/1/012016. ISSN 1742-6596.
- [22] FRIED. J. R. *Polymer science and technology* Third edition. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2014. ISBN: 0137039557
- [23] ŠVORČÍK, V. „Polymery stručně [online]. [cit. 7. března 2016] URL: <<http://old.vscht.cz/ipl/osobni/svorcik/Polymery.pdf>>
- [24] *Polymers* [online]. [cit. 7. března 2016] URL: <http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/10198/2/a_patel_chapter-1.pdf>
- [25] MOORE, E. P. *Polypropylene handbook: polymerization, characterization, properties, processing, applications*. Cincinnati: Hanser/Gardner Publications, 1996. ISBN 1569902089.
- [26] KARIAN, H. G. *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. New York: Marcel Dekker, c2003. Plastics engineering (Marcel Dekker, Inc.). ISBN: 0824740645.
- [27] URL:<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/85/Polypropylene_tacticity.png> [cit. 7. března 2016]
- [28] *Typical Engineering Properties of Polypropylene*. INEOS Olefins & Polymers. URL: <<http://www.ineos.com/globalassets/ineos-group/businesses/ineos-olefins-and-polymers-usa/products/technical-information--patents/ineos-engineering-properties-of-pp.pdf>>
- [29] FERRERO, F. – PERIOLATTO, M. *Modification of Surface Energy and Wetting of Textile Fibers. Wetting and Wettability*. InTech, 2015. DOI: 10.5772/60812. ISBN: 978-953-51-2215-9.

- [30] SHISHOO, R. *Plasma technologies for textiles*. Boca Raton: CRC Press, 2007. Woodhad publishing in textiles. ISBN: 978-1-4200-4450-8.
- [31] FERRERO, F. – PERIOLATTO, M. *Surface free energy analysis for bipolar pulsed argon plasma treated polymer films*. Journal of Physics: Conference Series. 2010, 208. DOI: 10.1088/1742-6596/208/1/012107. ISSN: 1742-6596.
- [32] BELKIND, A. – GERSMAN, S. *Plasma cleaning of surfaces*. Vacuum Technology and Coating, 2008.
- [33] RIEKERINK, M. B. O. *Structural and chemical modification of polymer surfaces by gas plasma etching*. 2001. ISBN 9036516439.
- [34] ABOURAYANA, H. M. – DOWLING, D. P. *Plasma Processing for Tailoring the Surface Properties of Polymers*. Surface Energy. InTech, 2015. DOI: 10.5772/60927. ISBN: 978-953-51-2216-6.
- [35] CHUA, P. K. – CHENA, J. Y. – WANGA, L. P. – HUANGB, N. *Plasma-surface modification of biomaterials*. Materials Science and Engineering. 2002;36(5):143-206. DOI:10.1016/S0927-796X(02)00004-9
- [36] GURUVENKET, S. – RAO, M. G. – KOMATH, M. – RAICHUR, A. M. *Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene*. Applied Surface Science. 2004. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.04.033. ISSN: 01694332.
- [37] CHan, C. M. – KO, T. M. *Polymer surface modification by plasmas and photons*. Surface Science Reports. 1996. ISSN: 0167-5729
- [38] van Os, M. T. *Surface modification by plasma polymerization: film deposition, tailoring of surface properties and biocompatibility*. University of Twente, Enschede, The Netherlands. ISBN: 90 36515130.
- [39] Midwest Tungsten Service. *Plasma polymerized coatings*. [online]. [cit. 4. dubna 2016] URL: <<http://www.tungsten.com/wp-content/uploads/2014/03/tipspoly.pdf>>
- [40] PRACHÁR, J. – NOVÁK, I. – BORSIG, E. *Možnosti modifikácie povrchu polypropénu plazmou bariérového výboja a imobilizácia antibakteriálnych polysacharidov..* Chem. Listy 108, 579-585, 2014.

- [41] MERCADO-CABRERA, A. – JARAMILLO-SIERRA, B. – LÓPEZ-CALLEJAS R. *Surface modification of polypropylene fiber for hydrophilicity enhancement aided by DBD plasma*. [online]. Progress in Organic Coatings. 2013. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2013.05.029. ISSN: 03009440.
- [42] KOSTOV, K.G. – NISHIME, T.M.C. – HEIN, L.R.O. – TOTH, A. *Study of polypropylene surface modification by air dielectric barrier discharge operated at two different frequencies*. Surface and Coatings Technology. 2013. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.09.041. ISSN: 02578972.
- [43] JINKA, S. – BEHRENS, R. – KORZENIEWSKI, C. *Atmospheric pressure plasma treatment and breathability of polypropylene nonwoven fabric*. Journal of Industrial Textiles. 2013. DOI: 10.1177/1528083712464257. ISSN: 1528-0837.
- [44] CUI, N. – BROWN, N. M. D. *Modification of the surface properties of a polypropylene (PP) film using an air dielectric barrier discharge plasma*. Applied Surface Science. 2002. DOI: 10.1016/S0169-4332(01)01035-2. ISSN: 01694332. URL:
- [45] ISTICO, R. – MAGNACCA, G. – FAGA, M. G – GAUTIER, G. – DANGELO, D. – CIANCIO, E. – LAMBERTI, R. – MARTORANA, S. *Effect of atmospheric oxidative plasma treatments on polypropylenic fibers surface: Characterization and reaction mechanisms*. Applied Surface Science. 2013. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.04.087. ISSN: 01694332.
- [46] LEROUX, F. – CAMPAGNE, Ch.. – PERWUELZ, A. – GENGEMBRE, L. *Polypropylene film chemical and physical modifications by dielectric barrier discharge plasma treatment at atmospheric pressure*. Journal of Colloid and Interface Science. 2008. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.09.062. ISSN: 00219797.
- [47] Trevos Košťálov. *Výroba polypropylenové stříže a netkaného textilu MALINEX*. [online]. [cit. 2. července 2016] URL: <http://www.trevos-kostalov.cz/php_cz/pop_tec.php>
- [48] Proinex Instruments. *Arcotest - Fixy a inkousty*. [online]. [cit. 3. července 2016] URL: <<http://www.proinex.cz/arcotest-fixy-a-inkousty.html>>

- [49] PIKE TECHNOLOGIES. *ATR - Theory and Applications*. [online]. Application note. [cit. 4. července 2016] URL: <<http://www.piketech.com/files/pdfs/ATRAN611.pdf>>
- [50] MORENT, R. – DE GEYTER, N. – LEYS, C. – GENGEMBREB, L. – PAYENB, E. *Comparison between XPS- and FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces*. *Surface and Interface Analysis*. 40, 2004, 597-600.) DOI: 10.1002/sia.2619
- [51] RADIC, N. *Atmospheric Pressure Plasma Activation and Nano-Modification of Polypropylene Nonwoven Fabrics*. Doctoral Thesis. 2014.

Přílohy

B Obsah přiloženého CD

Obsahem přiloženého CD je elektronická podoba diplomové práce ve formátu PDF s názvem DP_Roman_Pulicek.pdf. Dále je obsahem tohoto CD diplomová práce ve zdrojovém kódu textového editoru TEX spolu se všemi použitými obrázky, které jsou umístěné v jedné složce spolu se souborem DP_Roman_Pulicek.tex.