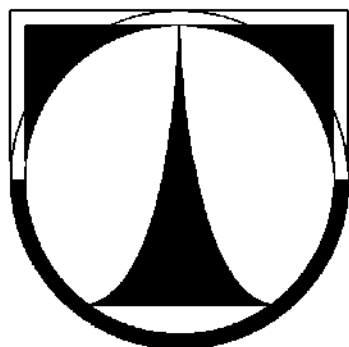


TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA STROJNÍ



Disertační práce

2006

Ing. Tomáš Vatuňa

Technická univerzita v Liberci

Fakulta strojní

OBOR 23-07-08

Strojírenská technologie

Zaměření: Materiálové inženýrství

**APLIKACE PLAZMOVÝCH VÝBOJŮ PRO ÚPRAVY A
ZUŠLECHŤOVÁNÍ TEXTILNÍCH MATERIÁLŮ**

**Application of plasma discharges for a textile
materials treatment and pre-treatment**

Školitel: Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.

Rozsah práce

Počet stran : 115

Počet obrázků : 66

Počet tabulek : 5

Poděkování

Dovoluji si touto cestou poděkovat svému školiteli Prof. RNDr. Petru Špatenkovi, CSc. za odbornou pomoc, cenné rady, připomínky a vedení během celého doktorandského studia. Současně bych chtěl poděkovat celému kolektivu katedry materiálu - FS, zejména Ing. Daniele Odehnalové, Vlastě Čílové a Karlu Dand'ourkovi, za veškerou pomoc, kterou mi vždy ochotně poskytli. Dále děkuji celému kolektivu katedry materiálu - FT a zejména Ing. Janě Grabmullerové za provedení SEM obrazové analýzy, Ing. Lence Martínkové a Ing. Jakubu Wienerovi za provedení barvicích testů; měření povrchového odporu a hydrofilních testů, a Ing. Elodie Dovers PHd. za provedení XPS analýz.

Anotace

Tato disertační práce se zabývá výzkumem vlivu nízkoteplotních plazmových výbojů na změnu hydrofility textilních substrátů. V první části je provedeno zhodnocení nejčastěji používaných smáčecích testů z hlediska jednoduchosti a přesnosti výsledného vyhodnocení hydrofility plazmově modifikovaného substrátu. Další část práce se zaměřuje na studium vlivu procesních parametrů nízkotlakého MW a RF výboje na změnu hydrofility PES textilie. Výsledky studia byly dále využity pro experimenty zabývající se difúzní schopností aktivních částic plazmatu textilním substrátem. U modifikovaných vrstev byly hodnoceny změny topografie (SEM), chemie povrchu (ESCA) a stálost efektu (Drop test). V třetí části byla provedena modifikace PES textilního substrátu za atmosférického tlaku v DBD a koronovém výboji. Pro oba výboje byl také zkoumán vliv procesních parametrů na výslednou hydrofilitu. Dále bylo provedeno posouzení difúzní schopnosti aktivních plazmových částic za atmosférického tlaku. Na závěr bylo provedeno srovnání nízkotlakého RF a MW výboje a atmosférického DBD a koronového výboje.

Klíčová slova: plazmová modifikace, hydrofilita, polyester, penetrace, RF, MW, DBD, koronový výboj

Annotation

This work deals with the research of a low temperature plasma discharges influence upon textile substrates hydrophilicity changes. In the first part, the evaluation of mostly used wetting tests from the point of view of simplicity and an accuracy of the plasma modified substrate hydrophilicity is made.

The next part of the dissertation is focused on the process parameters influence of low-pressure MW and RF discharges upon the PES textiles hydrophilicity change. Results of this study were used for experiments dealing with the active plasma particles diffusion ability by textile substrates. The changes of topography (SEM), a surface chemistry (ESCA) and effect stability (Drop test) were evaluated with modified substrates. The modification of the PES textile substrate at the atmospheric discharges was performed using DBD and corona discharges. For the both atmospheric discharges also the process parameters influence upon the resulting hydrophilicity were examined. An examination of active plasma particles diffusion ability under the atmospheric pressure was performed, as well. The comparison of low-pressure RF and MW discharges and atmospheric DBD and corona discharges was made in the end.

Keywords: plasma modification, hydrophilicity, polyester, penetration, RF, MW, DBD, corona discharge

Obsah:

1. Úvod.....	4
2. Textilní vlákna, důvody a způsoby jejich modifikace, vyhodnocení modifikace	6
2.1. Dělení vláken.....	6
2.1.1 Polyester	8
2.1.1.1 Chemická struktura PET	9
2.1.2 Další polyestery	10
2.1.2.1 PES syntetizované z kyseliny tereftalové a různých diolů.....	10
2.1.2.2 PES syntetizované z ethylenglykolu a různých dikarboxylových kyselin	11
2.1.2.3 Další PES se vzájemně odlišnými dikarboxylovými kyselinami	11
2.1.3 Kopolyestery	11
2.2 Modifikace vláken pro zlepšení jejich vlastností	12
2.2.1. Modifikace v průběhu předúpravy vláken.....	13
2.2.2. Modifikace při přípravě vláken	13
2.2.3. Modifikace při použití vláken	14
2.3 Smáčení, vzlínání, povrchová energie.....	15
2.3.1 Způsoby měření povrchového napětí	16
2.3.1.1 Geometricky jednoduché materiály.....	17
2.3.1.2 Geometricky složité materiály	19
2.3.1.3 Nasákavost plošných textilií.....	23
2.3.2 Souvislost smáčivosti a elektrostatických vlastností.....	24
2.4 Plazmová modifikace vláken	24
2.4.1 Druhy elektrických výbojů.....	27
2.4.1.1 DC – stejnosměrný výboj	27
2.4.1.2 RF – radiofrekvenční výboj.....	27
2.4.1.3 MW – mikrovlnný výboj.....	28
2.4.1.4 Koronový výboj.....	28
2.4.1.5 DBD – Bariérový výboj	29
2.4.2 Druhy nejčastěji využívaných plazmových procesních plynů	30
2.4.2.1 Reaktivní plazmové plyny.....	30
2.4.2.2 Inertní plyny	31
2.4.3 Změna povrchových podmínek s ohledem na čas - stárnutí	31
2.4.4 Vliv vakuového ultrafialového záření	32
2.4.5 Plazmová modifikace textilií.....	33
2.4.6 Modifikace Polyesterů.....	36
2.5 Problematika penetrace	39
3. Cíle práce.....	45
4. Studium penetračních účinků plazmových výbojů	47
4.1 Stanovení optimální metodiky měření hydrofility	47
4.1.1. Modifikační zařízení	47

4.1.2 Testovací zařízení.....	47
4.1.2.1 Měření kontaktního úhlu	47
4.1.2.2 Strip test pro tkaniny	48
4.1.2.3 Test přímého měření kontaktního úhlu na pevných látkách	49
4.1.2.4 Spot test = Drop test	50
4.1.3 Experimenty a diskuze výsledků	51
4.1.3.1 Měření kontaktního úhlu	52
4.1.3.2 Strip test pro tkaniny	54
4.1.3.3 Spot test	56
4.1.3.4 Souvislost jednotlivých smáčecích parametrů na textiliích	56
4.1.3.5 Působení plazmy na geometricky odlišné materiály	59
4.1.4. Shrnutí výsledků porovnání metodik měření smáčivosti	61
4.2. Studium modifikace v nízkotlakém plazmatu	62
4.2.1. Modifikační zařízení	62
4.2.1.1 Nízkotlaká RF aparatura.....	62
4.2.1.2 Nízkotlaká MW aparatura	64
4.2.2 Testovací zařízení.....	65
4.2.2.1 Měření povrchového odporu	65
4.2.2.2 Rastrovací Elektronová Mikroskopie.....	65
4.2.2.3 Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu.....	65
4.2.2.4 Stanovení změny hydrofility	66
4.2.3 Experimenty a diskuze výsledků.....	66
4.2.3.1 Modifikace PES MW plazmou	66
4.2.3.2 Srovnání RF a MW výboje.....	69
4.2.3.3 Penetrace kyslíkové plazmy	72
4.2.3.4 Srovnání enzymatické a plazmové modifikace	82
4.2.4 Shrnutí výsledků studia modifikace v nízkotlakém plazmatu.....	84
4.3 Studium modifikace plazmatem za atmosférického tlaku.....	86
4.3.1 Modifikační zařízení	86
4.3.1.1 Aparatura pro atmosférický koronový výboj	87
4.3.1.2 Aparatura pro atmosférický bariérový výboj	88
4.3.2 Testovací zařízení.....	89
4.3.3 Experimenty a diskuze výsledků.....	89
4.3.3.1 Koronový výboj.....	89
4.3.3.2 Bariérový výboj.....	94
4.3.3.3 Srovnání DBD a koronového výboje	99
4.3.4. Shrnutí výsledků studia modifikace za atmosférického tlaku.....	101
5. Shrnutí výsledků práce	102
6. Odkazy na literaturu	105
7. Seznam pojmů a zkratk.....	115
8. Publikační činnost autora	116

1. Úvod

Na začátku minulého století začal prudký rozvoj ve vývoji a využití polymerních materiálů. Jejich vlastnosti jako je např. malá měrná hmotnost (která je 4x až 8x menší než u oceli), výborná zpracovatelnost (tím i ve výsledku několikrát menší energetická náročnost na zpracovatelnost ve srovnání s kovovými materiály), odolnost povětrnostním vlivům, odolnost chemikáliím a v neposlední řadě jejich výhodné fyzikální a mechanické vlastnosti, je řadí v současné době mezi nejpoužívanější konstrukční materiály. V současné době nacházejí širokou škálu uplatnění v automobilovém průmyslu, stavebním průmyslu, biomedicíně, elektrotechnice a neposlední řadě i v textilním průmyslu. Právě v textilním průmyslu nastává při jejich aplikaci či prvotním zpracování několik problémů např.: s nabíjením a nežádoucím udržováním elektrostatického náboje na povrchu, špatnou adhezí, problémovým potiskováním, špatným barvením, nízkou smáčivostí a u speciálních operací s pokovením polymerních materiálů. Jednou z moderních metod, která odstraňuje tyto nechtěné vlastnosti, je plazmová modifikace. Výhodou této úpravy je schopnost modifikovat povrch polymerů a zároveň zachovávat mechanické a fyzikální vlastnosti nemodifikovaného objemu polymeru.

V současné době je možné využít pro modifikaci širokou škálu používaných plazmatických výbojů. Při atmosférickém tlaku se využívá např.: koronový výboj, dielektrický bariérový výboj (DBD), atmosférický doutnavý výboj (APGD) a filamentární dielektrický bariérový výboj (FDBD). Tyto výboje se používají pro předúpravu povrchů polymerů s jejich následnou metalizací, dále pro zlepšení adheze a smáčivosti. V posledních deseti letech byla zaznamenána snaha o začlenění nízkotlakých nízkoteplotních výbojů, jako např.: mikrovlnného výboje (MW), kapacitního nebo induktivního radiofrekvenčního výboje (RF), pulsního DC výboje do průmyslové výroby z hlediska jejich využití pro bariérové vrstvy v automobilovém (zabránění průniku uhlovodíkových par skrze stěnu nádrží) či potravinářském průmyslu (zabránění průniku oxidu uhličitého stěnou láhve), depozici kovových vrstev, zvyšování adheze (přilnavost vyztužujících kordů v pneumatikách), smáčivosti (zlepšení barvitelnosti), odstraňování nečistot z povrchu (CF_4 , Ar nebo He plyny) a aktivaci povrchu.

Důležitým faktorem při plazmové modifikaci je penetrace plazmově iniciovaných radikálů. Při kontaktu plazmových radikálů s povrchem geometricky jednoduchých polymerních substrátů, např. desky a folie (plošné útvary), nastává ihned po jejich kontaktu společná interakce. Pro geometricky složité substráty, jako jsou například prášky (kulové až mnohohranné tvary), a textilní materiály (válcovité tvary), je průběh interakcí složitější.

Příkladem je penetrace radikálů strukturou textilie. Radikály nejdříve ovlivní povrch substrátu a poté pronikají do struktury textile (útek a osnova) a nakonec do samotné příze (mezi jednotlivá vlákna).

Jedním z nejvíce používaných materiálů v textilním průmyslu, skoro 2/3 všech vyrobených vláken, je polyesterová tkanina. Tento materiál disponuje již dříve zmíněnými nežádoucími vlastnostmi. Nejspolehlivějším způsobem, jak lze odstranit tyto vlastnosti, je změna chemické struktury v povrchu substrátu. Této změny můžeme dosáhnout buď tradičními metodami jako alkalicou hydrolyzou, enzymatickou hydrolyzou, anebo právě plazmovou modifikací.

Cílem této práce je studium nízkoteplotních; plazmových výbojů a jimi využívaných procesních plynů za účelem optimalizace úpravy povrchu textilních substrátů. První část práce popisuje nejčastěji využívané typy textilií, dále přehled běžně používaných modifikací pro zlepšení fyzikálních i chemických vlastností jejich povrchu, smáčecí testy využívané pro vyhodnocení těchto povrchových úprav, přehled nejčastěji používaných nízkoteplotních plazmových výbojů a problematiku penetrace. V experimentální části bylo nejprve provedeno zhodnocení nejčastěji používaných testů hydrofility. Výsledky jsou poté využity pro vyhodnocování plazmových úprav. Třetí a čtvrtá část práce je zaměřena na využití nízkoteplotních plazmových výbojů pro zvýšení hydrofility polyesteru. Zde je pak provedeno srovnání efektivity nejdříve nízkotlakých, ale následně i atmosférických plazmových výbojů z hlediska navozené hydrofility povrchu. Poslední část práce je věnována výzkumu penetrace plazmových radikálů.

2. Textilní vlákna, důvody a způsoby jejich modifikace, vyhodnocení modifikace

Historie vláken se datuje již od starověku (3.- 4. stol. př.n.l. - bavlna), kdy byla vlákna využívána především pro oděvní účely. S postupem času začala vlákna pronikat i do technických aplikací, např. zpevňování budov ve starém Egyptě. Velký boom vláken ovšem nastal koncem 19.stol. a počátkem 20.stol., kdy byla nejdříve patentována první vlákna z přírodních polymerů (např.: 1892-viskóza, 1894-acetát, atd.) a následně vlákna syntetická (např. 1931-polyvinylchlorid – PVC a mnoho dalších). Polymerní vlákna jsou v současné době produkována na tak kvalitní úrovni, že dokonale napodobují, a možno říci, že i často předčí, vlákna přírodní.

Z důvodu nepřeberného množství vláken používaných v současné době existuje též široké spektrum dělení vláken, a to podle různých hledisek.

2.1. Dělení vláken

Jednou z možností jak dělit vlákna je podle *chemické struktury* (např. celulózová, polyesterová, polyamidová, polyakrylová, polypropylenová) anebo podle *technické aplikace* (vysokopevná vlákna, žáruvzdorná vlákna, vlákna s elektrickou vodivostí a světlovodivá vlákna) [1].

Další dělení může být definováno dle toho, jaký byl vstupní produkt vláken, jak byl vytvářen výchozí polymer, či jak bylo formováno vlákno [2]:

- a) **přírodní** – přirozeně se vyskytující (Vlákna ze semen – bavlna, kapok, plody – kokos; Vlákna z lodyh (stonků) – len, konopí, juta, ramie, kenaf, kopřiva, klejcha; Vlákna z listů – sisal, manilské konopí, novozélandský len, agáve, ananas, aloe, rašelina; Vlákna ze srstí (keratin) – vlna ovčí, vlna velbloudí, vlna kašmírská (koza), vlna mohérová (koza), vlna angorská (koza), alpaka, vikuně, lama, koza obecná; Vlákna ze sekretu hmyzu (fibroin) – přírodní hedvábí, plané hedvábí (tussah), pavoučí hedvábí, lasturové hedvábí.)
- b) **chemická z přírodních polymerů** – vytvořená uměle z přírodních polymerů (Regenerovaná celulóza – viskózová vlákna, měďnato amoniakální vlákna, lyocelová vlákna; Deriváty celulózy – acetátová vlákna - přesněji triacetátová a semidiacetátová, nitrátová; Bílkoviny – rostlinné bílkoviny - sója, kukuřice, podzemnice olejná, živočišné bílkoviny - kasein, keratin z odpadů vlny, fibroin z odpadů přírodního hedvábí; Ostatní přírodní polymery – alginátová vlákna, chitinová vlákna.)

- e) **chemická ze syntetických polymerů** – vytvářena uměle (*Polyamidy* – PA6, PA4, Nomex, Kevlar; *Polyestery* – PES, PES3, PES4, PES12, PEN, aromatické; *Vinilové deriváty* – polyakrylonitril (PAN), polyvinylchlorid (PVC), polytetrafluoretylén (PTFE), PVA, polystyrén (PS); *Poliolefiny* – polyetylén (PE), polypropylen (PP); Polyuretany – EL; *Speciální* – PEI, PEEK, Novolak, PBI, PBO.)
- f) **hutnická** – z anorganických kovových a nekovových materiálů (skleněná vlákna – SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃; minerální vlákna – azbest, čedič, láva, struska; kovová vlákna – Al, Cu, Ag, mosazná, ocelová; nekovy a jednoduché sloučeniny – uhlíková, křemenná, bórová.)
- g) **vlákna pro kompozita** – monokrystaly (whiskers)

Tabulka 1 Vybrané vlastnosti klasických textilních vláken

Vlastnost	Bavlna	Vlna	Přír.hed.	Len	PAN	PA 6	Kevlar	PES	PP
Pevnost suchá [cN/dtex] *	3–4,9	1–2	3,3–4,5	5-8	1,3-3,2	4–5	20-21	3,7-4,5	2,5
Pevnost mokrá [%]**	100–110	78–90	80	120	80-90	85–90	100	100	100
Pevnost ve smyčce [%]***	70	80	85–90	–	–	75–85	–	80	53
Pevnost v uzlu [%]***	91	85	88	–	–	80	–	80–85	–
Tažnost suchá [%]	3–10	20–40	13–25	1,8	20–30	24–32	2,4-3,6	45–73	35
Tažnost za mokra [%]	11	25–60	25–30	2,2	18-27	28–37	4	50–70	44
Modul pružnosti [cN/dtex]	42–82	24–34	63	–	30-50	10–50	600	90-100	45
Měrná hmotnost [kg/m ³]	1530	1320	1340	–	1120	1140	1440	1380	980
Koeficient tření [-]	0,45	0,24	0,26	–	0,27	0,16		0,58	–
Vlhkost při 65% RH [%]	8,5	14	10	10,2-15	1-2	4,5	–	0,5	0,5
Smáčecí teplo [J/g]	11	114	70	55	7	30	–	5,6	–
Tepelná vodivost*** [m.W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	71	54	50	–	–	240	–	140	120

* Pevnost textilních materiálů je vyjádřena relativní pevností $F_r = F/T$ [N/tex]; jemnost (lineární hmotnost) T [tex] je dána hmotností vlákna m [g] na jednotku délky l [km]. Běžná vlákna vykazují pevnost řádově v jednotkách [cN/dtex].

** Pevnost měřená za sucha.

*** Spleť vláken se stejnou hustotou uspořádání (vzduch 20 a voda 600 m.W.m⁻¹.K⁻¹).

Je třeba uvést, že zejména u vláken syntetických, je možné změnou podmínek přípravy (dloužení, fixace atd.), respektive použitím modifikovaných vláken, vlastnosti výrazně měnit, takže údaje v tabulce 1 je třeba brát pouze jako orientační.

Pro vhodné ovlivnění základních vlastností vláken, a tím co nejlepší přizpůsobení daným požadavkům, je nutno znát jejich základní mechanické a fyzikální vlastnosti. Předcházející tabulka 1 uvádí základní přehled mechanických a fyzikálních vlastností běžných textilních vláken [2].

Jelikož PES (zejména jeho nejhojnější zástupce PET - polyethyltereftalát) je v současné době nejpopulárnějším vláknem měřeným v produkční tonáži nedávných let (1998, 16 milionů tun) [2], byl zvolen jako zástupce syntetických vláken i v této práci.

2.1.1 Polyester

Polyestery patří mezi ostatními komerčními vlákny k vláknům všestranně využívaným. Již zmíněná všestrannost, spolu s jejich technickým významem, jsou dobrým podkladem pro širokou aplikaci a úspěšný rozvoj produkce. Polyestery mají v současné době mnoho požadovaných vlastností zahrnujících např. relativně vysokou tažnost, odolnost vůči mechanickému napětí a deformaci, poměrně vysokou přechodovou teplotu zesklenní, dobrou odolnost vůči kyselinám a oxidačním činidlům. Jejich relativně nadprůměrné mechanické, chemické a fyzikální vlastnosti dělají polyestery excelentním kandidátem nejen pro oděvní průmysl, ale také pro průmyslové a kompozitní aplikace. Jejich všestrannost způsobuje dobrou mísitelnost s jinými vlákny (např. bavlnou, vlnou, a regenerovanou celulózu). Důležitou vlastností je také citlivost na teplotné změny, při kterých se výrazně mění struktura.

Mají však také některé vlastnosti, které omezují jejich užití. Mají velmi malou schopnost uchovávat vlhkost a tedy netransportují tekutiny. Tato hydrofobní povaha PES vláken je činí obtížně barvitelnými a obtížně opracovatelnými během zušlechťovacích operací ve vodných médiích. Jejich oleofilní povaha přitahuje olejové nečistoty a zapříčiňuje slabou adhezi ke kaučukům a plastům. Polyestery také mají slabou odolnost vůči alkáliím.

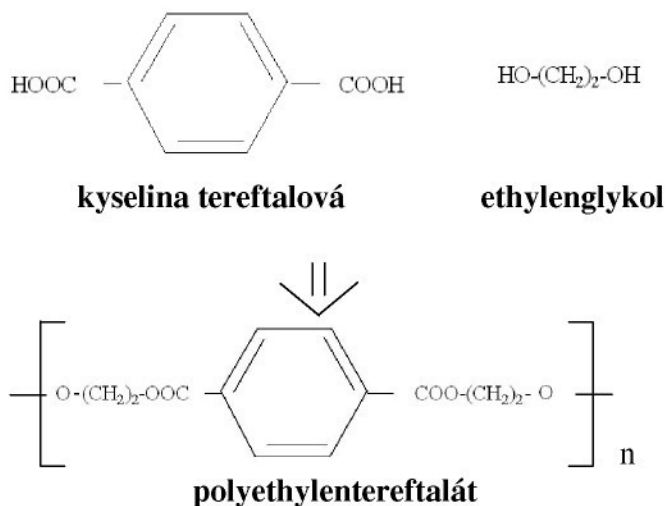
Mechanické i fyzikální vlastnosti PES vláken závisí především na jejich mikrostruktuře. Ta je vytvářena během procesů formování (zvláknování, dloužení, fixace), kdy dochází k přeměnám vlákna z roztavené formy do pevného stavu. Proto výsledné fyzikální vlastnosti vlákna silně závisí na procesních podmínkách výroby a jeho tepelné historii. Běžné tavné zvláknování a dloužení PES vláken vytváří vlákna s více či méně orientovanou - semikrystalickou strukturou. Krystalická část vlákna má pak měrnou hustotu odpovídající $1,45 \text{ g/cm}^3$ a neorientovaná - amorfnní část vlákna má hustotu $1,335 \text{ g/cm}^3$. (Nedloužená vlákna jsou v čistě amorfnním stavu.) Teplota taní dosahuje $250 - 266 \text{ }^\circ\text{C}$ a teplota skelného

přechodu odpovídá 70 - 80 °C. Tyto hodnoty odpovídají nadprůměrným teplotám klasických vláken pro tepelné zpracování [3].

Samotný PET patří z komerčně využívaných vláken k vláknům s nejvyšším indexem lomu a dvojlomu. Dvojlom je zde určován jako rozdíl složek hlavního indexu lomu, nebo jako rozdíl ($n_{II}-n_I$); indexu lomu paralelního směrem k ose vlákna (n_{II}) a indexu lomu kolmého (n_I). Velikost dvojlomu závisí na stupni symetrie a orientaci molekul. Stupeň symetrie je určen chemickou strukturou polymeru, zatímco stupeň orientace je dán výrobním zpracováním (zvlákňováním a dloužením). Vysoký index lomu (n_{II}) PET vláken způsobují dvojné vazby mezi atomy a vysoká symetrie benzenové struktury. Řetězová orientace vychází ze zpracování vlákna a ovlivňuje oba indexy. Index lomu se pro většinu dloužených vláken pohybuje v rozmezí hodnot 0,002-0,073 [4]. Pro PET je tato hodnota několikrát vyšší, a to v rozmezí 0,18-0,22 [4], což je zhruba třikrát více než u ostatních komerčně využívaných vláken. Všeobecně můžeme říci, že čím je vyšší dvojlom a n_{II} , tím je vyšší odraz světla a vlákna se v důsledku toho jeví světlejší. Tento jev je patrný zejména u tmavě zabarvených vláken [1].

2.1.1.1 Chemická struktura PET

V roce 1931 přišel J. Carothers s myšlenkou vytvoření polyesterových vláken z chemických sloučenin nesoucích dvě alkoholové skupiny a ze sloučenin nesoucích dvě karboxylové skupiny. Tuto myšlenku dále rozpracovali Whinfield a Dickson, kteří si v roce 1941 nechávají patentovat polyethyltereftalát (PET).



Obr. 1. Schéma polymerizace PET

V dnešní době tvoří polyethyltereftalát většinu z celosvětové produkce polyesterových vláken. PET vzniká polykondenzací ethylenglykolu a kyseliny tereftalové. V prvním kroku polymerace reaguje ethylenglykol s kyselinou tereftalovou (2:1) za vzniku bis(hydroxyethyl)tereftalátu (BEHT). Při druhém kroku dochází k trans-esterifikaci za vzniku PET. Průměrná molární hmotnost jednoho PET vlákna je cca 40.000 g/mol, což přibližně odpovídá řetězci o délce 200 monomerních jednotek.

Teoreticky by měl PET obsahovat pouze hydroxylové konce. Ve skutečnosti však dochází ke zvýraznění karboxylových skupin díky degradaci (hydrolýza, termální oxidace) během procesu tavení a polymerace. Vedle PET vzniká v reakční směsi jako vedlejší produkt také kopolymer diethylenglykol (DEG), který zaujímá statisticky 1 - 3 %. Jeho přítomnost je příčinou zvýšené citlivosti PET na světlo a na termální oxidaci [4].

Podle Ch.M.Pastoreho [4] bylo do současné doby vyvinuto a komercializováno mnoho druhů PES. I když jejich technologický a vědecký význam je poměrně silný, bude o nich zmíněno jen v krátkosti.

2.1.2 Další polyestery

Nahradíme-li buď diol nebo dikarboxylovou kyselinu za jinou látku stejné chemické podstaty, dojde k vytvoření nových typů PES se zcela novými fyzikálními, chemickými a morfologickými vlastnostmi. Cílem výměny je získání polymeru, který by se vyznačoval plynulou krystalizací, formováním a stabilizací mikrostruktury do polymeru pevného skupenství. Změna molekulární struktury zahrnující pevnost řetězců a intermolekulární kohezivní síly, mění i průběh krystalizace, oproti PET (krystalovou strukturu, celkovou morfologii), a tím ve výsledku mechanicko-fyzikální a tepelné vlastnosti polyesteru.

2.1.2.1 Polyestery syntetizované z kyseliny tereftalové a různých diolů

Polyalkyltereftaláty jsou skupinou polyesterů s různými délkami diolu. PET, který se řadí do této skupiny, obsahuje ve své struktuře dvě methylenové jednotky a bývá označován jako 2GT. Mezi další polyalkyltereftaláty patří polypropyltereftalát (3GT) a polybutyltereftalát (4GT). 4GT je také znám jako polytertamethyltereftalát (PTMT), který vzniká syntézou z butan-1,4-diolu a kyseliny tereftalové. Tato syntéza byla v roce 1941 patentována Whinfieldem a Dicksonem. Porovnáme-li PTMT a PET, způsobuje delší alifatický řetězec PTMT snížení teploty tání T_m asi o 30 °C a snižuje teplotu zesklennění T_g do

blízkosti pokojové teploty. Rychleji krystalizuje, má nižší hustotu ($1,32 \text{ g / cm}^3$) a je více odolný hydrolyze.

Polycyklohexantereftalát také patří mezi polyalkyltereftaláty. Je syntetizován z cyklohexan-1,4-dimetanolu a kyseliny teraftalové. Pevnost cyklohexanové struktury dává polyesteru vyšší teplotu tání (o 40°C) a teplotu zesklenní (o 15°C), než jsou hodnoty PET. Jeho hustota ($1,22 \text{ g / cm}^3$) a pevnost jsou naopak nižší.

2.1.2.2 Polyestery syntetizované z ethylenglykolu a různých dikarboxylových kyselin

Poly(ethylenoxybenzoát) (PEOB) – Obchodní název A-Tell. Je polymerizován z meziproductu, který vzniká jako derivát fenolu v třístupňové syntéze. Karbonylová skupina a symetrie látky vede k nižší teplotě tání (224°C), teplotě zesklenní (64°C) a k malému snížení hustoty ($1,34 \text{ g / cm}^3$).

2.1.2.3 Mezi další polyestery, které se vzájemně liší dikarboxylovými kyselinami jsou řazeny:

Poly(ethylendifenoxyethan-4,4-dikarboxylát), poly(ethylen-naftalen-2,6-dikarboxylát)-PEN, polypivalolacton, poly(L-lactid), poly(hydroxy-kyselina octová), poly(2-oxyethoxyacetát) PDS a poly(hydroxy kyselina máselná) PHBA.

2.1.3 Kopolyestery

Další možností, jak změnit chemické složení PES a zároveň jeho fyzikální vlastnosti, je kopolymerizace. Přídavek komonomeru mění krystalické chování, a tím také mikro- i makrostrukturu vláken [4]. Dále zanáší do struktury nové funkční skupiny, které mění chemické vlastnosti látky. Komonomer může nést ve své struktuře například místo, které je citlivé pro navázání barviva. Další možností je zvýšení elasticity látky.

Rizikem kopolymerizace je vznik náhodných polyesterů. Ty mohou vznikat substitucí diolu či dikarboxylové kyseliny komonomerem. Větší blok kopolymeru je velice obtížně regulovatelný, zejména ve fázi tavení, a proto je zde nutno zohlednit riziko vzniku náhodných struktur.

Obsah komonomeru je obvykle limitován 8 - 10 mol % (molárními procenty), z důvodu vyhnutí se škodlivému vlivu na mechanické vlastnosti. V případě, že tepelné a adhesivní vlastnosti jsou primárním zájmem a vlastnosti mechanické jsou méně důležité, může být modifikace provedena za extrémnějších podmínek, neboť tyto vlastnosti jsou výrazně ovlivňovány až při 10 - 30 mol % kopolymerizace. Teplota tání je snižována se vzrůstajícím množstvím komonomeru, aniž by ji ovlivňovala struktura substituentů. Na druhou stranu u

zeskelnění závisí teplota na obou faktorech; množství komonomeru i struktuře substituentů. Při 30 - 35 mol % se pohybuje teplota tání v širokém, neostře ohraničeném intervalu. Vysoce modifikovaný kopolymer může být použit pro bikomponentní vlákna, a to **side-to-side** (spojení dvou typů polymerů při výrobě vláken vzájemným lepením) nebo častěji v **sheat-core** konfiguraci (spojení dvou typů polymerů obklopením proudů jedné taveniny druhým proudem taveniny při výrobě vláken).

Mezi nejběžněji komerčně využívaná kopolyesterová vlákna patří tzv. „sulfonovaný PET“ nebo-li SPET. Tato vlákna obsahují jako komonomer 1 - 3 % kyseliny 5-sulfo-dimetylisoftalové (DMS) a jejich sodných solí. Ačkoliv je polymerizační reakce obdobná, molární hmotnost je 0,3 - 0,5 násobkem hmotnosti PET. Tato vlákna se sice vyznačují nižší pevností, ovšem jejich aniontová povaha jim umožňuje barvení v zásaditých a kationtových barvivech. Velké množství sulfo-skupin způsobuje větší mobilitu řetězců během zvlákňování a dloužení, než která je běžná pro PET. Polární sulfonové skupiny vedou ke zvýšení stability vláken.

2.2 Modifikace vláken pro zlepšení jejich vlastností

Modifikace vláken se provádí za účelem změny chemické (zvýšení navlhavosti) či fyzikální struktury (zvýšení tepelné a mechanické odolnosti). Možné je také vytvoření komplexně nového vlákenného povrchu (naroubování chemicky odlišného polymeru na základní vlákno), a tím dosažení celkové změny vlastností povrchu. Modifikací se obecně rozumí záměrná změna povrchové struktury, která vede k celkovému zlepšení vlastností vláken.

V současné době se používá značné množství modifikací, ale přesto, nebo právě proto, není stanovena jejich jednotná klasifikace. Jedním z možných hledisek je dělení podle různých kritérií předúprav [5]:

1. *podle stavu rozpracovanosti textilního materiálu před procesem úpravy* – volného materiálu (vločky), příze (v přadenech, na křížových cívkách apod.), plošné textilie (tkaniny, pleteniny, pleteno-tkaniny);
2. *podle druhu textilního materiálu před procesem úpravy* – bavlny, lnu, vlny, syntetických vláken, směsí vláken, atd.;
3. *podle objemu výroby ve formě* – provazce, v plné šíři;
4. *podle plynulosti výroby způsobem* – způsobem diskontinuálním, kontinuálním, polokontinuálním.

Vhodné je také dělit úpravy vláken podle stádia zpracování, ve kterém se modifikace vyskytuje [6]:

1. Modifikace v průběhu předúpravy vláken.
2. Modifikace při přípravě vláken.
3. Modifikace při použití vláken.

2.2.1. Modifikace v průběhu předúpravy vláken

Účelem předúpravy textilních materiálů je jejich příprava pro další operace zušlechťování (barvení, tisk, konečné úpravy). Cílem je zlepšení vlastností důležitých z hlediska hodnot požadovaných pro příslušný textilní výrobek (např. dodání bělosti, savosti, rozměrové stability, lesku, pevnosti, afinity k barvivům apod.). Současně je účelem předúpravy odstranění nečistot přirozeného původu u nativních (přírodních) vláken (např. u bavlny, lnu, vlny, hedvábí aj.) a nečistot z výrobního procesu u chemických vláken (např. u viskózy). Míra znečištění je nejvyšší u nativních vláken, a proto musí být jejich předúprava velmi účinná.

U syntetických vláken je předúprava zaměřena na změnu relativní molekulové hmotnosti, kopolymerizaci nebo přidavek aditiv.

2.2.2. Modifikace při přípravě vláken

Do této skupiny patří především úpravy ze strany syntetických vláken:

1. úprava podmínek dloužení a fixace – tímto snadno ovlivníme mechanické vlastnosti (vyšší počáteční modul, nižší či vyšší tažnost), srážlivost vláken a sorpční vlastnosti
2. různé tvary průřezu – vlákna s nekruhovým průřezem (zrcadlové efekty, hedvábný lesk, hedvábný omak), ultrajemná vlákna (možnost transportu vlhkosti jinak i nesmáčivých materiálů, filtrační textilie)
3. zvýšení rychlosti zvlákňování – změna orientace v matici materiálu vláken (neorientovaná na částečně orientovaná) a struktury (z amorfních na semikrystalické). Při vysokých rychlostech zvlákňování roste i barvitelnost vláken.
4. tvarování – tímto dosáhneme různé objemnosti vláken
5. výroba bikomponentních vláken – dvouvrstvé struktury (výsledný efekt je pak obloučkování, antistatické vlákno, nehořlavé vlákno) a vícevrstvé struktury (dutá vlákna, různé kombinace předchozích).

Dále, ze strany přírodních vláken, je účelem odstranění pomocných technických prostředků (např. šlichtet, aviváží, atd.) nanesených na vlákna nebo příze za účelem snadnějšího zpracování v předchozích operacích (např. při spřádání, tkaní, pletení apod.).

2.2.3. Modifikace při použití vláken

V této části úpravy jsou zahrnuty různé postupy přímé úpravy textilu. Třemi základními technikami úpravy jsou [6]:

1. Roubování
2. Dodatečná krystalizace
3. Povrchová destrukce

1. Roubování je založeno na tvorbě rozvětveného polymeru. Principiálně se vybrané nízkomolekulární látky navazují na makroradikály vzniklé ve vlákenných řetězcích. Zároveň probíhá polymerizace bočních řetězců. Zde je důležitá tvorba radikálů, která probíhá chemickou iniciací - ozařováním a plazmovou úpravou. Roubování se používá pro snížení hořlavosti, snížení tvorby statického náboje a zvýšení navlhavosti.

2. Účinek dodatečné krystalizace spočívá ve zvýšení barvitelnosti především syntetických vláken. Provádí se rozpouštědly, které indukují krystalizaci. Zvýšená krystalinita má za důsledek bobtnání vláken. Později se odstraní rozpouštědlo a struktura se začne narušovat vneseným pnutím (způsobeno bobtnáním). Uvnitř vznikají mikrodutiny a rozvolní se celá struktura. Tento povrch je pak velice dobře barvitelný.

3. Řízenou povrchovou destrukcí je narušován povrch vláken, čímž je zvyšován jejich měrný povrch. Destrukci chemických vazeb se ve vláknech hydrofilizuje povrch účinkem karboxylových nebo hydroxylových skupin. Tím jsou zlepšovány sorpční vlastnosti a omak. V praxi je nutné účinně řídit procesy destrukce, aby došlo k co nejmenšímu poničení struktury povrchu. Nejpoužívanější metody jsou: hydrolýza řízená pomocí hydroxidu sodného, hydrolýza řízená málo těkavými kyselinami a narušení povrchu působením plazmy (MW, RF, koronový a bariérový výboj, atd.) za využití různých plynů (kyslík, dusík, vzduch, helium atd.).

2.3 Smáčení, vzlínání, povrchová energie

Znalost interakce povrchů textilií s kapalinami je důležitým hlediskem při posuzování většiny modifikačních účinků. Z praktického hlediska je důležité hodnotit zejména interakci vláken s vodou. Kromě procesů sorpce, dochází v textiliích i k vázání vody kapilárními silami. Principiálně lze chování vlákna obklopeného vodním prostředím hodnotit z různých hledisek. Procesy, ke kterým dochází, vychází ze vzájemné interakce vlákna a prostředí [2].

Samotné vlákno může být s kapalinou pouze v místním styku (kapka kapaliny na povrchu) – pak se jedná o **smáčení**, což se projeví ustanovením rovnováhy mezi kapalinou a povrchem vlákna. U vláknenných svazků dochází ke **vzlínání**, a to kapilárním transportem v pórech mezi vlákny [2].

Smáčení – Smáčivost je ovlivněna pouze vlastnostmi povrchu pevné látky, protože v ideálním případě kapalina neproniká do hmoty pevné látky. Praktickým projevem tohoto faktu je změna smáčivosti textilie, způsobená např. aviváží anebo dříve zmíněnými povrchovými modifikacemi vláken. Ve svém důsledku lze dobrou smáčivost (nízkou povrchovou energii) textilií využít např. k odvodu kapalného potu od pokožky, k výrobě koupelového zboží (výroba ručníků, utěrek a podobných textilií pro domácnost) i pro technické textilie (např. zlepšení adheze kordů v automobilových pláštích s jejich gumovou maticí [7]).

Vzlínání – Kapalina, která se dostane do kontaktu s kapilárou, do ní samovolně proniká až do ustanovení rovnováhy. Tento proces se nazývá vzlínání. Vzlínání probíhá jen tehdy, je-li textilie kapalinou smáčena. Vzlínání umožňuje použít textilie i pro řadu speciálních aplikací např.: knoty do svíček, lampy na líh či olej nebo pro některé moderní nehořlavé úpravy bytových textilií. [8].

Závěrem je nutno podotknout, že existuje mnoho procesů, kterými je možno se zabývat nebo je studovat z hlediska změny povrchové energie při kontaktu vláken s kapalinou. Ovšem není možné obsáhnout všechny v tomto krátkém přehledu. A proto se o dalších procesech jen zmíníme. Mezi ně se řadí např.[2]:

1. *Problematika rovnováhy sorpce* – Zabývá se existencí sorpčních center (s.c), přístupností s.c., vznikem sekundárních s.c., rovnovážnou sorpcí (tuto problematiku vyšetřují sorpční izotermy) např. – *Langmuirova, Nernstova, Brunnauer-Emmett-Tellerova*, kinetické *diagramy sorpce a desorpce*, atd.).
2. *Problematika kinetiky sorpce* – Tzv. *volno-objemová teorie*, kterou je řešena difúze penetrantů vlákny.

3. *Problematika adhezních sil a práce* – Smáčecí vlastnosti kapalin na povrchu plošných polymerů jsou lépe vystiženy pomocí adhezní práce. Vztah mezi povrchovou energií a adhezní prací pro kapalinu (L) na povrchu pevného tělesa (S) obklopeného parami (V) vyjadřuje Dupreho rovnice [9].

$$w_A = \gamma_S + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

Celkově se touto problematikou zabývalo mnoho autorů (viz souhrn v práci [10]).

4. *Problematika tepelných jevů při sorpci vody* – Vlivem kontaktu vody s vláknem se mění povrchová energie vláken a přebytečná energie se uvolňuje jako tepelná sorpce (**diferenciální sorpční teplo** Q [J / g_{vody}], **Integrální sorpční teplo** H [J / g_{vlákna}]). Povrchové napětí je všeobecně snižováno se vzrůstající teplotou.
5. *Problematika vlivu vody na vlastnosti vláken* – Voda působí na vlákna jako plastifikátor snižující teplotu zesklenní a zvyšující tažnost. Voda dále působí na geometrii vláken vyjádřenou změnou průměru S_D (radiální délkové bobtnání), plochy příčného řezu S_R (radiální plošné bobtnání), délky S_A (axiální plošné bobtnání) a objemu S_V (objemové bobtnání). Voda ovlivňuje elektrickou vodivost, snižuje měrnou hmotnost a pevnost vláken [2].

2.3.1 Způsoby měření povrchového napětí

Měření povrchového napětí vlákenných textilií (vlákna, max. soubor vláken spředených do příze) se značně liší od měření plošných textilií (pleteniny, tkaniny, netkané textilie) a plochých geometrických útvarů (desky, folie, atd.). Měření smáčivosti jednotlivých materiálů, jako jsou například práškové materiály (kulové až mnohohranné tvary), folie (plošné útvary) a textilní materiály (válcovitá struktura), může být značně obtížné. Všeobecně známým příkladem je tkanina. Ta je narozdíl od fólie, která má povrch rovný a geometricky podobný desce, složena z vláken. Tato vlákna jsou spředena do přízí a tyto příze jsou pak stkány do výsledné textilní látky. Z toho vyplývá značný rozdíl, který klademe na jednotlivé testy. V principu se dají testy rozdělit podle toho, zda chceme měřit povrchové napětí na **geometricky jednoduchých materiálech** (fólie, desky, jiné plošné útvary, samostatná vlákna) a **geometricky složitých materiálech** (textiliích).

2.3.1.1 Geometricky jednoduché materiály - Měření kontaktního úhlu na pevných látkách

Většina metod využívá pro stanovení kontaktního úhlu různých modelových kapalin. Tyto kapaliny se liší svoji povrchovou energií vůči plynnému prostředí (nejčastěji vzduchu) a samotnému substrátu. Některé tyto metody si nyní v krátkosti uvedeme [11]:

Analýza menisku

Principem testu je ponoření vzorku (např. vlákna nebo fólie) do kapaliny a stanovení přímého kontaktního úhlu mezi pevnou látkou a tekutinou. Postup provedení spočívá v uchycení vzorku do stojanu a v jeho následném ponoření do detekční kapaliny. (Stojan s vypnutým vzorkem je ponořen v kolmém směru vůči hladině.) Pomocí mikroskopu, fotografického přístroje anebo kamery a následné analýzy obrazu je stanoven výsledný kontaktní úhel na menisku kapaliny.

Metoda vtažné síly působící na vlákno

Při této metodě je vlákno jedním koncem ponořené do kapaliny a druhým koncem zavěšené na torzních vahách. Výstupem je měřená vtažná síla působící na vlákno do kapaliny. Tato metoda je přesná, ale náročná na preciznost provádění pokusu. Měřené síly jsou o velikostech desítek až stovek mN.

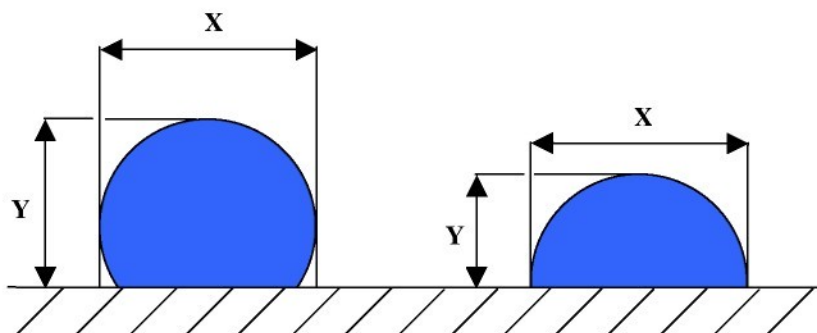
Kapková metoda

Tato metoda je nejčastěji používaná z důvodu své jednoduchosti a je vhodná pro porovnání smáčivosti více substrátů. Principem metody je vytvoření obrazu kapky a jeho následné vyhodnocení. Metoda má dvě velké výhody. Vyžaduje jen velmi malé množství kapaliny a ovlivňuje pouze několik čtverečních milimetrů vzorku. Jednotlivé druhy možných způsobů vyhodnocení obrazu této metody jsou v práci viz. [10]:

A) Tangentová metoda - Je založena na přiložení tangenty do kontaktního bodu (kapaliny, plynu a substrátu) a změření kontaktního úhlu pomocí úhloměru. Chyba vyplývající ze způsobu přiložení tangenty dosahuje až několika stupňů.

B) Metoda proložení kružnice - Tato metoda je založena na předpokladu, že obrys kapky je částí kružnice. Tato metoda je poměrně přesná při použití dostatečně malé kapky, u které lze zanedbat vliv gravitační síly (optimální velikost kapky je 2 μ l). Při použití kapky s větším

objemem nebo užitím kapaliny s malou povrchovou energií dochází ke zvyšování chybných závěrů této metody. Pro výpočet kontaktního úhlu stačí změřit pouze výšku kapky a průměr kontaktní kružnice (obr. 2).



Obr. 2. Měřené rozměry kapky
(x – maximální šířka kapky; y – výška kapky)

Výsledný kontaktní úhel je potom vypočten podle vztahů (2) – (4). Do výpočtového vztahu jsou zařazeny rozhodovací podmínky, které na základě porovnání velikosti výšky y a šířky x vyhodnocují, zda bude kontaktní úhel menší, rovný či větší než 90° . Podle toho je použit příslušný vztah.

$$\text{pro } \frac{x}{2} > y \text{ potom } \alpha = 2 \cdot \arctg\left(2 \cdot \frac{y}{x}\right) \quad (2)$$

$$\text{pro } \frac{x}{2} = y_{[SI]} \text{ potom } \alpha = \frac{\pi}{2} \quad (3)$$

$$\text{pro } \frac{x}{2} < y \text{ potom } \alpha = \left(\arcsin\left(\frac{2 \cdot y - x}{x}\right) + \frac{\pi}{2} \right) \quad (4)$$

Existují i přesnější metody lépe odpovídající profilu kapky, ale pro svůj výpočet vyžadují korekční činitele (různé nomogramy a tabulky), čímž ze značně omezí rychlost vyhodnocení [12].

C) Metoda proloženého obrysu kapky – Tato metoda je založena na prokládání obrysu kapky matematickou funkcí. Jedna z těchto metod je založena na sejmutí souřadnic 3 - 5 bodů na obrysu kapky a jejich proložení polynomickou funkcí [13]. Další metoda je

založena na digitalizaci profilu kapky, určení jeho okrajových bodů a následném co nejvhodnějším proložení křivkou získanou z **Young-Laplaceovy** rovnice [14].

D) Metoda snímající obrys kapky laserovým paprskem – Metoda je založena na měření kontaktního úhlu laserovým paprskem. Výsledný kontaktní úhel je určován z difrakčního obrazce vytvořeného na stínítku úhloměru při průchodu laserového paprsku rozhraním kapalina-pevná látka [15].

2.3.1.2 Geometricky složité materiály

Tyto materiály jsou děleny z hlediska jejich účelové aplikace [16].

A) Hydrofobní textilie

Jak již bylo dříve řečeno, hydrofobními textiliemi nazýváme textilie se schopností odpuzovat vodu a tento efekt je nejčastěji pozorován na textiliích s dříve provedenou hydrofobní úpravou. Další zkoumanou obdobou jsou olejofobní textilie, které takto nazýváme z důvodu jejich schopnosti odpuzovat tekutiny na chemické bázi olejů. Tento typ testů je principiálně založen na sledování odolnosti textilie proti pronikání tekutiny. V testech je vyvozována vnější síla potřebná k překonání odporu textilie proti smáčení.

Odolnost textilie proti průchodu vody - Vodní sloupec

Jedná se o testovací metodu definující odpor textilie proti pronikání tekutiny, na kterou působí hydrostatický tlak. Standardním výsledkem je určení minimálního tlaku, který je potřebný k protlačení tekutiny skrz textilií za definovaných podmínek.

Testování textilní hydrofobity působením vody a mechanické síly

Metoda využívá mechanického nástroje, který urychluje tok tekutiny skrz textilií. Za účelem tohoto zintenzivnění toku jsou využívány např.: mechanické zátky (princip pístu) anebo kinetická energie získaná padající kapkou.

Bundesmannův test

Tento test je založen na mechanickém vtlačování tekutiny do textilie. Odpudivost textilie proti průniku tekutiny je překonávána mechanickou silou nástroje (pístu) [17]. Tato metoda je vhodná pro měření účinnosti vodní odpudivosti zušlechtěných textilií, protože upravená

textilie je zde podrobena působení vlivů obdobných těm, kterým je vystavena během užívání v praxi („nošení“).

Spray test

Tato metoda určuje hydrofobitu textilie prostřednictvím uměle vytvořeného deště za definovaných podmínek. Výsledkem testu je srovnání namáčeného vzorku s obrazem standardu [18].

Nárazovo-penetrační test (Impact Penetration Test)

Tímto testem je měřena odolnost textilie proti pronikání deště. Ten je vyjádřen definovanou silou nárazu vody na povrch vzorku. Takto je určena pravděpodobnost odolnosti textilie proti pronikání deště [19].

Děšťový test (Rain Test)

Testovaný vzorek, podepřený předem zváženým savým papírem, je sprayován vodou po dobu 5 minut za daných podmínek. Savý papír o definované hmotnosti je po této době převážen k určení množství vody, které proteklo skrz vzorek během testu [20].

Testování textilní hydrofobity speciálními tekutinami - Drop test

Zde je používána sada směsí kapalin 2-propanolu a vody [21] o definovaném povrchovém napětí. Kapky o standardní velikosti jsou postupně pokládány na povrch textilie a výsledkem testu je určení povrchového napětí kapky tekutiny, která právě smáčí substrát.

Analogií tohoto testu je určení schopnosti substrátů odpuzovat oleje. Pro určení odpudivosti se používá směs hydrokarbonů s postupně se zvyšujícím povrchovým napětím. Kapalina dle stupnice povrchového napětí testovací kapaliny je postupně pokládána na povrch za současného měření kontaktního úhlu. Stupeň olejo-odpudivosti odpovídá nejvyššímu číslu testovací tekutiny, při níž není smáčen povrch substrátu [22].

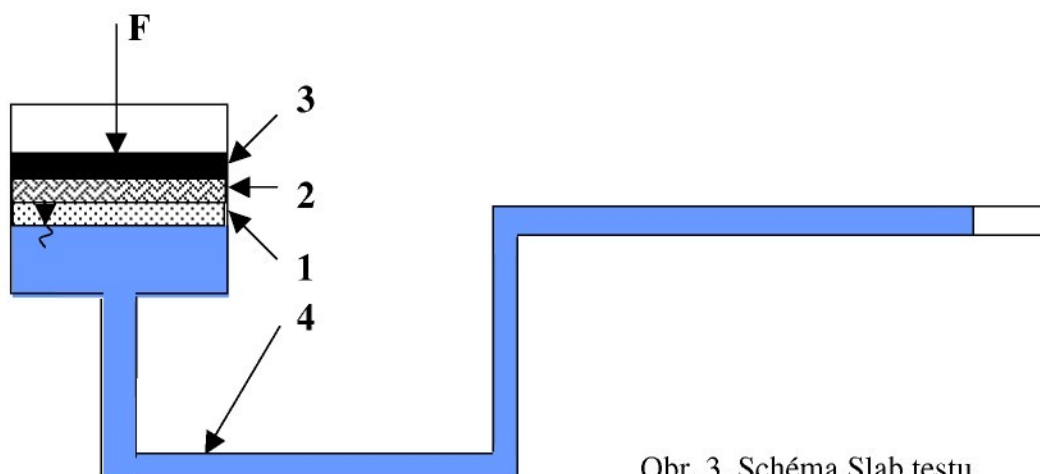
B) Hydrofilní textilie

Pro vyhodnocení hydrofility je používán velký počet testů. Základní dělení může např. vycházet z hlediska orientace penetrace detekční kapaliny. Dělíme je na **příčné** (kolmo k ose vlákn a nebo textilie) a **podélné** (ve směru osy vlákn a nebo textilie) pronikání nebo-li transfer.

I) Příčný transfer

Deskový test (Slab test)

Účelem tohoto testu je určit, jak rychle se tekutina vsákne do testované textilie za předem definovaného tlaku (váha závaží). Jsou zde dvě možnosti určení pronikavosti. První zaznamenává průměrnou rychlost přenosu tekutiny do textilie (vyjádřenou objemovým úbytkem kapaliny v kapilární trubici) v čase 10ti minut. Pokud je proces pronikání rychlejší než 10 minut (druhá varianta) je výsledkem čas, za který dojde k vyprázdnění kapilární trubice. Záleží pouze na variantě, která nastane dříve [23].



Obr. 3. Schéma Slab testu

- 1 ... Filtrační (pórovatá) skleněná deska
- 2 ... Testovaná textilie
- 3 ... Závaží
- 4 ... Nádrž s kapilární trubicí a tekutinou

Tento test má mnoho variací [24,25], např. odlišení vtokem tekutiny do textilie, vývodem tekutiny prošlé skrz textilií, atd.

II) Podélný transfer

Spot test (Skvrnový test) – Varianta kapkového testu

Kapka o definované velikosti je položena na textilií a je zaznamenáván čas, ve kterém se tekutina vpije do substrátu (maximum je 5 minut) [26].

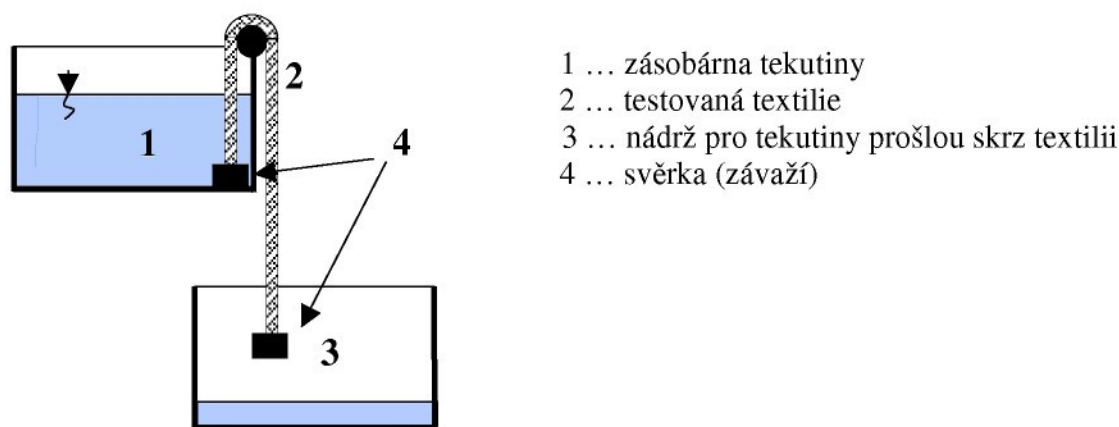
Spot test – Varianta kontinuálního toku

Potřebné vybavení pro tento test se skládá z: nádrže s detekční kapalinou, testované textilie, knotu (zajišťující přenos kapaliny z nádoby na textilií) a závaží (sloužící k fixaci knotu na textilií a v nádrži). V průběhu testu je jeden konec knotu ponořen do nádrže s tekutinou a druhý konec je v pevném kontaktu s textilií.

Měřeným parametrem je průměrná rychlost měnící se plochy skvrny (S) za čas [mm/min] [27]. Testovací čas je opět 5 minut. Druhým měřítkem je čas, ve kterém dosáhne rozpíjející se skvrna okraje testované textilie (velikost vzorku odpovídá průměru 60mm). Opět záleží pouze na kritériu, které je splněno dříve.

Sifonový test - Siphon test

Principem testu je zjištění rychlosti průchodu tekutiny hmotou testovaného vzorku. Měřicím parametrem je zde první kapka převedená na dno druhé nádoby (maximum 5 minut) [28]. Podmínky uspořádání jsou v následujících schématech (obr. 4).



Obr. 4. Schéma Sifon testu

Test vztlínání - Strip test

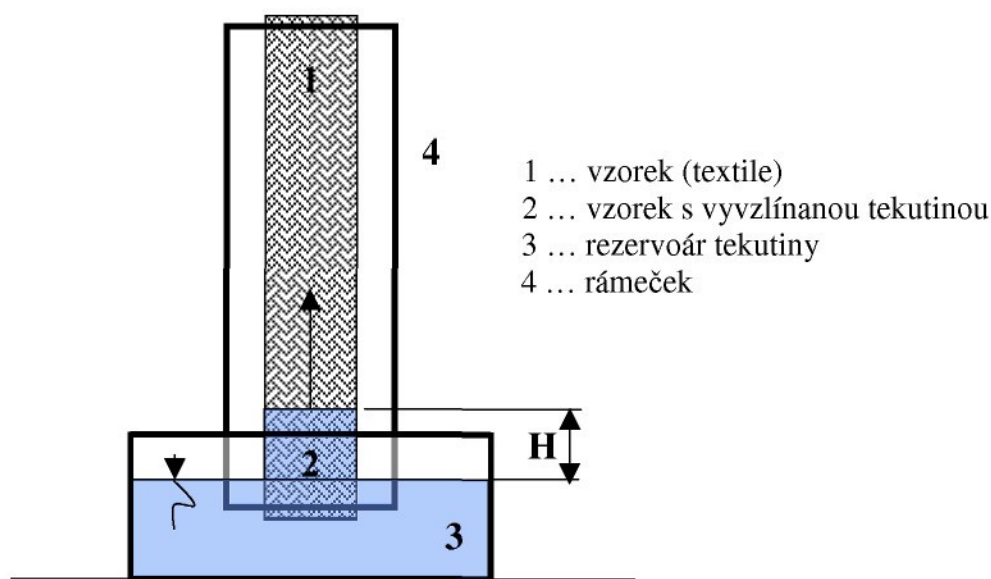
Během testu je tekutina nasakována v opačném směru gravitace. Uspořádání testu je uvedeno na následujícím obrázku (obr. 5). Vzorek o definované velikosti je upnut do rámečku a standardně je zaznamenávána vyvzlínaná výška tekutiny (sací výška) v substrátu v definovaném čase 5 minut [29].

Výsledek testu je pak dán součinem výšky kapaliny vyvzlínané nad hladinu zásobníku H [mm] a hmotností kapaliny vyvzlínané nad hladinu zásobníku vztažené k hmotnosti proužku suché textilie o délce $H - M \%$.

Pak vztlínání W odpovídá:

$$W = \frac{M \times H}{100} \quad (5)$$

I v tomto případě existuje několik dalších variant. Pro určení sací výšky porézních materiálů a netkaných textilií existuje obdoba založená na stejném principu měření toku tekutiny skrz textilií [30].



Obr. 5. Schéma Strip testu

Pohyb textilie proti směru pohybu nasakování tekutiny

Tento test je vhodný pro délkové textilie s dostatečnou pevností. Příze se nejdříve vypnou v rámečku. Takto vypnutá textile se umístí do polohy rovnoběžné s deskou stolu. Po uložení textilie do testovací polohy se na ni přiloží trubice s detekční kapalinou (v kolmém úhlu). Příze je v nehybném stavu a pohybuje se trubicí s detekční kapalinou (alternativou je pohyb textilie směrem proti vztlínání tekutiny a sledování ustavené rovnováhy). Rychlost pohybu trubice je konstantní a výsledkem testu je délka úseku smočené příze v milimetrech, do které kapalina navzlínala při definované rychlosti pohybu příze [31].

2.3.1.3 Nasákavost plošných textilií

Předem zvážený vzorek je ponořen do destilované vody. Po daném čase je vzorek vyjmut a znovu zvážen [32]. Nasákavost je vypočtena z rozdílu mezi hmotnostmi:

$$N = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100 \% \quad (6)$$

N ... nasákavost vzorku vyjádřená v %

m_0 ... váha vysušeného vzorku v g

m_1 ... váha vzorku po nasátí v g

2.3.2 Souvislost smáčivosti a elektrostatických vlastností

Většina textilních vláken patří mezi elektrické izolátory. Jejich elektrická vodivost není zcela nulová a navíc závisí na obsahu různých přísad a na přítomnosti obsahu vlhkosti ve vláknech. Příkladem může být osmi až deseti řádový nárůst vodivosti při vzrůstu vlhkosti hydrofilních vláken o pouhé jedno procento [2].

Samotná textilní vlákna mají elektrický měrný odpor R_E [$\Omega \cdot m$] poměrně vysoký. Elektrický měrný odpor je silně ovlivňován vlhkostí. Jeho vzrůst či pokles závisí nejenom na zmíněné vlhkosti vláken, ale také teplotě vláken. Závislosti odporu na vlhkosti se potom využívá k vyjádření vlhkosti textilních surovin. Příklady měrného elektrického odporu při 65% relativní vlhkosti a 20 °C jsou: pro bavlnu = 5,6 $\Omega \cdot m$, polyamid 6 = 13 $\Omega \cdot m$ a pro polyester = 17 $\Omega \cdot m$ [2].

Velikost elektrického odporu vláken také přímo souvisí s velikostí elektrostatického náboje. Teoretická velikost elektrostatického náboje na textiliích dosahuje hodnot $10^5 \mu C/m^2$. Kontaktem vlákna s okolním prostředím je tato hodnota snižována na $30 \mu C/m^2$. Tomu pak také odpovídá velikost vytvořeného elektrického pole 3000 kV/m [2].

Docílit elektricky vodivého efektu lze přímo na samotných vláknech nebo textiliích. Pro výrobu těchto vláken se pak používají následující principy [2]:

- použití vodivých vláken (uhlíková, kovová)
- použití speciálních vodivých organických polymerů (polyacetylen, polyanilín, polypyrrol)
- tvorbou bikomponentních vláken obsahujících antistatickou látku (v jádru je původní vlákno, které je obklopeno hydrofilním polymerem, např. polyalkylenglykolem)
- tvorbou bikomponentních vláken s antistatickou látkou (zabudované částice např. Ag, Cu, Ni, grafit, kysličník zinečnatý, atd. v samotných vláknech)

2.4 Plazmová modifikace vláken

Plazmová modifikace se v současné době začíná rozšiřovat nejen v textilním průmyslu, jak bylo zmíněno v předchozím odstavci, ale i v jiných oborech vědy a průmyslu. Jednou z jejích předností je schopnost účinně měnit fyzikální i chemické vlastnosti povrchu látek. Tyto změny mohou být destruktivní nebo nedestruktivní. Destruktivní mohou být používány pro čištění povrchu (např. čištění povrchu od koroze) nebo přesné odleptávání povrchu (elektronické součástky). Nedestruktivní změny se používají na vytváření nových povrchů

nebo modifikaci povrchů původních. Novými povrchy je myšleno nanášení nových vrstev na vrstvy původní (metody PECVD, PVD, polymerizace). Modifikace původních povrchů zahrnuje [33]:

- narušování povrchu pro zlepšení adhezních schopností materiálu
- povrchové roubování různých látek
- vytvoření funkčních skupin na povrchu materiálu
- leptání povrchu vláken a tvorba třírozměrných periodických struktur
- zesíťení nebo rozvětvení makromolekulárních řetězců, které mohou kohezivně zpevnit povrchové a podpovrchové vrstvy materiálu
- aktivace povrchu materiálu pro následné chemické reakce

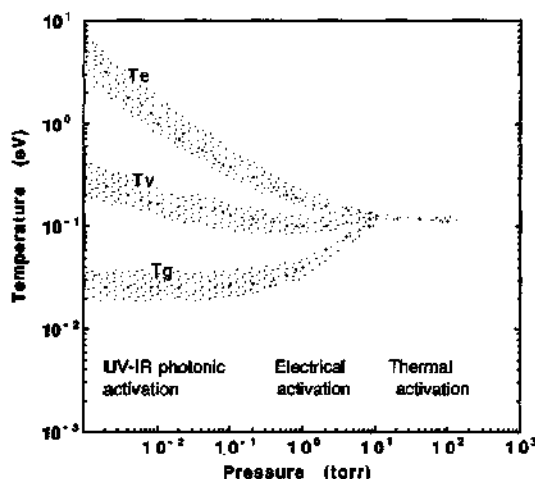
Plazma samotná je definována jako soubor částic, který obsahuje stejný počet pozitivních iontů, negativních elektronů a velký počet neutrálních částic. Soubor těchto částic má v součtu čistě nulový elektrický náboj. Tato vlastnost je nazývána - *kvazineutralita* plazmy.

Pro textilní a polymerní materiály je důležité, aby během plazmové modifikace nastala změna fyzikální či chemické povahy pouze na povrchu materiálu a jádro materiálu zůstalo bez tepelného ovlivnění. Pro tento účel lze rozdělit plazmové procesy podle teploty. Plazmu z hlediska teploty dělíme do dvou skupin, a to na: *vysokoteplotní plazmu* (teplota plynu je větší než 10^6 K) vyskytující se zejména ve vesmíru a atmosférickém výboji (blesk) a na *nízkoteplotní plazmu* (s teplotou plynu pod 10^6 K), která je využívána různými obory vědy a průmyslu. Nízkoteplotní plazma se dále dělí na *horkou* a *studenou* plazmu.

Horká plazma (s teplotou kolem 10^4 K), jinak řečeno, tepelně vyvážená plazma má velký ionizační stupeň (tzn. počet ionizovaných částic ke všem částicím obsaženým v plazmě). Molekuly, atomy a elektrony, které obsahuje, mají stejně vysokou teplotu. Tato plazma nachází uplatnění především v oborech, kde je požadován značný energetický tok, např.: metalurgie a likvidace (pevných, kapalných i plyných) toxických a nebezpečných látek. V případě plazmového povlakování je využívána k tvorbě povrchových nánosů na kovy a jiné anorganické materiály. Horká plazma je většinou generována elektrickým obloukem, plazmatrony nebo laserem indukovanými reakcemi.

Studená plazma (s celkovou teplotou výboje v řádech 10^2 K), jinak také termodynamicky nevyvážená plazma se vyznačuje nízkým ionizačním stupněm. Molekuly a atomy mají teplotu srovnatelnou s vnějším prostředím ($T_g = 300$ K), ale elektrony mají teplotu značně vyšší

(řádově $T_e = 10^4 - 10^5$ K). Jednou z možností, jak vytvořit tento typ plazmy, je ionizace plynu za nízkého tlaku (pod 10^1 torr ≈ 1333 Pa), (obr. 6).



Obr. 6. Typické závislosti elektronové teploty (T_e), vibrační teploty (T_v) a teploty plynu (T_g) na tlaku v elektrickém výboji [34]

Tento jev je vysvětlován na elektrickém výboji následujícím způsobem. Při nízkém tlaku (např. 10^{-2} torr $\approx 1,3$ Pa) jsou elektrony a ionty urychlovány stejně silným elektrickým polem. Elektrony však díky své o dva řády menší hmotnosti oproti jednotlivým iontům získávají mnohem vyšší kinetickou energii. Výsledná teplota elektronů se proto pohybuje v řádech $T_e = 1-10$ eV, ale celková teplota plazmy zůstává vyrovnaná teplotě okolí $T_g = 0,0025$ eV (300 K). Se stoupajícím tlakem roste hustota částic a elektrony začínají předávat stále více a více své energie prostřednictvím srážek ostatním částicím (molekulám, atomům plynu, atd.). Z tohoto důvodu klesá s rostoucí hustotou srážek teplota elektronů (T_e), ale zároveň roste výsledná teplota plynu (T_g). Od tlaku cca. 10^1 torr (1333 Pa) jsou částice plazmatu v termodynamické rovnováze ($T_e = T_g$) a obě teploty poté již stoupají společně. Z toho vyplývá, že chceme-li zabránit vzniku termodynamické rovnováhy plazmatu, musí být optimalizovány následující parametry:

- Tlak – tlak výboje nižší než 10^3 Pa. Tohoto principu je většinou využito u DC (stejnosměrný výboj-nízké frekvence), RF (radiofrekvenční výboj-vysoké frekvence), MW (mikrovlnný výboj-velmi vysoké frekvence) výbojů.
- Velikost prostoru pro výboj – Pokud provedeme lokalizaci výboje do velmi malého prostoru, tak počet srážek elektronů s těžkými částicemi zůstane na nízké úrovni, a to i za vyšších tlaků (10^5 Pa). Proto plazma nemůže dosáhnout termodynamické rovnováhy. Tohoto se využívá u koronového výboje.

- Doba trvání výboje – Doba výboje musí být kratší, než je čas potřebný k jeho stabilizaci. Tento princip je využíván např. u DBD výbojů (Dielectric Barrier Discharge-bariérové výboje)

2.4.1 Druhy elektrických výbojů

Pro plazmovou modifikaci textilií jsou v současné době nejčastěji využívány následující výboje generované elektrickým polem v plynu:

2.4.1.1 DC – stejnosměrný výboj

V mikroskopickém měřítku je popisována tvorba tohoto výboje tak, že kladný iont vytvořený srážkou elektronu s molekulou nebo atomem plynu v oblasti „katodové vrstvy“ (oblast výboje o velikosti několika cm v blízkosti katody) je urychlován napětovým spádem (elektrickým polem) směrem k záporné elektrodě. Po následné kolizi iontu s elektrodou jsou z elektrody vyraženy tzv. „sekundární elektrony“, které jsou urychlovány ve zpětném směru napětovým spádem o stejné velikosti. Tyto elektrony pak předají největší část své energie opět v oblasti „katodové vrstvy“ [35].

Tento výboj je využíván zejména pro leptací operace a depozice tenkých filmů. Procesní tlaky se pohybují v rozmezí 10^{-1} - 10 Pa. Při využití dodatečného magnetického pole (magnetrony), dojde ke zvýšení ionizačního stupně výboje (podmínkou je snížení procesního tlaku pod hodnotu 10^{-1} Pa z důvodu zvětšení střední volné dráhy částic).

2.4.1.2 RF – radiofrekvenční výboj

RF výboj disponuje dvěma hlavními výhodami. Díky měnící se polaritě může operovat s izolujícími materiály. A z hlediska konstrukčního může pracovat v tzv. bezelektrodovém uspořádání (elektrody jsou vně plazmové nádoby). Nejčastěji využívané frekvence jsou v rozsahu $f = 1 - 100$ MHz, což odpovídá vlnové délce záření $\lambda = 300 - 3$ m.

Tyto výboje jsou rozdělovány pomocí mnoha parametrů, jimiž jsou např.: umístění elektrod s ohledem k plazmové nádobě (vnitřní, vnější elektrody); dle druhu zapojení elektrod (symetrické, nesymetrické zapojení), ale také dle druhu zapojení výkonu, a to na **kapacitní** a **induktivní** výboj.

Kapacitně vázaný výboj – U tohoto výboje je plazmová nádoba při provedení s elektrodami jak vnitřními, tak i vnějšími. Konvenční RF, ať již kapacitně nebo induktivně vázaný systém, se skládá z generátoru, impedanční ladící jednotky (Matching network), plazmatické nádoby a jedné či více elektrod. Charakteristickou vlastností tohoto typu

plazmatu je tzv. „*předpětí*“ (self-bias). „*Předpětí*“ je záporný DC potenciál, který se vytvoří mezi plazmou a elektrodou se zdrojovým zapojením. Tohoto efektu je také využíváno i u jiných plazmatických zařízeních, kde s pomocí tohoto přídavného „*předpětí*“ dosáhneme vyššího působení iontovou energií na vzorek. Zařízení s tímto druhem výboje jsou úspěšně využívány pro depozice tenkých vrstev, plazmové leptání, pokovování izolantů a veškeré druhy povrchových modifikací textilií [36].

Induktivně vázaný výboj – Tyto výboje využívají k tvorbě plazmatu místo plochých elektrod cívky. Tato cívka může být umístěna uvnitř či vně plazmové nádoby. Dále může mít spirálovitý (plošný) nebo cívkový (válcový) tvar. Zapojení je opět v konfiguraci generátor, indukci ladící jednotka a vakuová komora s elektrodami. Velkou výhodou, oproti předešlému typu výboje, je dosažení vyššího stupně ionizace.

2.4.1.3 MW – mikrovlnný výboj

Charakteristickou vlastností tohoto typu výboje je vlnová délka, která odpovídá u většiny běžně používaných zařízení $\lambda = 12,24$ cm při $f = 2,24$ GHz. Základní mikrovlnné plazmové zařízení se skládá z generátoru mikrovln, cirkulátoru, aplikátoru a z plazmové zátěže. Tzv. „aplikátor“ zajišťuje optimální energetický přenos mikrovln do plazmového výboje a přitom zároveň minimalizuje odražený výkon (zpětně odražené mikrovlny). Pokud přesto nějaký odražený výkon pronikne směrem ke generátoru, je do obvodu vložen „cirkulátor“, který veškerý zpětně odražený výkon utlumí. Přenos spojení je zde zajišťován pravoúhlými vlnovody, nebo pro nižší frekvence koaxiálními kabely.

Hodnota ionizačního stupně mikrovlnné plazmy odpovídá RF induktivně vázanému výboji. Tím je dána i vyšší koncentrace vysoko-energetických elektronů. Důsledkem toho má výboj i zvýšenou celkovou teplotu. Pokud tedy chceme využít tento výboj pro polymerní anebo tepelně citlivé materiály, musíme většinou využít tzv. „downstreamové“ uspořádání, tj. umístění substrátu mimo hlavní zónu výboje.

Často využívaným zařízením je ECR (elektronový rezonanční cyklotron). Elektrony jsou zde urychlovány nejen mikrovlnnou budicí frekvencí ale i cyklotronní frekvencí. Výsledný pohyb elektronů má pak tvar spirál se zvyšujícím se poloměrem pohybu, čímž dochází k prodloužení jejich drah ve výboji.

2.4.1.4 Koronový výboj

Pro práci za atmosférického tlaku se používá, namísto RF či MW buzení, koronového výboje. Koronový výboj vzniká při určitém napětí – počátečním napětí. Pokud je napětí příliš

malé vytvoří se *tichý* nebo-li *temný výboj*. Opačným důsledkem, pokud použijeme příliš vysoké napětí, dochází k rozšíření výboje od hrotů až k ploché elektrodě a korona pak přechází v *jiskrový* nebo *obloukový výboj*. Ideálního stavu pro vznik koronového výboje dosáhneme při použití napětí jednotek řádově v kilovoltech, přičemž dochází k procesu, kdy se aktivní částice vzniklé v koronovém výboji pohybují v potenciálním spádu, který vzniká mezi hrotem zdrojové elektrody a plochou protější uzemněné elektrody. Pro každý jednotlivý hrot tak vzniká tvar výboje připomínající „obracenou miskou“, obr. 7., jak je diskutováno v práci V. Martišovitše [37]. Výsledkem je, že na uzemněné elektrodě vznikají modifikační plochy ve tvaru kruhu. Díky velmi nízké střední volné dráze částic plynu v atmosférickém tlaku modifikují aktivní částice substrát pouze v této ploše nebo velmi blízko ní. Je proto velice důležité, zda se tyto plochy překrývají či ne. Pokud se překrývají, dochází k homogenní modifikaci celého povrchu. Pokud se nepřekrývají, dochází k nehomogenní modifikaci. Překrytí lze do jisté míry ovlivnit nastavením přiváděného napětí na elektrody, dále pak vzdáleností zdrojové a uzemněné elektrody anebo celkovou korekcí geometrického uspořádání hrotovníku (jednotlivé vzdálenosti mezi hroty) [37].



Obr. 7. Typický tvar koronového výboje [37]

Koronový výboj se v současné době již běžně průmyslově využívá. Avšak jeho hlavní nevýhodou je malá rychlost zpracování, která je daná nízkou energetickou hustotou.

2.4.1.5 DBD – Bariérový výboj

Tento výboj je speciálním typem AC nebo RF výboje pracujícím v rozmezí tlaků $10^3 - 10^5$ Pa. Výboj je generován mezi dvěma elektrodami obsahujícími dielektrickou bariéru, např. sklo. Jeho hlavní charakteristikou je schopnost vytvoření většího počtu tenkých vláken nebo jinak řečeno filamentů. Pro jejich tvorbu se používá napětí v rozmezí hodnot 1 - 100 kV a frekvence 50 Hz - 1 MHz. Vzdálenost mezi elektrodami se pohybuje v řádu mm, proudová

hustota vlákna výboji je $100 - 1000 \text{ A.cm}^{-2}$, elektronová hustota ve výboji se pohybuje v rozmezí $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ a typické elektronové energie jsou $1 - 10 \text{ eV}$. Hlavními výhodami tohoto výboje jsou snadná stabilizace a jednoduché řízení. Naopak nevýhodou je nerovnoměrné pokrytí povrchu.

Již v roce 1857 byl tento výboj využit **W. Siemensem** pro generaci ozónu v různých procesních výbojových plynech (vzduchu a kyslíku) [38]. V současné době pracují na tomto principu ozónových DBD zařízení vodní čističky po celém světě. Další uplatnění našly v laserové technice, během depozice tenkých filmů a v neposlední řadě se uplatňují i v plazmatických displejích.

Každý ze zmíněných výbojů má své výhody a nevýhody. Pro požadovanou aplikaci je volen nejvhodnější kompromis mezi jednotlivými vlastnostmi výbojů (použitého tlaku, hustoty elektronu - n_e , teploty elektronu - T_e a možné tvorby předpětí na elektrodách - **bias**) viz tabulka 2.

Tabulka 2 Plazmové zdroje a jejich charakteristické parametry [36]

Druh výboje	tlak [Pa]	$n_e [\text{cm}^{-3}]$	$T_e [\text{eV}]$	bias
DC	$10^{-1} - 10^4$	$10^{11} - 10^{12}$	0,1-100	ano
RF kapacitně vázaný	$10^{-1} - 10^2$	$10^{11} - 10^{12}$	0,1-10	ano
RF indukčně vázaný	$10^{-2} - 10^3$	$10^{12} - 10^{13}$	1	ne
MW	$10 - 10^5$	$10^{11} - 10^{12}$	2-5	ne
MW-ECR	10^{-1}	10^{12}	5	ne
DBD	10^5	10^{14}	5	ne
Koronový	10^5	-	-	ne

2.4.2 Druhy nejčastěji využívaných plazmových procesních plynů

2.4.2.1 Reaktivní plazmové plyny

Kyslík – Kyslíkové plazmy a plazmové směsi obsahující kyslík jsou nejběžněji využívané pro modifikaci veškerých textilních a polymerních povrchů. Je velmi dobře známo, že kyslíková plazma reaguje se širokým spektrem polymerů, a tím také produkuje široké spektrum kyslíkových funkčních skupin, zahrnujících např.: C-O, C=O, O-C=O a C-O-O. V kyslíkové plazmě nastávají současně dva procesy. Prvním je *leptání polymerního povrchu* skrz reakce atomárního kyslíku (obsaženého v plazmě) s uhlíkem (obsaženým v povrchu), které dává nestabilní reaktivní produkty. Druhým procesem je *formování kyslíkových funkčních skupin* na polymerním povrchu prostřednictvím reakcí mezi aktivními částicemi plazmy a povrchovými atomy. Vyrovnanost těchto dvou procesů závisí na vhodně zvolených operačních parametrech daného experimentu [39].

Dusík – Dusíkové plazmy jsou široce využívány pro zvýšení smáčivosti, potiskovatelnosti, zlepšení adheze a biokompatibility polymerních povrchů.

Fluor – Fluorová plazma se nejčastěji využívá pro povrchově-chemické reakce (leptání) a plazmové polymerizace. Plazmou vytvořené CF_x radikály hrají důležitou roli v rozličných reakcích. Podporují polymerizaci, mohou napomáhat oxido-křemičitým leptadlům k rychlejším reakcím, nebo umožňují propagaci silnější desorpce chemisorbovaných atomů.

2.4.2.2 Inertní plyny

Ačkoliv vzácné plyny se nevčleňují do povrchu nové chemické skupiny, mohou zapříčinit buďto přerušení vazeb mezi řetězci anebo desorpci různých řetězců. Přímou předanou energii (elektrony, ionty) a zářením předanou energii (např. VUV - vakuové ultrafialové záření) inertních plynů má za následek fyzikální modifikaci povrchu. Nejčastěji používanými plyny v plazmových technologiích jsou He, Ne a Ar. Díky své relativně nejnížší ceně je nejpožívanějším inertním plynem Ar. V současné době nachází nejvýraznější uplatnění Ar plazmový proces v polovodičovém průmyslu. Inertního plazmatu se dále využívá jako čistícího média pro předúpravu polymerních substrátů před samotnou modifikací reaktivními plyny. Inertní plyn často slouží jako ředící plyn v případě, kdy je třeba dosáhnout vysokého tlaku a zároveň nízké reaktivity pracovního plynu s prostředím.

2.4.3 Změna povrchových podmínek s ohledem na čas - stárnutí

Všeobecně můžeme říci, že koncentrace funkčních skupin uvedených do povrchu plazmovou modifikací se může měnit, a to jako funkce času závisující na *okolním prostředí* anebo *teplotě*. Důvodem je, že polymerní řetězce mají mnohem větší pohyblivost na povrchu než v objemu materiálu. Tato pohyblivost dovoluje povrchovým řetězcům materiálu tzv. reorientaci nebo-li přetočení skupin z povrchu do objemu materiálu. Rychlost těchto změn odpovídá různě silnému energetickému okolí. Povrchová reorientace může být doprovázena difúzí nízko-molekulárních oxidovaných částic do objemu anebo migrací polárních skupin směrem z povrchu ven, což způsobuje stárnutí plazmové úpravy. Toto stárnutí může být minimalizováno mnohými způsoby. Příkladem je zvýšení řádu orientace a stupně krystalinity polymerního povrchu [40], nebo zesítnění povrchu, které v důsledku omezí pohyblivost polymerních řetězců. Další možností je použití odlišných druhů plazmových plynů. Příkladem je **P. Jinchangův** [41] experiment, kde byl použit pro modifikaci PET textile induktivně vázaný radiofrekvenční typ výboje. Cílem experimentu bylo zvýšení roubovací rychlosti za pomoci plazmové před-modifikace prováděné v různých typech plynů (O_2 , N_2 , Ar).

Plazmová modifikace pak vyhodnocovala adhezi a hydrofilitu měřicími testy. Dosažené výsledky ukazují na rychlejší snižování dosaženého efektu v dusíkovém výboji oproti kyslíkovému. Tento efekt je přisuzován rychlejšímu a silnějšímu formování kyslíkových skupin oproti formování dusíkových skupin. Kyslíkové skupiny pak vytvoří tzv. „silnější rotační bariéru“. Tato bariéra zapříčiní pomalejší zpětné přetočení zmodifikovaných řetězců molekul v povrchu.

Koncentrace a množství plazmově vytvořených funkčních skupin na povrchu substrátů se mění v závislosti na druhu okolí a teplotě:

A) efekt okolí – Je-li výsledný nízko-energetický povrch materiálu (např. fluorovaný povrch) vystaven prostředí s vysoko-energetickým médiem (voda), pak budou mít nepolární skupiny tendenci minimalizovat energii, která je na styku povrchu a vody, svým pohybem z povrchu směrem do objemu materiálu. A naopak u vysoko-energetického povrchu (modifikace kyslíkovou plazmou) nastává rotace polárních skupin směrem do objemu materiálu, a tím dochází k nastolení původního stavu.

B) efekt teploty – Dalším důležitým faktorem uskladnění je teplota. Nižší teplota uskladnění snižuje rychlost stárnutí [42].

C) efekt dlouhodobé modifikace – Efektu stárnutí můžeme také dosáhnout již během plazmového zpracování (vystavení substrátu plazmě v rámci hodin). V takovémto případě mají degradační reakce polymerního povrchu velkou podobnost s klasickou foto- a termo-oxidací, jak je objasňováno v práci J.Friedricha [43].

2.4.4 Vliv vakuového ultrafialového záření

Jedním z podstatných vlivů působících v plazmovém výboji je VUV záření (Vacuum UltraViolet irradiation = vakuové ultrafialové záření). Účinnost tohoto VUV záření byla studována několika autory [44-47]. V práci A.C.Fozza [44] byl vyšetřován vliv VUV záření na polymerní materiály (PMMA a PE). Pro modifikaci substrátu byla využita MW kyslíková plazma. Uložení substrátu bylo provedeno dvěma způsoby. V prvním případě byl substrát uložen paralelně ke zdroji plazmatu. Tím bylo zamezeno přímé interakci VUV záření s povrchem substrátu. V druhém případě byl povrch substrátu umístěn kolmo na zdroj plazmatu, a tím přímo vystaven vlivu VUV záření. Vyhodnocení vlivu záření probíhalo optickým spektrometrem a změna váhy byla zaznamenávána mikrováhami QCM (quartz crystal microbalance) s přesností na 10^{-3} g. Výzkumy poukázaly v případě PE na osmnáctkrát větší hmotnostní úbytek váhy vzorku pokud je vystaven VUV záření. U PMMA to byl

jedenáctinásobný úbytek. Z těchto výsledků můžeme usuzovat, že na průběh modifikace má VUV záření nezanedbatelný vliv.

2.4.5 Plazmová modifikace textilií

Zmíněnými druhy plynů a výbojů působíme zároveň zcela odlišně na různé typy textilních materiálů. Jednotlivé účinky plazmatu na neběžněji využívané textilie, viz tabulka 1, jsou shrnuty v následujícím přehledu:

Hedvábí (SE) disponuje dobrou navlhavostí (11 %), je pevné, ale s růstem vlhkosti dochází k poklesu pevnosti. Ačkoliv má dobrou navlhavost, obtížně se barví. Negativním důsledkem může být až přenos barvy z hedvábného oblečení na jiný kus oblečení při nošení [48]. Jednotlivé možnosti využití plazmových úprav jsou: Pro zvýšení hydrofobity je možno kombinací vzduchové plazmy a chemického roztoku naroubovat na povrch akryloamidovou vrstvu [49]. Modifikací pomocí CF_4 plazmy můžeme na povrchu navodit částečně hydrofobní vrstvu, která se však po ponoření do vody hydrolyzuje [50]. Působením SF_6 plazmy dochází ke zvýšení hydrofobity hedvábí, a to vzrůstem povrchové krystalinity a včleněním atomů fluoru do povrchu. Toto včlenění probíhá mechanismem dvou-krokového odstranění H atomů z povrchu. Působením N_2 , O_2 nebo H_2 plazmy [51] dochází naopak ke zvýšení hydrofility a barvitelnosti. Také polymerizace povrchu pomocí HEMA (2-hydroxyethylmetakrylát) může navodit lepší barvitelnost [52-55].

Len (LI) patří mezi silně navlhavá vlákna. S růstem vlhkosti dochází k růstu jejich pevnosti. Povrch může být modifikován O_2 plazmou za účelem zlepšení adheze k biopolymerní matici [56]. Výsledkem je dobrá tepelná stabilita a zlepšení mechanických vlastností. Pro dosažení změny povrchové morfologie vláken je používána O_2 nebo Ar plazma, jejímž účinkem dochází ke zvrásnění povrchu [57-60]. Tato modifikace vede k požadovanému zvýšení barvitelnosti, barevnosti odstínu, omaku a adsorpce technologických roztoků.

Vlna (WO) patří také mezi silně navlhavá vlákna. Zde však s růstem vlhkosti dochází k poklesu pevnosti. Nejčastějšími operacemi používanými v plazmové technice za účelem modifikace vlny jsou zušlechťující procesy jako anti-plstící modifikace, potiskování a barvení, které ovlivňují morfologii vlny. Pro zvýšení barvitelnosti kyselými barvivy můžeme využít plazmatu buzeného ve směsi $\text{O}_2 + \text{N}_2 +$ vodní páry. Tímto druhem modifikace dochází však u disperzních barviv k poklesu barvicí schopnosti [61-63]. Velký počet výzkumů poukazuje na spojení kladného účinku plazmy s chitosanovou a nebo enzymatickou úpravou [64-68]. Principem je dosažení zvýšené odolnosti proti srážení, vyšší hydrofility a barevné

sylosti. Další možností modifikace je využití kombinace před-úpravy kyslíkového nebo H_2/N_2 plazmatu a následné polymerizace povrchu. Tím je dosaženo zvýšení třecího koeficientu, srážecí odolnosti a plstivosti [69-72]. Vzorky upravené vzduchovou nebo N_2 plazmou mají lepší smáčivost, barvitelnost, elektrostatické vlastnosti, stálobarevnost při praní, ale i v potním prostředí [73-80]. Použitím plazmových plynů He / Ar , aceton / Ar nebo CF_4 dosáhneme zvýšené smáčivosti. Působením plazmy může dojít k bobtnání materiálu, což usnadňuje vlnotisk [81-85]. Metodou OES (Optical Emission Spectroscopy) můžeme kontrolovat plazmový proces, a tím lze zabránit poškození vláken v průběhu procesu [86]. Pro zvýšení barvitelnosti, zlepšení tisku-schopnosti a penetrace vody skrz materiál je vhodná atmosférická koronová plazma [87].

Bavlna (CO) Mechanické vlastnosti bavlny jsou citlivé na změnu vlhkosti. S růstem vlhkosti dochází k růstu pevnosti. Kombinací před-úprav argonové plazmy a následně chemického roztoku (aminového) můžeme dosáhnout přeměny aniontového povrchu bavlny na kationtový, který umožní zvýšení barvitelnosti vláken [88]. Při použití plazmy buzené ve směsích plynů vzduch / He anebo vzduch / O_2 / He dosáhneme odstranění šlichty z povrchu, a tím také umožníme rozštěpení okrajových řetězců a formování polárních skupin [89,90]. CF_4 a C_3F_6 plazmová modifikace polymerizuje povrch bavlny, čímž zvyšuje měkkost povrchu, jeho barvitelnost a odolnost vůči abrazi. Tyto dosažené vlastnosti jsou intenzivnější, než při použití běžného chemického postupu [91,92]. Plazma buzená ve vzduchu, O_2 , N_2 nebo H_2 vede k erozi povrchu (váhové ztráty) a je doprovázená zvýšením obsahu karboxylových a karbonylových skupin. To s sebou přináší vyšší smáčivost [93-95] a lineárně stoupá i barvitelnost. Problémem je zachování modifikačního efektu. Zjištěný efekt se vytrácí za 4 týdny. S rostoucím časem od modifikace klesá také barvicí schopnost vláken [96].

Polypropylen (PP) PP vlákna mají vysokou pevnost, vysoký koeficient tření (0,24), ale neuchovávají elektrostatický náboj, jsou ultra-nenavlhavé (0,005 % navlhavost) a vykazují nízkou barvitelnost, která je proto řešena barvením ve hmotě. Díky vysoké hydrofobitě PP vláken je většina plazmových modifikací směřována k odstranění této vlastnosti. Hydrofilita je zvyšována N_2 nebo O_2 plazmou [97,98], ale i naroubováním jiného polymeru na povrch [99-103]. Tímto dosáhneme změny topografie povrchu a samozřejmě také chemického složení. He plynem, který je jinak standardně používán k čištění vakuových systémů, dosáhneme významné změny v topografii povrchu (navození vrás a rýh). Přidání O_2 plynu do He výboje způsobí ještě silnější topografické změny [104,105]. Pro vytvoření kompatibilního povrchu PP vláken s anorganickou matricí byla použita v práci [106] $SiCl_4$ plazma, která

snížila povrchové napětí, zvýšila pevnost v tahu, zdrsnila povrch a vytvořila chemicky polární povrch.

Polyakrylonitril (PAN) PAN je málo navlhavý (2 %), s vysokým koeficientem tření (0,27), hůře barvitelný, s pevností vlákna za mokra 90% pevnosti za sucha a povrchovým odporem $10^{10} \Omega$. Díky vysokému povrchovému napětí mají tato vlákna sníženou adhezi k jiným substrátům. Pomocí Ar plazmy a AC8 chemikálie dochází k silnému zvýšení hydrofobní vrstvy, a to bez pomoci iniciátoru a zesilovače. Plazma způsobí v tomto případě rovnoměrnější rozložení hydrofobity než klasické chemické operace [107]. Samotná Ar plazma snižuje odolnost hoření PAN vláken, ale v případě naroubování jiného polymeru na povrch vláken (TBEP monomer zvýší kyslíkový index - OI = oxygen index, čímž změní PAN z pomalu hořícího na samo-zhášivý) retardace hoření stoupne [108]. Modifikace O_2 plazmou zvýší smáčivost PAN vláken [109,110]. He nebo He / H_2O plazma zvýší smáčivost, ale zároveň sníží proteinovou špinivost, a tím zlepší celkovou výkonnost proteinové ultra-filtrace [111].

Polyamid (PA) 6 = Silon, 6.6 = Nylon je málo navlhavý (4,5 %), pevnost vlákna za mokra 60 - 80% pevnosti za sucha. Hodnota povrchového odporu $10^{11} \Omega$ zapříčiňuje vznik elektrostatického náboje. Z důvodu fotodegradace je nutné použití stabilizátorů. Vlastnosti substrátu lze ovlivnit použitím různých plazmových plynů (O_2 , Ar, CF_4), které mění nejen morfologii povrchu, ale i mechanické vlastnosti, prodyšnost a tepelnou vodivost [112]. Při krátkodobém působení těmito druhy plazmy zapříčiníme na povrchu tvorbu malých granulí a při dlouhodobějším působení až zvlnění povrchu nebo jeho zhrubnutí. N_2 a C_2H_2 plazmou můžeme zlepšit adhezi Ti a Zr kovů k PA vláknům při PVD procesu [113]. Při srovnání plazmově modifikovaného PA6 vlákna s laserově modifikovaným je laserová modifikace vhodnější pro barvení kyselými barvivy a nízkoteplotní plazmová modifikace naopak pro disperzní barvení [114]. Kyslíková plazmová úprava PA6 umožní hlubší proniknutí disperzních barviv, což je výhodné pro dosažení srovnatelné barevnosti substrátu při použití nižšího množství barvy [115]. Pro vytvoření hydrofobního povrchu použijeme C_6F_{14} a C_4F_{10} plazmu [116]. Uvedením amino- a amido- skupin z NH_3 plazmy snížíme povrchovou vodivost [117]. Argonové odprašování působí na PA vláknech topografické změny [118].

Aramid (AR) – Kevlar Většina modifikací kevlarových vláken je prováděna za účelem zlepšení adheze vláken k matricím (např. matrice z pryskyřice, polymeru nebo pryže). Jednou z mnoha variant je použití nízkoteplotní plazmy nebo excimerového laseru [119]. Nejčastěji používaná O_2 či N_2 nízkoteplotní plazma iniciuje na povrchu různé chemické skupiny, které později vytváří pevné chemické vazby [120,121]. Chemické vazby vzniklé formováním

vodíkových můstků a kovalentních vazeb zapříčiňují významné zlepšení adheze na rozhraní vlákno / materiál [122]. Tato adheze je natolik intenzivní, že případné poruchy kompozitu (vlákno + matrice) se neprojeví na rozhraní, ale uvnitř matrice [123]. NH_3 nebo H_2O plazma způsobuje na povrchu materiálu vytvoření hydroxy- nebo karboxy- skupin, což vede ke zvýšení smáčivosti [124-131]. Dalším možným důsledkem je zvýšení hrubosti vláken [132,133]. Plazmovou modifikací (O_2 , Ar, He nebo vzduch) a následným naroubováním polymerní vrstvy na povrch dojde k vytvoření vhodné mezivrstvy pro budoucí zakomponování vláken do polymeru [134-147]. Polymerní vrstvu může také utvářet plazma samotná (pyrolová nebo acetonová) [148,149]. Ukazuje se, že je výhodnější mechanicky zatěžovat vlákna až po proběhnutí plazmové modifikace, než v jejím průběhu, je-li to třeba [150].

2.4.6 Modifikace Polyesterů

Povrchová úprava následující po formování vláken může vytvářet specifické a dobře definované vlastnosti na vlákenném povrchu. U polyesterů byla velká snaha věnována zvýšení hydrofility, jelikož hydrofobita přináší v textilním průmyslu nechtěné vlastnosti jako jsou např. nízká smáčivost, nízká samočisticí schopnost ve vodných roztocích, vysoká přilnavost mastnot, silná tendence k hromadění elektrostatického náboje a v neposlední řadě i nízká adheze k pryžím a jiným polymerům. Povrchová energie a polarita polymeru je zlepšována včleňováním hydrofilních vazeb prostřednictvím kopolymerizace, adice či kombinací těchto reakcí. Dále pomocí povrchových modifikací (nánosování, roubování) či chemických reakcí. Z důvodu nejvýraznějších změn v chemické povaze PES vláken je v současné době nejpoužívanějším nástrojem v průmyslovém měřítku chemická modifikace.

V následujícím odstavci je provedeno základní rozdělení povrchových modifikací polyesterových vláken [4].

A) Nízkoteplotní plazma – Většina výzkumů se zaměřuje na nežádoucí nízkou navlhavost a vysokou tvorbu elektrostatického náboje PES vláken a usiluje o jejich změnu pomocí akrylové, parné (vodní pára), vzduchové, kyslíkové nebo dusíkové plazmy [151-163]. Zvýšení navlhavosti zlepší adhezi vláken v kompozitech a zároveň také jejich barvicí schopnosti [164-166]. Další možností plazmové modifikace je povrchové roubování různých organických, ale i anorganických látek, které s sebou přináší vytvoření např. anti-bakteriální vrstvy [167-169], zlepšení adheze PES kordů k pryži v automobilovém průmyslu [170] či k jiným polymerům [172,173]. Kyslíkovou před-modifikací zvýšíme pronikání chemických roztoků textilem [174,175] a také zlepšíme přilnavost niklu při plátování [176]. Pro zvětšení

vodo-odpudivosti je často využívána CF_4 plazma [177,178]. Pro zvýšení hydrofility, ale ne s dlouhotrvajícím účinkem, je možno využít atmosférického koronového výboje [179]. Toto zvýšení hydrofility lze přisuzovat substituci hydroxylových skupin za vodík, který je přítomný na benzenových jádrech polyesteru [180].

B) Alkalická hydrolýza – Je jednou z nejlépe popsaných druhů modifikací polyethylterftalátu. Principem této reakce je rozštěpení PET řetězce, které produkuje karboxylové nebo hydroxylové polární koncové skupiny. Zvýšení povrchové polaritity vede k lepší smáčivosti a zároveň menšímu usazování nečistot. Alkalická hydrolýza ovlivňuje také vlastnosti povrchu, a to zvětšením struktury pórů anebo leptáním koncových PET řetězců. Leptání povrchu má za následek změnu hmotnosti vláken a jejich průměru. Konečným výsledkem leptání je změna organoleptických vlastností. Změna je pak pozorovaná v měkčím omaku (povrch se jeví více hedvábný). Váhový úbytek vláken se lineárně mění s časem a rychlost poklesu je závislá na koncentraci alkalického roztoku. Rostoucí závislost váhových ztrát kombinovaných se změnou porózy a snížením síly vláken se projevuje s rostoucí teplotou hydrolýzy. Se vzrůstající dobou pobytu vláken v roztoku postupuje hydrolytická reakce postupně celým povrchem až ho nakonec pokryje celý. To se navenek projevuje jako maximální smáčivost (nasycení), která se při dalším zvyšování teploty či času již nemění.

C) Enzymatická hydrolýza – Enzymy jsou přírodní katalyzátory, které urychlují reakce v živých organismech. Dlouhou dobu byly používány pouze v procesech pro modifikaci přírodních produktů jako jsou potraviny, krmiva a farmaceutické přísady. V textilních procesech byly z počátku využívány pro odklizení (oddělení) fibroinu u hedvábí anebo odšlichtování bavlny. Nedávný vzrůst využití enzymů v textilních procesech odráží současnou snahu a potřebu objevení více ekologického prostředku pro zušlechťování, oproti klasickému chemickému zušlechťování. Největší část nedávných vědeckých pojednání zahrnuje využití enzymatického procesu pro vlákna vyráběná z celulózy (dřevo, bavlna, lýko, regenerace celulózy) a proteinů (vlna, hedvábí) [181]. K dalšímu úspěšnému využití došlo při organických syntézách, např. formování esterů, amidů a mnoho dalších. První pokusy o využití enzymu v úpravách PES byly zaměřeny na zvyšování hydrofility. Enzym má schopnost zvýšit hydrofilitu bez významného ovlivnění vlákenné hmoty a struktury pórů [182]. Optimalizací enzymatických procesních podmínek můžeme dosáhnout lepších výsledků než u alkalické hydrolýzy (kratší reakční čas, teplota zpracování rovnající se teplotě okolí, dlouhotrvající účinek – minimálně 4 měsíce).

D) *Povrchové roubování* – Povrchové roubování je iniciováno radikálovou reakcí. Volný radikál je generován vystavením PES vláken buďto chemické iniciaci nebo energetickému UV zdroji a plazmě. V nejvíce případech jsou iniciovány na povrchu polární skupiny, které zvýší hydrofilitu vláken. Jednou z dalších možností, jak zvýšit hydrofilitu, je povrchová fluorinace. Polyester může být předupraven polyethylenglykolem a následnou plazmovou úpravou se zvýší nejen hydrofilita ale i elektrostatické odvádění náboje a olejo-odpudivost. Pro roubování plazmovým výbojem se nejčastěji používá kyselina akrylová. UV záření iniciuje vinylový monomer (akrylamid, polyethylenglykolmetakrylát, dimethyl aminoethylmetakrylát, atd.), který opět zvýší hydrofilitu, a tím zároveň i odvod elektrostatického náboje. CF₄ plazma vykazuje skvělou vodoodpudivost, ale zároveň i barvitelnost. Fluorovaný povrch vykazuje hladší povrch než původní PES vlákna.

E) *Excimerový UV laser* – Excimerový laser všeobecně navozuje na povrchu leptání anebo ablativní foto rozklad povrchu substrátů. Ten je využíván pro zvýšení fyzikálních vlastností polymerů, mezi něž se řadí: zmenšení povrchové energie, a tím zlepšení vazebnosti na chemické úrovni, zlepšení schopnosti adheze a potiskovatelnosti. Nejvíce je využíváno laserových frekvencí v rozsahu 193 - 351 nm vlnové délky. Hrubost povrchu je nejčastěji úměrná době expozice polymeru laserovému záření. Excimerový laser zapříčiňuje štěpení polymerních řetězců. Převážná část energie je přeměněna na plynné produkty a pouze velmi omezené množství je absorbováno povrchem. Působením laseru dochází ke zkracování polymerních řetězců do takových délek, že se celý povrch polymeru jeví jako amorfni. Takový povrch polymeru pak vykazuje větší hladkost. Působení laseru dále způsobuje: zvlnění povrchu vláken, dvou-dimenzionální tvorbu dendrytů (jejichž velikost závisí na času latentní nukleace), snížení poměru obsahu O/C v povrchu a tím snížení polaritu. Laserovým působením můžeme dosáhnout také zlepšení adheze vláken k hliníkovému povlaku [183]. Srovnáme-li účinky laseru a nízkoteplotní plazmy [184], jsou výsledky na barvitelnost polyesterového vlákna obdobné.

F) *Další metody* [4] – Implantací kyslíku anebo iontů kovu lze dosáhnout zvýšení tvrdosti povrchu PES vláken (klasicky ovlivněná hloubka je 50 µm). Důsledkem implantace je snížená krystalinita povrchu.

Další možností je aktivace povrchu PES vláken fosforem v plynné fázi. Procedura ovlivnění povrchu zahrnuje tři kroky - ovlivnění fosforem, roubování a polymerizaci.

Jednou z posledních metod je vystavení povrchu PES pyrolovým parám za katalýzy železa, což vede k polymerizaci pyrolu na povrchu a formování vodivé vrstvy.

2.5 Problematika penetrace

Problematika penetrace je novým fenoménem. První studie byly provedeny na úplném konci druhého tisíciletí a směřovaly spíše k výzkumu netkaných textilií, které jsou využívány pro filtrační účely. Zde je důležité, aby textilie byla plazmově modifikována v celém objemu homogenně, a tím zajistila optimální celo-objemovou pracovní schopnost, jelikož během aplikace filtrů je využit kompletně celý povrch textilie a ne pouze jejich okraje.

Všeobecnou problematikou penetrace plazmových výbojů skrz tkaniny se začali výzkumníci zabývat teprve na počátku 21.století. Z tohoto důvodu je v současné době plazmová penetrace [94, 185-187] prezentována v literatuře pouze sporadicky.

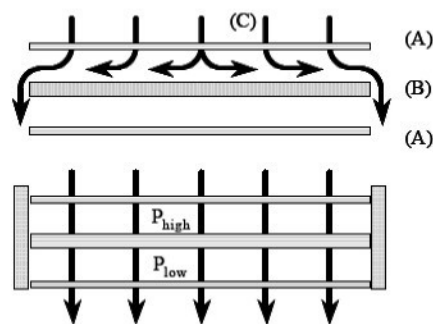
V práci [186] byl studován účinek plazmou vytvořených reaktantů na povrch substrátů. Jako modifikační substrát byl použit svazek 11ti vrstev netkané textilie o složení 50 % PES a 50 % polybutylentereftalátu, které byly na okrajích substrátů spojené lepidlem. Jako procesní plyny byly zvoleny CF_4 a C_2F_2 za použití RF výboje.

V měřítku 3D pro netkané textilie výzkumníci očekávali tyto 3 hlavní mechanismy plazmo-chemických reakcí:

1. přímá interakce plazmou vytvořených reaktantů s povrchem substrátů – *efekt ozáření*
2. chemická reakce plazmou vytvořených reaktantů s povrchem substrátů – *chemická modifikace*
3. reakce mezi plazmou vytvořenými reaktanty a polymerními molekulami v povrchu – *plazmová polymerizace*

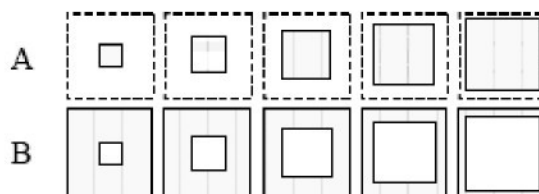
Jejich výzkum odhalil, že hlavní roli v povrchové modifikaci textilií hraje chemická a polymerizační reakce a přímá interakce – efekt ozáření, hraje relativně zanedbatelnou roli. Efekt ozáření však nemůže být zanedbán pro vrchní vrstvu, která je přímo vystavena svítící části plazmatu.

Další důležitou sledovanou charakteristikou je průtok procesních plynů. Správná kontrola průtoku procesních plynů přináší lepší efektivitu a kvalitu plazmových úprav, jak bylo patentováno **V.M.Spitsinem** [185]. **J.Verschuren** [186] navázal na tento patent a vyšetřoval vliv nuceného a volného toku procesního plynu skrze PES netkané textilie určené pro sací filtry. Textilie byly modifikovány v RF výboji mezi dvěma perforovanými elektrodami, které umožňovaly průtok procesního plynu. Rozdíl v uspořádání pro volný a nucený tok je znázorněn na následujícím obrázku (obr. 8.).



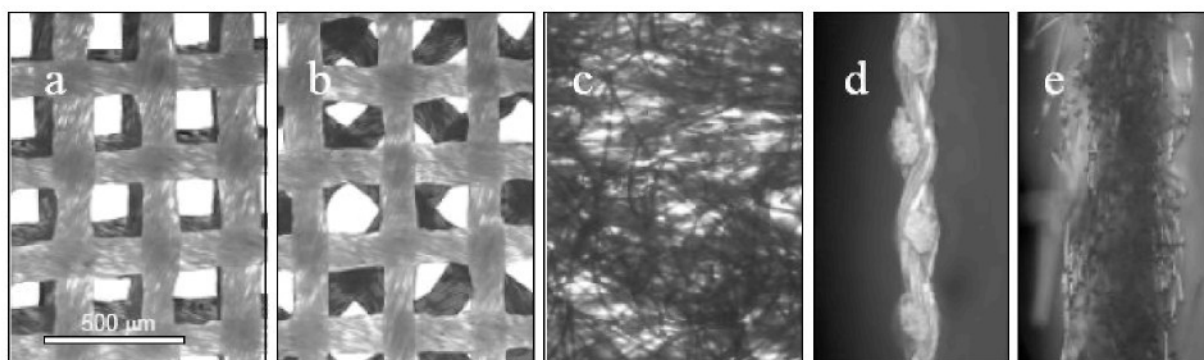
Obr. 8. Pohled na uspořádání reaktoru, volný tok plynu (nahore), nucený tok (dole)
 Legenda: (A) elektroda, (B) textilie, (C) tok plynu [186]

Pro všechny experimenty bylo nakonec použito uspořádání nuceného toku, jelikož **J. Verschuren** předpokládal, že rychlejší průtok plynu zaručuje rychlejší modifikaci povrchu a tím i vyšší rychlost odleptávání. První pokusy byly zaměřeny na výzkum vlivu geometrické velikosti vzorku na rychlost úbytku váhy (leptací účinek) během modifikace O_2 . Pro tyto pokusy byly použity dva typy vzorků s postupně se měnící velikostí plochy. Základní vzorek byl čtvercového tvaru, ze kterého byl vystřižen menší čtverec (obr. 9.) typ A. Okolí vystřiženého čtverce bylo využito jako tvar typu B.



Obr. 9. Ukázka změny v geometrii a velikosti plazmově upravovaných substrátů. Vystřižnutý vzorek, typ A, a zůstávající „prstencový“ vzorek, typ B [186]

Váhový úbytek byl vypočítán jako rozdíl váhy před plazmovou úpravou a po ní. Byla zjištěna skutečnost, že se zvětšujícím se povrchem vzorku dochází k menším procentuelním ztrátám hmotnosti. Toto platí u vzorku typu A i B. Toto zjištění je však v rozporu s předpokladem, že právě větší plocha vzorku zapříčiní místní zrychlení toku plynu a tím vyšší leptací schopnosti. Při porovnání obou typů vzorků je zjištěno, že typ B vykazuje mnohem výraznější snížení ztrát. Tento jev je nazýván tzv. „krajový efekt“. Na základě tohoto zjištění **J. Verschuren** dále rozebírá několik teoretických předpokladů, které však nejsou dále experimentálně zpracovávány.



Obr. 10. Použité typy textilie: a) paralelní uspořádání, b) křížové uspořádání, c) netkaná textilie, d) řez tkaninou, e) řez netkanou textilií [186]

Dále byl vyšetřován penetrační efekt plazmového výboje na 7 vrstev strukturně odlišné PES textilie (obr. 10). Zatímco paralelně položené PES tkaniny mají strukturu s póry o pravidelných velikostech (případ a), tak netkaná textilie obsahuje nepravidelné póry o malých velikostech (případ c). Křížově na sebe položené PES tkaniny vytváří strukturně jakýsi přechod mezi nimi (případ b). Pokusy byly opět provedeny v O_2 plazmě pod vynuceným prouděním. Vyšetřovaným parametrem zde byla změna hydrofility textilie a váhový úbytek.

Výsledky potvrdily předpoklad, že substrát s paralelním uspořádáním (přibližná velikost otvoru mezi útky a osovami = 100 µm) a tedy s největšími póry má o 50 % lepší penetrační výsledky než zbylé dva typy. Křížové uspořádání textilií a netkané textilie měly téměř shodné výsledky. Dále byla objevena slabá asymetrie v leptací rychlosti. Na vzorcích umístěných blíže k uzemněné elektrodě se projevila menší leptací efektivita než u vzorků, které byly umístěny blíže ke zdrojové elektrodě. To poukazuje na fakt, že při tomto konstrukčním uspořádání aparatury je RF výboj na straně uzemněné elektrody méně intenzivní a proud toku plynu je limitován tloušťkou vrstev v substrátu.

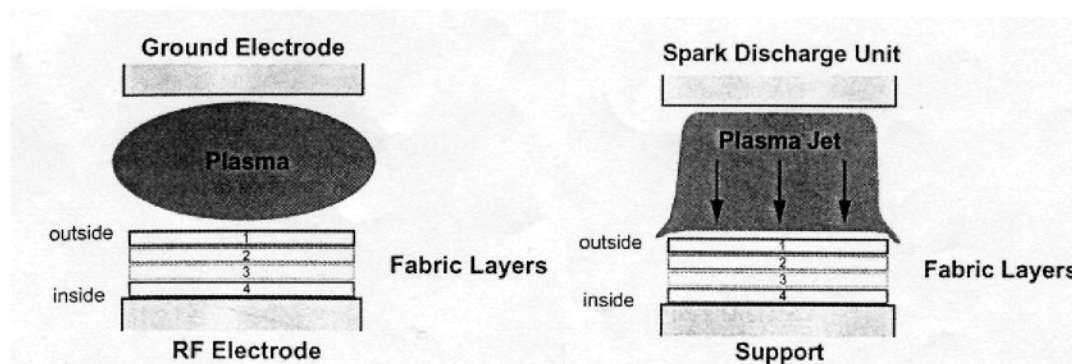
Posledním vyšetřovaným hlediskem byla tloušťka substrátu a míra porózy na penetrační schopnosti. Vzorky PES tkaniny a netkané textilie byly položeny do výboje v jednovrstvém, dvouvrstvém a sedmivrstvém uspořádání. Pokusy potvrdily předpoklad, že se zvyšujícím se počtem vrstev klesají váhové ztráty, a tím se zároveň snižuje penetrační schopnost. Číselně vyjádřeno: zdvojnásobením tloušťky substrátu oproti jednovrstvé struktuře snížíme váhové ztráty o 40 % pro paralelní uspořádání PES tkaniny a o 70 % pro netkanou textilií.

H.U.Poll [94] studoval penetrační účinek RF, O_2 výboje a atmosférického jiskrového výboje typu „3D Plasmatreater“ (obr. 11). V teoretické části práce autor diskutoval optimální hodnoty procesního tlaku, při kterých dochází k bezproblémové penetraci plazmových částic strukturou textilie. Tyto hodnoty byly navrženy v rozmezí 10^2 - 10^4 Pa. Za tlaku nižšího než 10^2 Pa se v plazmovém regionu vyskytuje jen velmi nízká koncentrace modifikujících částic

na jednotku objemu. Naopak za tlaku vyššího než 10^4 Pa se částice sráží už i mezi sebou a s povrchem textilie a nedochází k průniku částic strukturou textilie.

Pro všechny pokusy byla použita bavlněná tkanina, která byla položena nejprve do RF výboje ve čtyřech vrstvách za procesních parametrů: čas (50 - 800 s) a tlak (6 - 800 Pa). Výsledkem pokusů bylo zjištění, že s prodlužující se časovou periodou hydrofilizační účinek prostupuje do všech vrstev textilie a po čase přibližně 700 s je modifikace kompletní pro všechny vrstvy.

Tlaková závislost byla studována při konstantním čase modifikace 180 s. Plazmové částice pronikají se zvyšujícím se tlakem postupně do všech vrstev, ale maximálního účinku, tedy modifikace všech vrstev, nebylo dosaženo. Důvodem bylo geometrické uspořádání aparatury, které vyšší použití procesního tlaku neumožňovalo. Z dosažených výsledků **H.U.Poll** došel k závěru, že pro dosažení penetračního maxima je nutné zvolit nejen jiný typ konstrukčního uspořádání elektrod ale i chlazení elektrod.



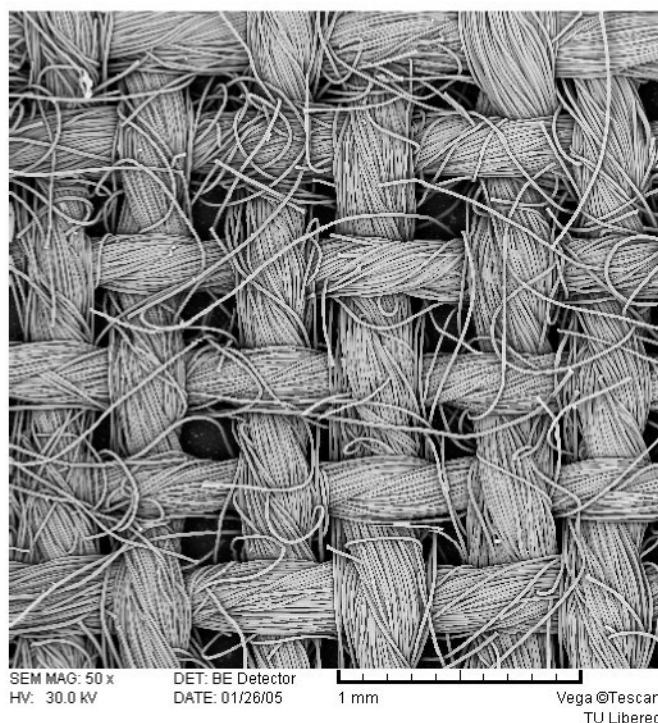
Obr. 11. Schéma uspořádání RF výboje (vlevo) a atmosférického jiskrového výboje „3D Plasmatreather“ (vpravo) [94]

Během modifikace v „3D Plasmatreatheru“ nebyl objeven žádný penetrační účinek, a to ani při využití veškerých podpůrných kroků jako je např. zvýšení průtoku přiváděného vzduchu. Jediným pozorovaným jevem bylo zvýšení teploty, které vedlo až k degradaci struktury. To svědčí o nevhodně zvoleném typu atmosférického výboje pro tuto aplikaci.

V práci **J.Ráhla** [187] byl porovnáván efekt SBD (Surface Barrier Discharge) a OAUGDP (One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma) atmosférických výbojů na zjištění vlivu konstrukčního uspořádání aparatur na penetraci. Tyto výboje na rozdíl od DBD nemají problém s homogenitou modifikované plochy a nestabilitou výboje. Vybraným substrátem byla netkaná PP textilie o 10ti vrstvách. Pokusy byla vyšetřována změna povrchové energie v závislosti na prostupu výboje skrze vrstvy textilie. Zatímco pro SBD výboj byla hloubka úpravy dána difúzním mechanismem aktivních částic, hloubka úpravy pro

druhý typ výboje byla spíše spojena s velikostí pórů. To bylo způsobeno maximální vzdáleností, (Debyeova vzdálenost) přes kterou může nevyvážený výboj existovat.

Závěrem můžeme říci, že hlavním důvodem, proč není v současné době plazmová modifikace všeobecně rozšířena, jsou její vysoké počáteční pořizovací náklady. Jednou z možností jak toto hledisko ovlivnit a umožnit rychlý návrat finančních prostředků je vícevrstvá (vícenásobná) modifikace tkanin. Důležitým faktorem této problematiky je součinnost geometrických vzdáleností vláken (tloušťka příze, tloušťka útku, útková vzdálenost) se střední volnou drahou plazmových částic. Aktivní částice musí proletět několika vrstvami složité struktury tkaniny (obr. 12 - 13) a reagovat s povrchem vláken i u vnitřních vrstev. Toho můžeme dosáhnout změnou některých plazmových parametrů (např. tlak, doba působení plazmy na substrát, atd.).



Obr. 12. Ukázka struktury PES tkaniny používané pro následující experimenty (zvětšeno 50x)
(foto: archiv Katedry Materiálu, Fakulty Textilní, TU Liberec)



Obr.13. Řez PES tkaniny používané pro následující experimenty (zvětšeno 100x)
(foto: archiv Katedry Materiálu, Fakulty Textilní, TU Liberec)

Z informací získaných z této rešerše z oblasti plazmové modifikace textilních substrátů byla učiněna následující pozorování:

1. Konečné závěry jednotlivých autorů se často liší v naměřených výsledcích.
2. Plazmové modifikace často nejsou prováděny z důvodu jejich problematické aplikace v průmyslovém měřítku.
3. Současný trend vývoje využití plazmových povrchových úprav má tendenci odklonu od nízkotlakých typů výbojů směrem k atmosférickým.

Na základě vypracované rešerše byla stanovena základní myšlenka této disertační práce – tedy podrobné studium vybraných jevů v nízkotlakém a vysokotlakém výboji vedoucí ke zefektivnění plazmové modifikace pro potenciální průmyslové použití .

3. Cíle práce

Cílem této práce je studium nízkoteplotních plazmových výbojů a vlivu procesních plynů za účelem optimalizace plazmové úpravy povrchu textilních substrátů. Nejdříve bude proto provedeno zhodnocení nejčastěji používaných testů hydrofility. Optimální test pak bude využit pro vyhodnocování plazmových úprav. V další části bude proveden výběr z nejčastěji využívaných nízkotlakých ale i atmosférických plazmových výbojů pro zvýšení hydrofility polyesterové textilie. Konečným cílem je využití předchozích poznatků pro zefektivnění a optimalizaci procesu plazmové modifikace. Zefektivněním je myšlena penetrace plazmových radikálů skrze několik vrstev textilních substrátů.

Jednotlivé testy se od sebe liší náročností proveditelností, požadavky na dobu přípravy a také požadavky na technické vybavení laboratoře. Tento výzkum přispívá k vyhodnocení a srovnání nejběžněji se vyskytujících testů hydrofility. Závěry z tohoto výzkumu budou v této práci využity pro vyhodnocení plazmově upravovaných textilií. Cílem tedy je nalézt optimální metody z hlediska jednoduchosti a přesnosti vyhodnocení hydrofility.

V další části budou provedeny modelové experimenty, které porovnají různé typy plazmatických výbojů. Tyto experimenty jsou zaměřeny na výběr nejčastěji používaných nízkoteplotních plazmových výbojů (radiofrekvenčního, mikrovlnného, bariérového a koronového výboje), dalších parametrů plazmových úprav (vzdálenost substrátu od výboje, výkon a čas expozice substrátu ve výboji) a procesních plynů při úpravě PES textilie. Za testující procesní plyny jsou zvoleny kyslík, dusík, jejich směs a vzduch. Vzduch bude brán v úvahu z důvodu jeho ekonomické efektivity jako modifikačního média. Pro všechny druhy procesních plynů bude posouzena stálost modifikačního efektu v závislosti na čase, který uplynul od jeho provedení (aging). Cílem je nalezení optimálních procesních parametrů, které budou následně využity pro výzkum penetračních účinků.

Cílem každé modifikace textilií je snaha zajistit kontakt každého vlákna z textilie s plazmatem. Proto je závěrečný výzkum zaměřen na studium penetračního účinku plazmových radikálů. Penetrace bude studována nejen v nízkotlakých výbojích, ale také ve výbojích vytvořených za atmosférického tlaku. Na základě studia literatury a stávajících zkušeností jsou zvoleny následující procesní parametry výbojů: doba modifikace, pro nízkotlaké výboje i vliv změny tlaku na rychlost penetrace a způsob uložení substrátu s ohledem na geometrické uspořádání výboje. Nejsilněji modifikované substráty budou testovány z hlediska topografie (SEM analýza) a chemických změn (ESCA analýza) na

povrchu testovaných substrátů. Po provedené modifikaci bude také studována stabilita navozeného modifikačního účinku.

4. Studium penetračních účinků plazmových výbojů

4.1 Stanovení optimální metodiky měření hydrofility pro výsledné určení účinků penetrace

V současné době existuje široká škála testů měřících změnu hydrofility po provedené povrchové modifikaci. Tyto jednotlivé testy se od sebe liší nejen náročností proveditelnosti či požadavky na dobu přípravy ale také požadavky na technické vybavení laboratoře. Tento výzkum přispívá k vyhodnocení a srovnání nejběžněji se vyskytujících testů hydrofility. Závěry z tohoto výzkumu jsou v této práci využity pro vyhodnocení plazmově upravovaných textilií.

Cílem je nalezení optimální metody z hlediska jednoduchosti a přesnosti vyhodnocení hydrofility.

4.1.1. Modifikační zařízení

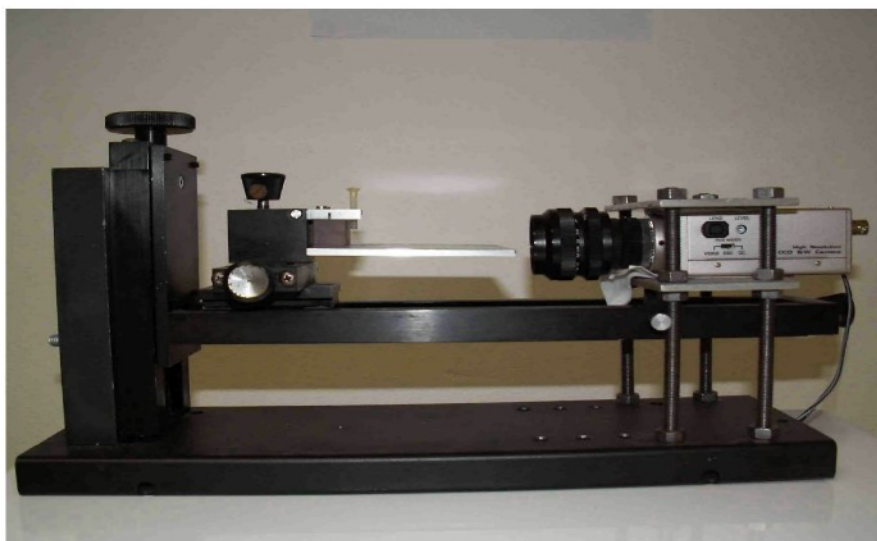
Experimenty byly provedeny v nízkotlakém RF reaktoru na Katedře materiálu, Technické univerzity v Liberci. Bližší informace viz následující kapitola: *3.2.1 Modifikační zařízení*.

4.1.2 Testovací zařízení

Pro vyhodnocení modifikovaných vzorků byly použity následující metody:

4.1.2.1 Měření kontaktního úhlu

Zařízení pro měření kontaktního úhlu se skládá ze stolku s mikroposuvem a černobílou kamerou a stojanu (obr.14).



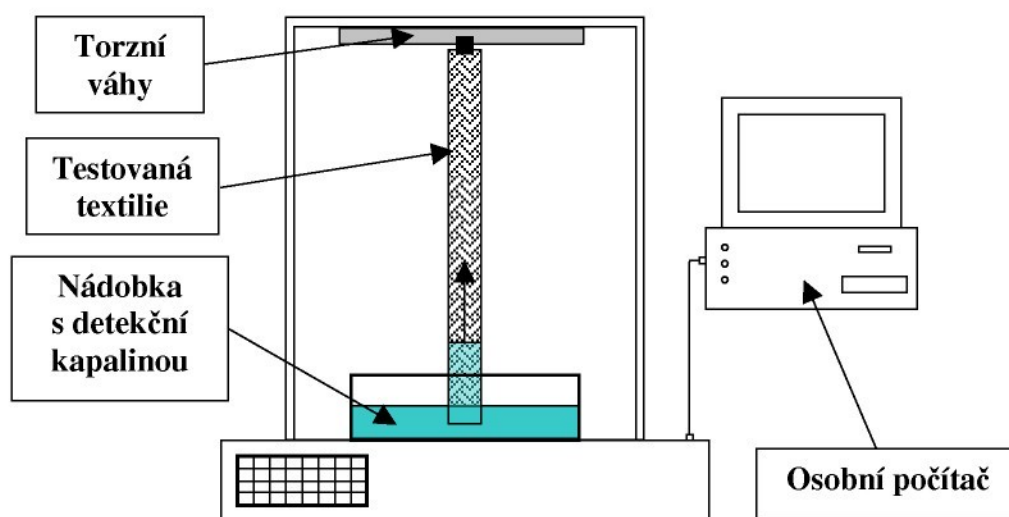
Obr. 14. Zařízení pro měření kontaktního úhlu [10]

Samotný stolek umožňuje posuv v osách **x** a **y** a rotaci kolem osy **z**. Ke stojanu je stabilně připevněna kamera s rozlišením 640 × 480 dpi. Mezi kameru a objektiv je možno pro změnu hloubky ostrosti připojit proměnlivé množství předsádek. Výstupní obraz je promítán na obrazovce osobního počítače přes PCI kartu a umožňuje záznam ve video formátu (.avi) nebo jednotlivých snímků ve formátu bitmapy (.bmp).

Pro stanovení velikosti kontaktního úhlu byla použita *Metoda proložení kružnice* (viz kap. 2.3.1.1 *Geometricky jednoduché materiály*; Měření kontaktního úhlu na pevných látkách; Kapková metoda). Detekčním kapalinou byla zvolena destilovaná voda o objemu 2 μl . Pro určení kontaktního úhlu byla do rovnic (2) – (4) dosazena výška kapky a průměr kontaktní kružnice se substrátem.

4.1.2.2 Strip test pro tkaniny

Zkouška sleduje kapilární vztlínání kapaliny v textilií proti směru gravitace (obr.15). Měření proběhlo na Katedře textilní chemie - KTC - TUL.



Obr. 15. Schéma Strip testu

Proužek textilie (10 mm × 150 mm) je svisle zavěšen na vahách a spodním koncem je vnořen do detekční tekutiny (destilovaná voda). Digitální váhy jsou propojeny s osobním počítačem, který zaznamenává změnu hmotnosti v průběhu času. Tento dynamický proces je pak popsán pomocí následující Lucas-Washburnovy rovnice (7), viz [188].

$$\frac{dH}{dt} = \frac{R \times \rho \times g \times (2 \times \sigma_{LG} \times \cos(\Theta) - H \times R)}{8 \times \eta \times H} \quad (7)$$

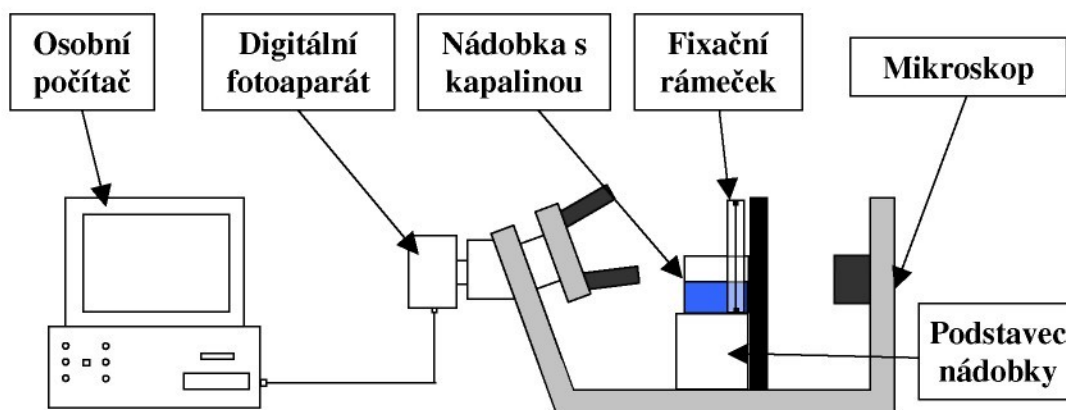
η ...	dynamické viskozita kapaliny [$\text{kg.s}^{-1}.\text{m}^{-1}$]
H ...	sací výška [m] v čase t
t ...	čas [s]
R ...	poloměr kapiláry [m]
Θ ...	kontaktní úhel mezi povrchem kapaliny a povrchem vlákna [$^\circ$]
ρ ...	hustota kapaliny [kg.m^{-3}]
σ_{LG} ...	povrchové napětí kapaliny [N.m^{-1}]
g ...	tíhové zrychlení [m.s^{-2}]

Výsledná hodnota se pak dosadí do grafu závislosti sací výšky na době vztlínání.

4.1.2.3 Test přímého měření kontaktního úhlu na pevných látkách

Tímto testem měříme kontaktní úhel nacházející se mezi vláknem povrchově upravené textilie a detekční kapalinou (destilovanou vodou). Měření bylo provedeno na Katedře textilní chemie, TUL.

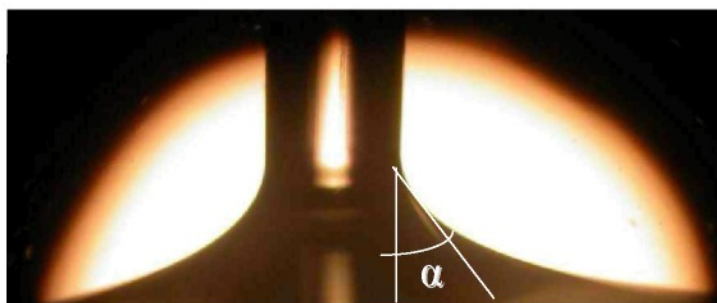
Zařízení bylo sestaveno (obr.16): z fixačního rámečku, nádoby s detekční kapalinou, mikroskopu, digitálního fotoaparátu napojeného na mikroskop, osobního počítače se softwarem Lucia. Pro stanovení velikosti kontaktního úhlu byla použita *Tangentová metoda* (viz kap. 2.3.1.1 *Geometricky jednoduché materiály*; Měření kontaktního úhlu na pevných látkách; Kapková metoda).



Obr. 16. Schéma testu Přímého měření KU

Jelikož měření kontaktního úhlu probíhá na samotném vlákně, musí být vlákna nejdříve vyjmuta z modifikované textilie následujícím postupem: z PES tkaniny je nejdříve oddělena příze a ta následně rozpletena do jednotlivých vláken. Kontaktní úhel je pak určen softwarem

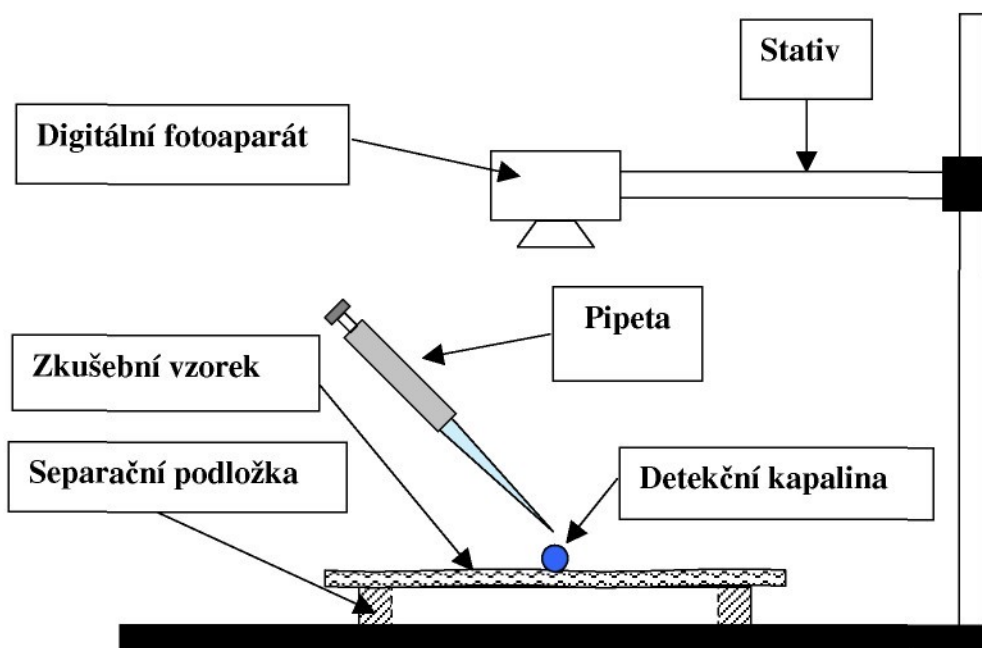
Lucia z tečny průhybové křivky kapaliny (menisku) a vlákna v nejvyšším bodě kontaktu (funkce: Měření kontaktního úhlu), viz obr. 17. Podobně je možné pracovat i s jinými materiály (např. fóliemi).



Obr. 17. Ukázka principu měření úhlu na PES vlákne

4.1.2.4 Spot test = Drop test

Zkouška je založena na měření velikosti plochy skvrny v určitém časovém intervalu po odkápnutí detekční kapaliny na substrát. Schématický náčrt zkoušky je na obr. 18.

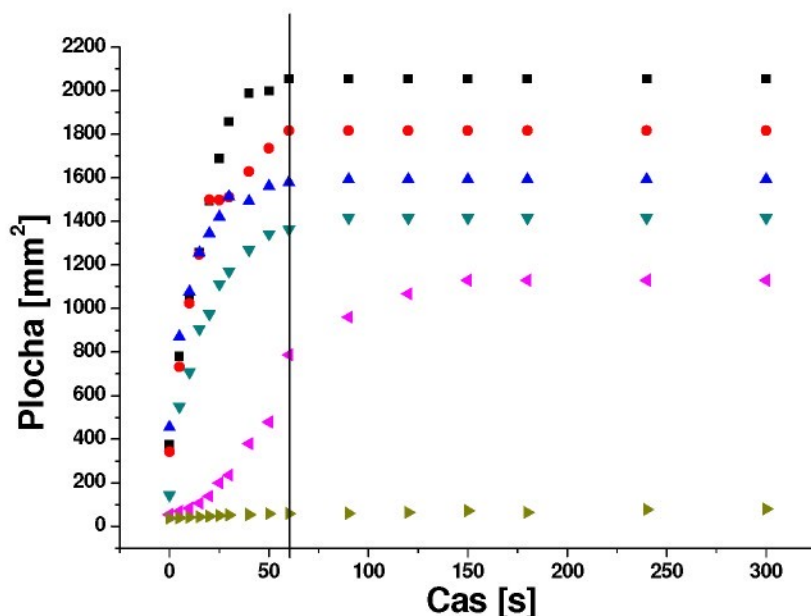


Obr. 18 Schéma Spot testu

Textilie o velikosti 100 mm × 120 mm je položena na separační podložku. Separační podložka (PMMA deska s kruhový otvorem 80 mm) zabraňuje přímému kontaktu substrátu se stativem, a tím rozpíjení detekční tekutiny po stativu. Nad deskou stativu je připevněn digitální fotoaparát, který zaznamenává vpíjení detekční tekutiny (destilovaná voda o objemu 50 µl) do tkaniny. Rozpíjející se kapalina je fotografována v časových intervalech 2 s, 10 s, 20 s, 30 s, 40 s, 50 s, 60 s, 90 s, 120 s, 150 s, 180 s a dále každou minutu. Pro ukončení

záznamu byla zvolena pátá minuta, nedošlo-li do té doby k vpití kapky. Zaznamenané fotografie jsou vyhodnoceny programem Lucia, který vypočítá danou plochu vpité kapaliny.

Na následujícím obr. 19. je zobrazen rozdíl mezi vysoce modifikovanými vzorky tkaniny, kde se po 60 s plocha s detekční kapalinou již nemění a vzorky s nízkou modifikací, kde se tekutina nevsákne ani po 5 minutách. Z tohoto důvodu je do grafů zanesena závislost plochy [mm^2] na studovaných závislostech (např. výkonu [W], času [s], vzdálenosti [mm], atd.) při určitém časovém limitu např. šedesáti sekund jako na obr. 19.



Obr. 19. Schéma stanovení plochy pro vyhodnocení modifikačních účinků

Pětiminutový limit rozpíjení je zvolen záměrně z důvodu odpařování detekční kapaliny z povrchu substrátu. Odpařování kapaliny nastává u vzorků s vysoce modifikovaným povrchem, kde se kapalina vpije v rámci několika desítek vteřin.

4.1.3 Experimenty a diskuze výsledků

Na základě studia literatury a předběžných experimentů byly pro další výzkum zvoleny následující modifikačními parametry:

- průtoková rychlost procesního plynu = **5 sccm**
- výkon generátoru = **20 W**
- vzdálenost substrátu od elektrody = **20 mm**
- procesní tlak = **10 Pa**
- doba modifikace = **10, 20, 30, 60, 90, 120 a 300 s**

Stanovení efektu modifikace

Pro dosažení nejlepšího efektu z hlediska hydrofility je potřeba na geometricky odlišné substráty působit různě dlouhou dobu (viz obr. 20. a obr. 21.). Dosažení 100% modifikačního efektu proto není vhodné kritérium pro hodnocení modifikační kinetiky. Proto byla na základě našich úvah a podle výsledků experimentů zavedena dvě kritéria pro vyhodnocení stupně plazmové úpravy (50% a 90% efekt).

- „**0% efekt**“ – hodnota kontaktního úhlu před modifikační úpravou.
- „**100% efekt**“ – hodnota kontaktního úhlu, které by bylo dosaženo po velmi dlouhém (nekonečném) působení.
- „**50% efekt**“ – hodnota kontaktního úhlu, která leží v polovině intervalu hodnot 100% a 0% efektu.
- „**90% efekt**“ – této hodnotě odpovídá doba působení plazmy, která byla použita pro vzájemné porovnání výsledků.

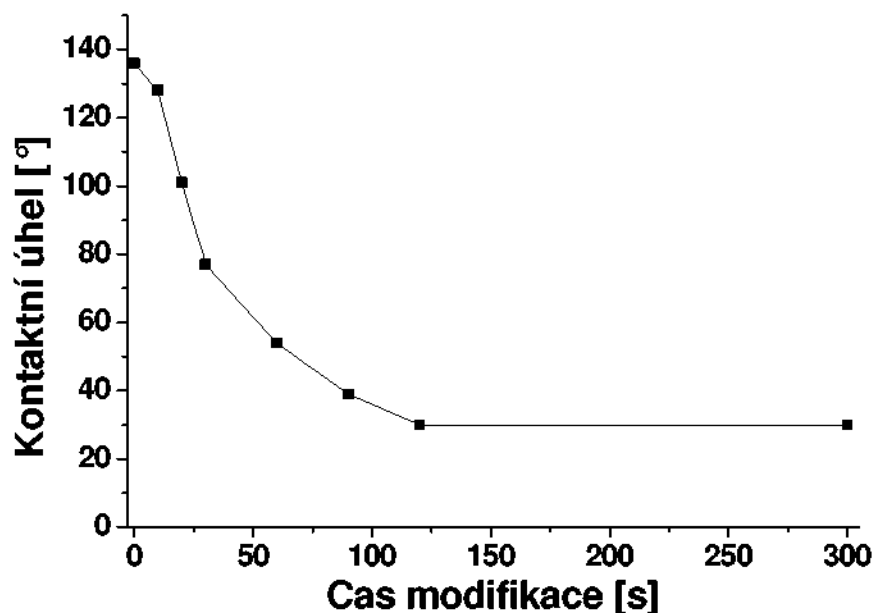
4.1.3.1 Měření kontaktního úhlu

Tato metoda byla rozdělena na kategorie podle druhu složitosti struktury měřeného materiálu na *Metodu přisedlé kapky na textilií* (pokud je tvar zkoumaného materiálu členitý) a *Metodu přímého měření kontaktního úhlu na pevných látkách* (vlákno, popř. i jiné materiály - fólie).

a) Metoda přisedlé kapky na textilií (měření zdánlivého kontaktního úhlu)

Pro získání objektivního stanovení kontaktního úhlu u takto strukturně a geometricky členitých útvaru (textilie) musí být záznam obrazu proveden ihned po přiložení (dopadu) detekční kapaliny na povrch. Důvodem je okamžitý propad detekční kapaliny do objemu textilie způsobený vlastní vahou kapaliny. U textilií s vysokou hydrofilní úpravou povrchu je tento efekt nejmarkantnější. Výsledný kontaktní úhel je potom nepřesný a můžeme tedy konstatovat, že kontaktní úhly na materiálech, které nejsou fyzikálně dobře definované, je nutné označovat jako zdánlivé.

V následujícím obr. 20. je zobrazena závislost velikosti kontaktního úhlu na době modifikace PES textilie. Měření kontaktního úhlu bylo provedeno po 1 s od přiložení detekční kapaliny na substrát.



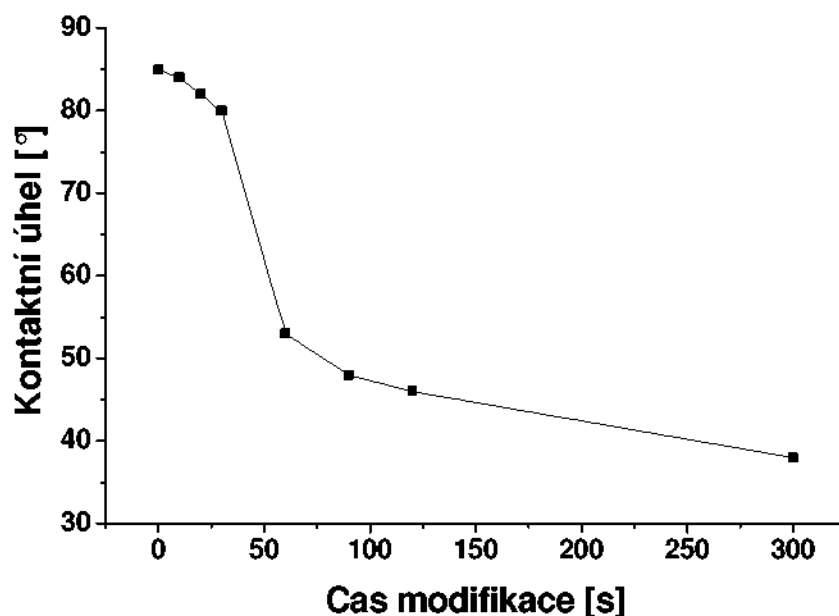
Obr. 20. Kontaktní úhel měřený na textilií jako funkce doby modifikace

Z průběhu obdržené závislosti lze konstatovat, že 50% efektu bylo dosaženo po 25 s modifikace a 90% efektu po 80 s modifikace.

b) Metoda přímého měření kontaktního úhlu

Pokud je tato metoda využita pro zjištění kontaktního úhlu na tvarově jednoduchých materiálech, je velice přesná a z fyzikálního hlediska dobře popsatelná. Nedochází zde ke složitému procesu nasakování jako v předchozím případě. Výsledné hodnoty naměřené na PES vlákne jsou zaznamenány na následujícím grafu (obr. 21.).

Vlákna vypreparovaná z tkaniny vyžadují delší časy modifikace ve srovnání s předchozím měřením na textilií: 50% efektu bylo dosaženo v cca šedesáti sekundách, 90% efektu v dvou stech padesáti sekundách. Důvodem pro tento dvoj- a až trojnásobný rozdíl v čase modifikace je vysoký měrný povrch tkaniny a její velmi členitá struktura. Většina aktivních částic plazmatu se inaktivuje kontaktem s vlákny obsaženými v povrchu textilie. Jen jejich velmi malá část dokáže proniknout do nitra tkaniny. Zejména pak během krátké expozice textilie plazmatu (do 60 s). Teprve pro delší časy modifikace má difúzní mechanismus dostatečný časový prostor pro modifikaci i vnitřních částic textilie (přes 200 s).



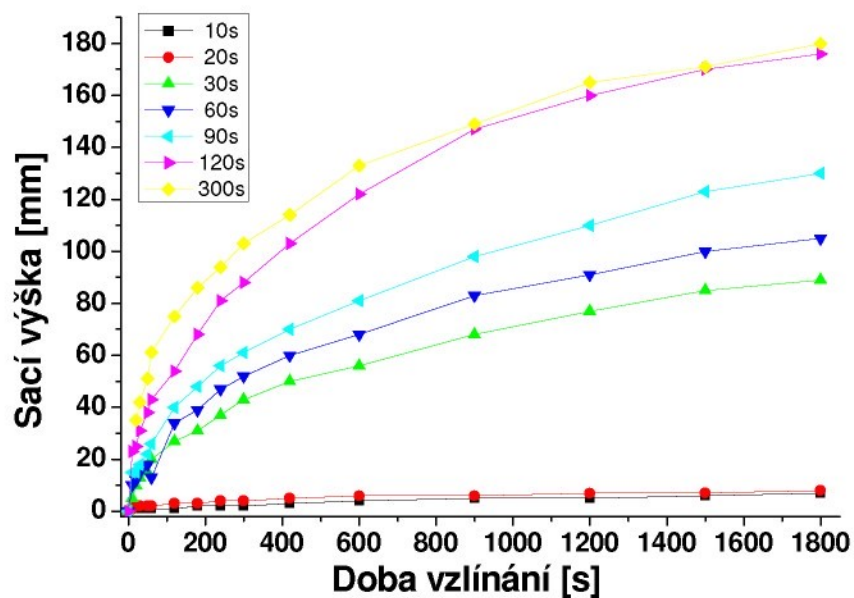
Obr. 21. Kontaktní úhel měřený na vlákne jako funkce doby modifikace

Pomalejší pokles kontaktního úhlu v obr. 21. je ve srovnání s předešlou závislostí způsoben již zmíněným propadem detekční kapaliny skrze měřenou textilií. Kapka se v předešlém případě nerozpíjela pouze na povrchu, ale prosakovala celým objemem materiálu. Přičemž můžeme konstatovat, že čím je navozená hydrofilita povrchu větší, tím je propad detekční kapaliny rychlejší a dochází k většímu zkreslení výsledného kontaktního úhlu.

Z dosažených výsledků vyplývá, že tato metoda je vhodnější pro měření materiálů geometricky jednoduchých (fólie, desky, atd.). Pokud je využita pro měření geometricky složitých látek, je lepší ji z důvodu přesnosti využít pro hydrofobní materiály.

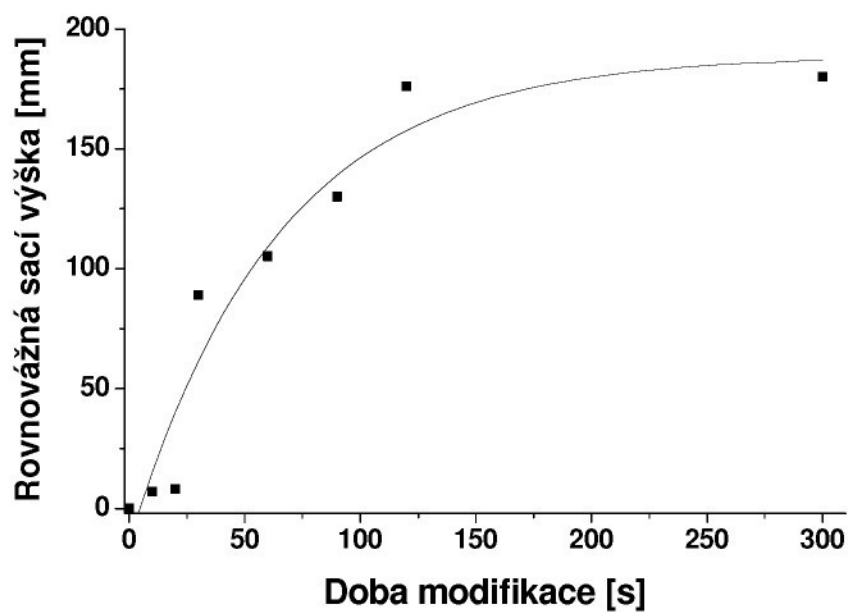
4.1.3.2 Strip test pro tkaniny

Sací výška byla u každého vzorku vyhodnocována v několika časových intervalech. Jednotlivé vzorky se od sebe lišily dobou plazmové modifikace. Experimentální výsledky jsou znázorněny v obr. 22.



Obr. 22. Kinetika vzlínání

Analýzou kinetiky vzlínání byly získány rovnovážné sací výšky – tedy sací výšky po velmi dlouhém čase vzlínání (1800 s), obr. 23.



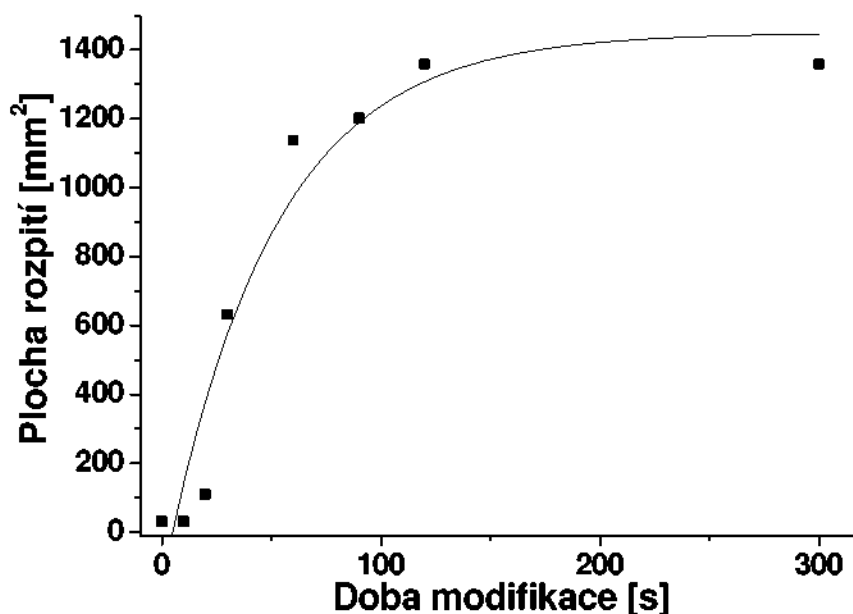
Obr. 23. Rovnovážná sací výška

Ze zjištěných dat můžeme vyvodit, že nízké časy modifikace (do 30 s) nevedou k měřitelné sací výšce – vzorky kapalinu neadsorbovaly. Naopak u delších časů modifikace dochází ke konstantnímu průběhu. Tato metoda je vhodná tedy spíše z hlediska přesnosti

měření pro středně modifikované substráty. U méně modifikovaných substrátů nemůžeme s jistotou rozlišit sílu modifikace.

4.1.3.3 Spot test

Kapka o objemu 50 μl byla nanесena na substrát a dále byla sledována její kinetika rozpíjení. Pro další analýzu byl vybrán čas v 60. sekundě od doby nanесení kapky na povrch. Tento test je blízký reálným požadavkům na textilie.



Obr. 24. Plocha rozpítí jako funkce doby modifikace

Tato metoda zaznamenává změny v kinetice rozpíjení kapaliny pro vzorky plazmově modifikované s dobou delší jak 20 s. Pro delší časy plazmové modifikace je plocha rozpítí již konstantní a velmi blízká rovnováze stejně jako v předchozím případě.

4.1.3.4 Souvislost jednotlivých smáčecích parametrů na textiliích s měřením kontaktního úhlu na vláknech

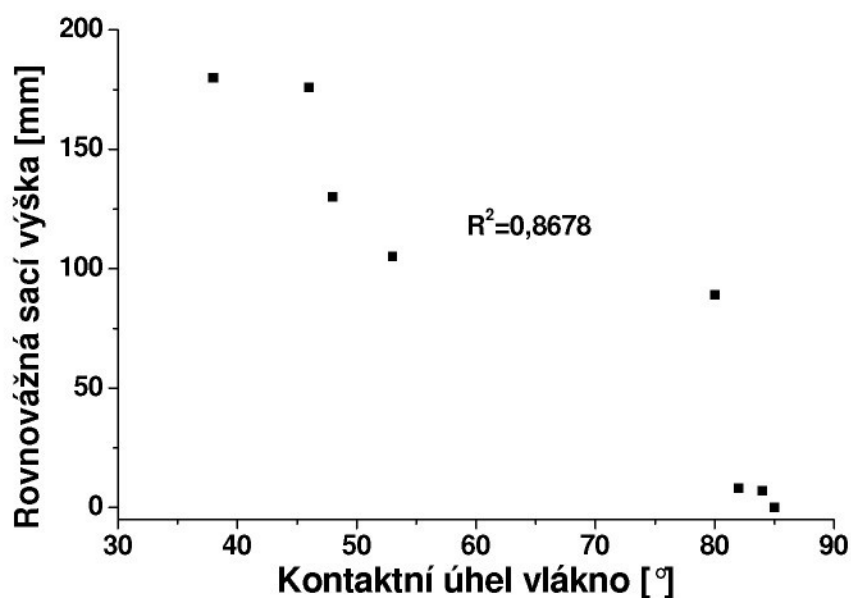
Z předchozích výsledků smáčecích testů můžeme konstatovat, že kontaktní úhel je jediným fyzikálně podloženým faktorem, který věrohodně popisuje stupeň povrchové modifikace plazmou. Je vyloučen vliv samotné struktury příze a následně textilie. Je ovšem nutné podotknout, že přímé měření kontaktního úhlu na vláknech vypreparovaných z textilie je nejen časově ale i manuálně náročné. Vlákna jsou navíc v textiliích nehomogenně modifikována, a proto je třeba změřit více kusů, abychom získali relevantní výsledek. Ostatní metody (*Spot test*, *Stanovení savosti vůči vodě* a *Metoda přisedlé kapky*) jsou snadněji

realizovatelné, a proto bylo provedeno jejich srovnání právě s metodou měření *Kontaktního úhlu*. Cílem je vyhodnocení nejvhodnější alternativy (z hlediska rychlosti provedení) k metodě *Kontaktního úhlu*.

Souvislost mezi výsledky jednotlivých smáčecích testů a zjištěnými kontaktními úhly na vláknech jsou však po teoretické stránce diskutabilní. Lze pouze očekávat, že při zvyšujících se dobách modifikace bude s klesajícím kontaktním úhlem vlákna docházet k neodhadnutelnému nárůstu sací výšky (*Stanovení savosti vůči vodě*), ke snížení zdánlivého kontaktního úhlu kapalina-tkanina (*Metoda přisedlé kapky*) a ke zvýšení velikosti skvrny (*Spot test*). Blíže viz následující obrázky a komentáře.

a) Souvislost testů: Strip test – Kontaktní úhel vlákno

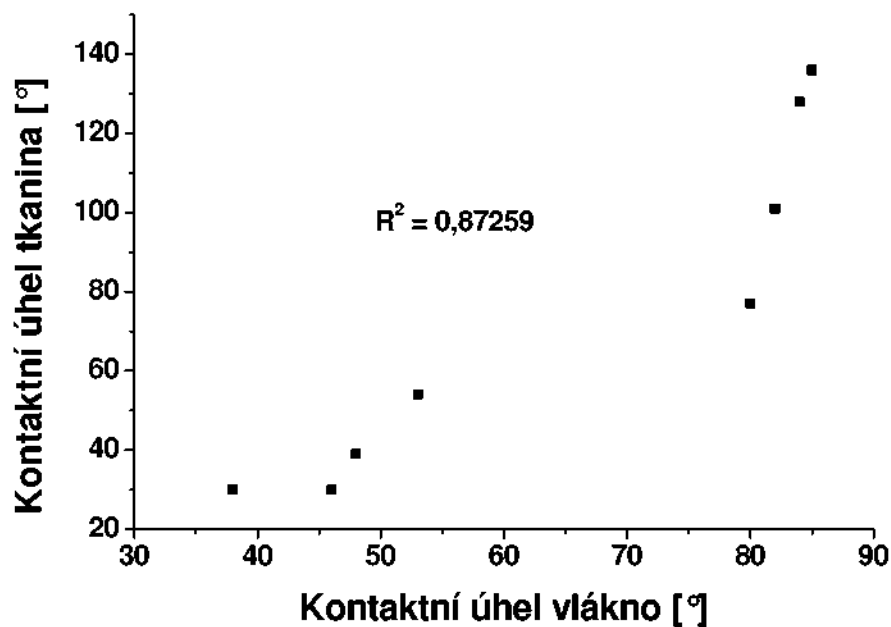
Sací výška klesá s rostoucím kontaktním úhlem kapalina-vlákno, viz obr. 25. Tento pokles je relativně “lineární“, ale je zatížen značným rozptylem dat.



Obr. 25. Rovnovážná sací výška jako funkce kontaktního úhlu měřeného na vláknu

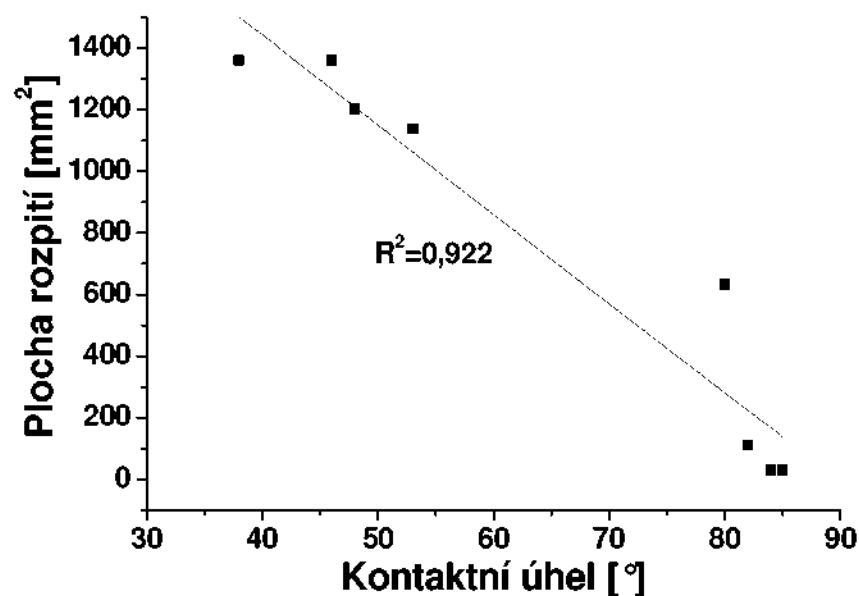
b) Souvislost testů: Zdánlivý kontaktní úhel na tkanině – Kontaktní úhel vlákno

Zdánlivý kontaktní úhel kapalina – tkanina roste s rostoucím kontaktním úhlem kapalina-vlákno. Tento nárůst je značně nelineární a je také zatížen značným rozptylem dat. Zdánlivý kontaktní úhel tkanina-kapalina je tedy pro další vyhodnocení nepoužitelný.



Obr. 26. Zdánlivý kontaktní úhel na tkanině jako funkce kontaktního úhlu měřeného na vláknu

c) Souvislost testů: *Spot test* – Kontaktní úhel vlákno



Obr. 27. Plocha rozpití jako funkce kontaktního úhlu měřeného na vláknu

Vynesená závislost plochy rozpití a kontaktního úhlu měřeného na vlákne má oproti předchozím souvislostem nejlepší hodnotou spolehlivosti, viz obr. 27. Na základě zde uvedených dat lze doporučit *Spot test* jako nejvhodnějšího kandidáta pro vyhodnocování

efektu modifikace. Tímto testem lze tedy nahradit test *Kontaktní úhel vlákno – kapalina*. Směrnice závislosti tohoto srovnání je pravděpodobně dána nadvláknennou strukturou konkrétní tkaniny.

Ostatní smáčecí testy pro tkaniny používané v rámci této studie (*Rovnovážná sací výška* a *Zdánlivý kontaktní úhel*) vedou spíše jen k relativním hodnotám. Závislost na kontaktním úhlu kapalina – vlákno je nelineární.

4.1.3.5 Působení plazmy na geometricky odlišné materiály

Pro následující experimenty byla použita PES folie (tloušťka 300 μm) a již zmíněná normovaná PES textilie. Oba materiály pocházely od různých výrobců, a proto bylo nutné zajistit stejnou chemickou čistotu povrchu (odstranění předchozích zušlechťovacích prostředků). Povrchy byly ošetřeny vypráním substrátu ve vodném rozpouštědle s přídavkem pracího činidla (Duopon 40 - 2 g / l). Celková doba praní byla 15 minut při teplotě 40 °C (1 gram textilního materiálu byl vyprán ve 100 ml tekutiny; 1:100). Postup praní byl pak následující:

- Propláchnutí substrátu pod tekoucí vodou, 3 minuty.
- Praní v destilované vodě při 40 °C, 15 min, 1:100.
- Sušení při 20 °C.
- Chemické čištění látky v Soxhlet extraktoru (5 cyklů, v trichloreтанu).
- Sušení při 20° C proces zakončovalo

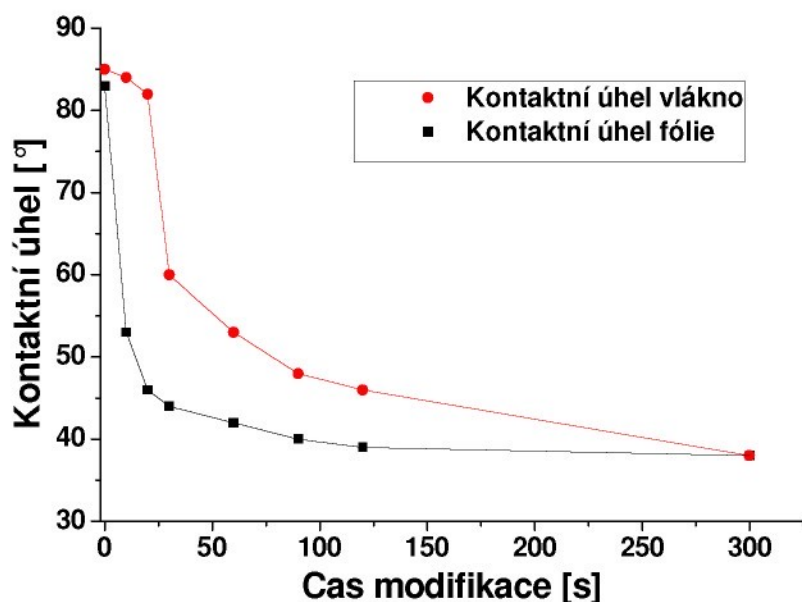
Z důvodu zajištění geometrické podobnosti a snadnějšího následného porovnání folie a textilie byla jednotlivá vlákna vypreparována z PES textilie. Plazmové procesní podmínky byly stejné jako v předchozím případě a intenzita hydrofilního efektu byla hodnocena metodou přímého *Měření kontaktního úhlu*.

Porovnání plazmového účinku na vláknu a na folii

Porovnání vlivu plazmové úpravy na geometricky jednoduchých (vlákno, folie, deska) a složitých materiálech (tkanina, příze, netkaná textilie) je značně komplikované. V odborných periodikách je spíše řešen problém penetrace a pórovitosti než samotná problematika porovnání geometricky strukturně složitých a jednoduchých materiálů. Díky zmíněné složitosti struktury tkaniny (viz kap. 2.5 *Problematika penetrace*) probíhá mechanismus smáčení při nanesení kapky na povrch nejdříve prostupem vody mezi útkem a osnovou, později mezi vlákny a nakonec může nastat i sorpce vody do samotných vláken. Proto bylo

provedeno srovnání mezi samotným vláknem (vyjmuto z tkaniny) a fólií. Tyto dva materiály mají relativně jednoduchý a srovnatelný tvar.

Vzorkům geometricky jednoduchým, v tomto případě fólie viz obr. 28., postačuje kratší doba působení plazmového výboje: 50% efektu bylo dosaženo v cca 8 sekundách, 90% efektu v 30 sekundách. Pro geometricky složité vzorky, textile (pro samotné měření bylo použito vlákno vypreparované z modifikované textilie) viz obr. 28., je vyžadována delší doba expozice modifikovaného substrátu plazmovému výboji: 50% efektu bylo dosaženo v cca 60 sekundách, 90% efektu v 250 sekundách.



Obr. 28. Kontaktní úhel vlákna a fólie jako funkce doby modifikace

Proces na vláknech byl cca osmkrát pomalejší než na fólii. Důvodem je vysoký měrný povrch tkaniny a její velmi členitá struktura. Většina částic plazmatu se inaktivuje kontaktem s vlákny obsaženými v povrchu textilie a jen velmi malá část aktivních částic dokáže proniknout do nitra tkaniny. Zejména pak během krátké expozice textilie plazmatu (do 60 s). Teprve pro delší časy modifikace má difúzní mechanismus dostatečný časový prostor pro modifikaci i vnitřních částic textilie (přes 200 s). O smáčecích charakteristikách textilie tedy rozhoduje také vnitřní část tkaniny, jak bylo potvrzeno i předchozími experimenty.

4.1.4. Shrnutí výsledků porovnání metodik měření smáčivosti

V přípravné části této práce bylo provedeno zhodnocení nejčastěji používaných testů hydrofility. Těmito testy byly: Měření přisedlé kapky na povrch textilií, Měření přímého kontaktního úhlu na vláknech, Spot test a Strip test. Pro tento účel bylo na PES substrát působeno kyslíkovou plazmou za rozdílně dlouhých procesních časů. Tyto odlišně časově modifikované substráty byly následně podrobeny jednotlivým testům.

V první části byla pro posouzení plazmové úpravy definována kritéria, která lépe kvantifikují stupeň plazmové úpravy. Ze zjištěných výsledků byly učiněny závěry: kontaktní úhel je jediným fyzikálně podloženým faktorem, který popisuje stupeň povrchové modifikace plazmou. Přímé měření kontaktního úhlu na vypreparovaných vláknech z textilie je náročné, protože jednotlivá vlákna (příze v textílii) jsou nehomogenně modifikována. Z tohoto důvodu je třeba proměřovat vysoké počty, abychom získali relevantní výsledek. Ze snadněji měřitelných testů (Spot test, Strip test, Zdánlivý kontaktní úhel) se jako použitelné kritérium pro dostatečně přesnou kvantifikaci dosaženého plazmového efektu jeví pouze Spot test. Ten má podle získaných výsledků nejlepší hodnotu spolehlivosti. Směrnice pro tuto závislost je pravděpodobně dána nadvláknou strukturou konkrétní tkaniny. Ostatní smáčecí testy pro tkaniny používané v rámci této studie (Strip test a Zdánlivý kontaktní úhel) vedou spíše k relativním hodnotám. Závislost na kontaktním úhlu kapalina – vlákno je nelineární. Na základě těchto výsledků byl Spot test zvolen jako nejvhodnější metoda pro následné porovnávání účinku plazmatické úpravy.

V závěru této části bylo provedeno srovnání plazmově upraveného textilního vlákna, které bylo vypreparováno z PES textile a PES folie. Pro vyhodnocení byla použita Metoda přímého měření kontaktního úhlu. V naměřených a porovnaných závislostech bylo potvrzeno, že pro modifikaci PES vlákna je z hlediska hydrofility potřeba šestkrát delší modifikační doba než pro PES folii. Důvodem je vysoký měrný povrch substrátu a jeho velmi členitá struktura, která zabraňuje volnému přístupu radikálu k povrchu jednotlivých vláken.

4.2. Studium modifikace v nízkotlakém plazmatu

Základním problémem při modifikaci textilií je jejich poměrně složitá prostorová struktura a zároveň i poměrně rozsáhlý povrch. Během modifikace je proto nutné zajistit, aby se každé vlákno z textilie dostalo do kontaktu s plazmatem. Následující výzkum je proto zaměřen na zvýšení hydrofility modifikacemi v různých typech nízkoteplotního nízkotlakého plazmového výboje a následného studia penetračního účinku vytvořených plazmových radikálů.

Pro zajištění optimálních procesních parametrů během modifikace byly provedeny experimenty za odlišného: typu nízkotlakého plazmového výboje (MW a RF), složení pracovního plynu (údaje o této problematice se v jednotlivých literaturách různí [152,160,41]) a procesních charakteristik (vzdálenost substrátu od výboje, výkon a čas expozice substrátu výboji).

Jako doplňující informace byly provedeny experimenty provedené ve spolupráci s firmou Inotex a.s., v kterých byla porovnána modifikační efektivita plazmatické povrchové úpravy s enzymatickou úpravou.

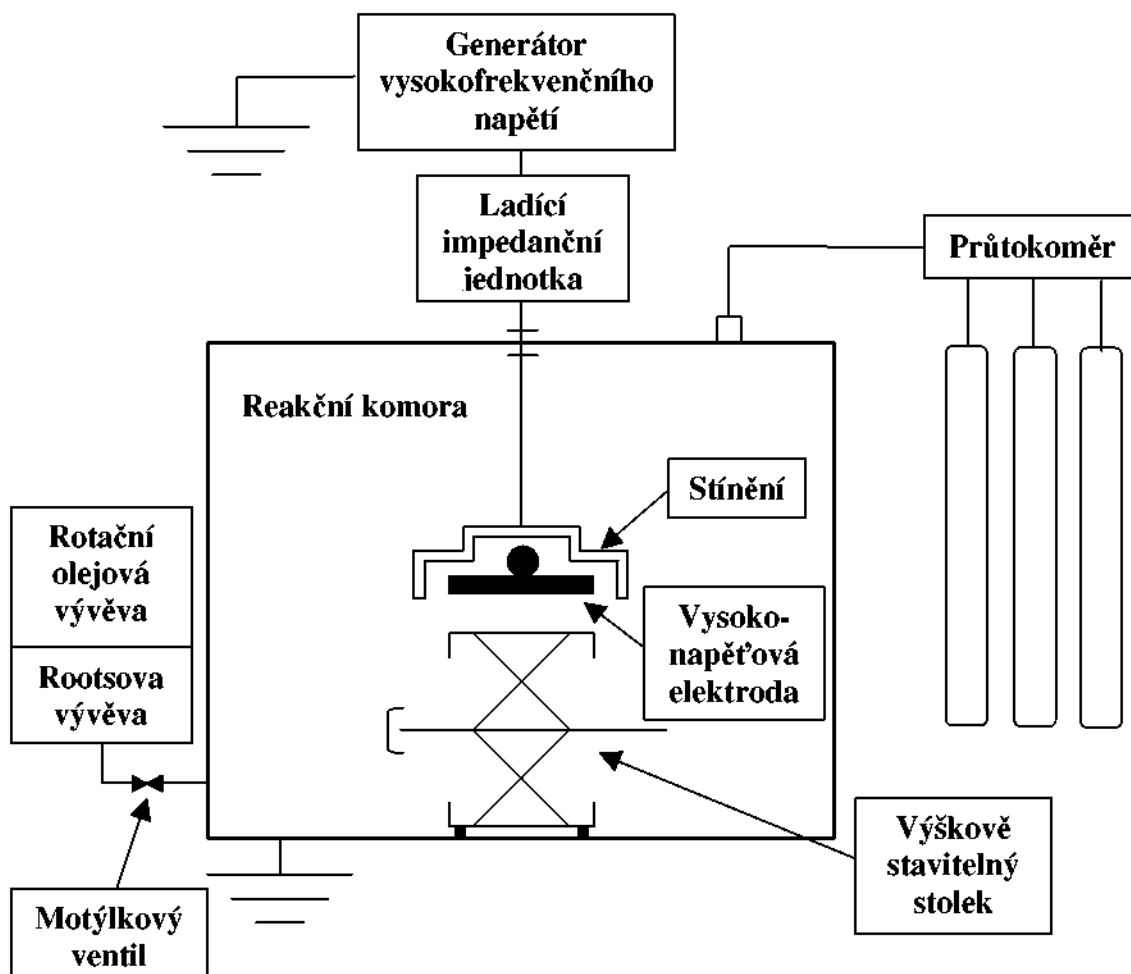
Pro většinu experimentů byly použity normované PES tkaniny (ČSN 80 01 08) o velikosti 100 × 150 mm určené pro barvicí testování. Tyto experimenty jsou základem pro vhodnou volbu zařízení a modifikačních podmínek při studiu plazmové penetrace.

4.2.1. Modifikační zařízení

Experimenty byly provedeny v nízkotlakém RF reaktoru umístěném na Katedře materiálu, Fakulty strojní, Technické univerzity v Liberci a nízkotlakém MW downstream reaktoru umístěném v Českých Budějovicích na Katedře fyziky, Fakulty biologické.

4.2.1.1 Nízkotlaká RF aparatura

Experimenty byly provedeny v nízkotlaké RF plazmové aparatuře, jejíž schéma je na obr. 29. Modifikační aparatura se skládá z uzemněné kovové krychlové nádoby, která je z hliníkové slitiny o vnějších rozměrech 510 mm × 510 mm × 520 mm (tloušťka stěny je 20 mm) a o objemu 135 litrů. Další součásti aparatury jsou: vysokofrekvenční elektroda se stíněním, dvoustupňová vakuová vývěva, 3 průtokoměry firmy MKS a přídatná měřicí a regulační zařízení.



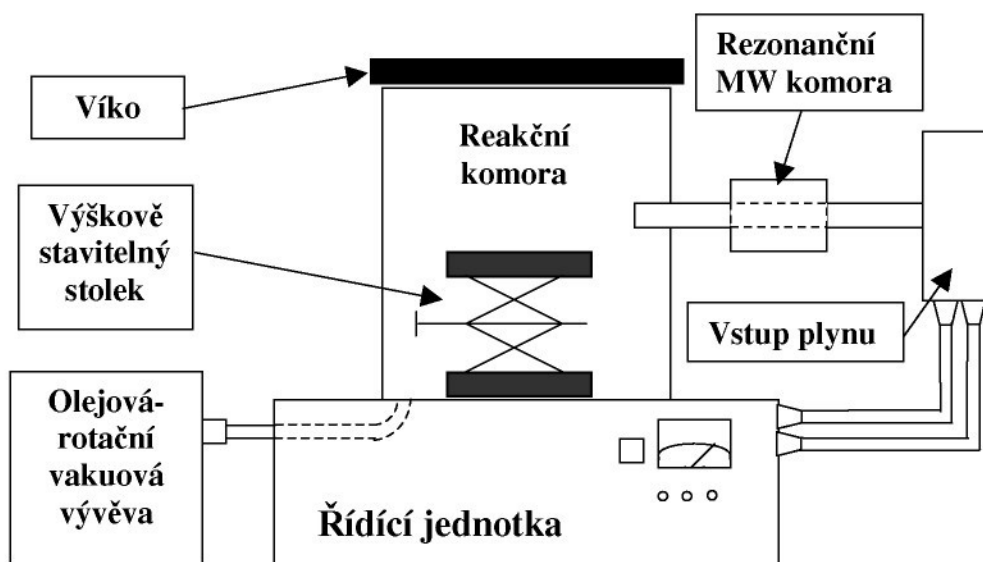
Obr. 29. Schéma nízkotlaké RF aparatury

Čerpací zařízení je tvořeno dvoustupňovou vakuovou vývěvou typu P-40 od firmy Edwards. První stupeň zajišťuje rotační olejová vývěva a druhý suchá Rootsova vývěva. Mezi vývěvami a depoziční komorou je umístěn motýlkový ventil (VAT Ltd.) sloužící k nastavování tlaku v recipientu pomocí regulace sací rychlosti. Tlak je měřen vakuometrem typu Pirani. Vysokofrekvenční elektroda je napájena z RF generátoru vysokého napětí (ENI ACG-3B) s frekvencí 13,56 MHz a rozsahem výkonu 10 - 300 W. Přenos RF napětí je zajištěn vyrovnávací impedanční jednotkou (MFJ-949). Průtok plynu je řízen kontrolní jednotkou MKS umožňující průtok plynu od 0 - 100 sccm (sccm = standardních atmosférických cm^3 / min). Substrát byl umístěn na výškově nastavitelném stolku z nerezové oceli umožňujícím horizontální posuv v rozmezí 0 mm - 261 mm (měřeno od nejspodnější

hrany vysokofrekvenční elektrody). Zavzdušnění aparatury se provádí elektromagnetickým napouštěcím ventilem.

4.2.1.2 Nízkotlaká MW aparatura

Pro experimenty byla použita počítačem řízená komerční aparatura Plasonic Mal, viz obr. 30. Aparatura se skládá z reakční komory, mikrovlnné rezonanční komory (skrží kterou prochází keramická trubička pro přívod plynů), olejové rotační vakuové pumpy, přívodové a regulační jednotky plynů a řídicí jednotky.



Obr. 30. Schéma nízkotlaké MW aparatury

Reakční komora je válcového tvaru z hliníkové slitiny o průměru 300 mm a délky 300 mm. Komora je přístupná z vrchní strany přes snímatelné víko. Objem nádoby je přibližně 21 litrů. Substrát byl umístěn na výškově stavitelném stolku z nerezové oceli, umožňujícím horizontální posuv v rozmezí 0 mm - 121 mm (měřeno od spodního okraje keramické trubičky = ústí plazmatu). Trubička je přivedena zhruba v polovině výšky nádoby a má vnitřní průměr 20 mm.

Řídící jednotka zařízení je plně programovatelná a koriguje: rychlost průtoku plynů, hladinu vakua a velikost dodávaného MW příkonu. Aparatura umožňuje současné napouštění 4 druhů plynů. Průtok napouštěných plynů je řízen průtokoměry firmy MKS. Čerpání komory je zajištěno rotační olejovou vývěvou. Mikrovlnná rezonanční komora je naladěna na frekvenci 2,45 GHz a umožňuje generování plazmového výboje v rozsahu výkonů 120 W až 1 kW.

4.2.2 Testovací zařízení

Pro vyhodnocení modifikovaných vzorků byly použity následující metody.

4.2.2.1 Měření povrchového odporu

Tento test byl proveden na přístroji *Teraohmometer* standardním postupem dle normy [189]. Měření bylo provedeno ve firmě Inotex a.s. Dvůr Králové nad Labem. Tento test nám nepřímo vypovídá, měřením změny povrchového odporu, o snížení či zvýšení hydrofility v textilií (podrobněji v kapitole 2.3.2 *Souvislost smáčivosti a elektrostatických vlastností*).

Podstatou zkoušky povrchového odporu je umístění elektrod na protilehlé povrchy zkoušeného materiálu za standardně daných podmínek: 65 % relativní vlhkosti a 20 °C. Na elektrody je poté připojen zdroj stejnosměrného napětí a zjišťován odpor při průchodu proudu zkoušeným materiálem.

4.2.2.2 Rastrovací Elektronová Mikroskopie (SEM – Scanning Elektron Microscopy)

Metoda slouží k pozorování topografických nebo-li povrchových změn kovových i nekovových substrátů. V případě nekovových substrátů je nutné povrch nejdříve pokovit (např. zlatem). Metoda je založena na zpětném rozptylu primárně odražených elektronů a na emisi sekundárních elektronů (z hloubky max. 10 nm). Ty vznikají po dopadu svazku primárních elektronů na povrch vyšetřovaného vzorku. V blízké vzdálenosti od povrchu vzorku je umístěn detektor elektronů, z něhož je přenášen zachycený signál po úpravě na monitor. Obraz vzniká postupně a je dokončen po proběhnutí primárního svazku celou plochou substrátu [190].

Měření bylo provedeno na Katedře materiálu, Fakulty textilní, Technické univerzity v Liberci. Použité zařízení bylo typu VEGA TS 5130 TESCAN Brno. Vzorky byly před SEM analýzou naprášeny zlatem. Pro depozici byl použit tlak 10 Pa a doba 120 s pro výslednou tloušťku vrstvy 30 nm. Samotná SEM analýza probíhala při tlaku 10^{-1} až 1 Pa dle porosity vzorku a výkonnosti pumpy.

4.2.2.3 Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA) – Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

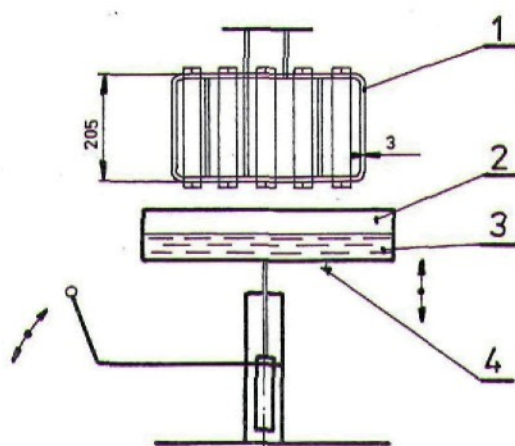
Principem měření je vyvolání emise fotoelektronů z vnitřních elektronových hladin atomů vlivem monochromatického rentgenového záření. Detekce emisních fotoelektronů probíhá záznamem jejich kinetické energie v podobě energetického spektra. Poloha, tvar a maxima peaků ve spektru udávají přímo druh chemické vazby. Tato metoda umožňuje detekci prvků v

chemických sloučeninách, sledování chemických změn v tenkých povrchových vrstvách látek (kovy ≈ 2 nm, organické polymery ≈ 10 nm) a výzkum organických látek a polymerů se složitou molekulární strukturou [190].

Měření probíhalo na pracovišti Akademie věd České republiky v Praze, Heyerovského Institutu fyzikální chemie a výsledky byly získány na zařízení ESCA 3 Mk II od firmy VG Scientific.

4.2.2.4 Stanovení změny hydrofility

Pro stanovení změny hydrofility byl použit již dříve popsáný Spot test a normovaná obdoba Strip testu - Stanovení savosti vůči vodě. Principem stanovení savosti je ponoření proužků látky napnutých na rámečku do nádoby s detekční kapalinou (destilovaná voda s barevným pigmentem). Proužky jsou namáčeny po dobu 120 sekund. Po vytažení rámečku z nádoby je změřena sací výška. Tato výška je porovnávána s výškou nemodifikovaného vzorku. Více norma [191].



Obr. 31. Schéma testu savosti [192]

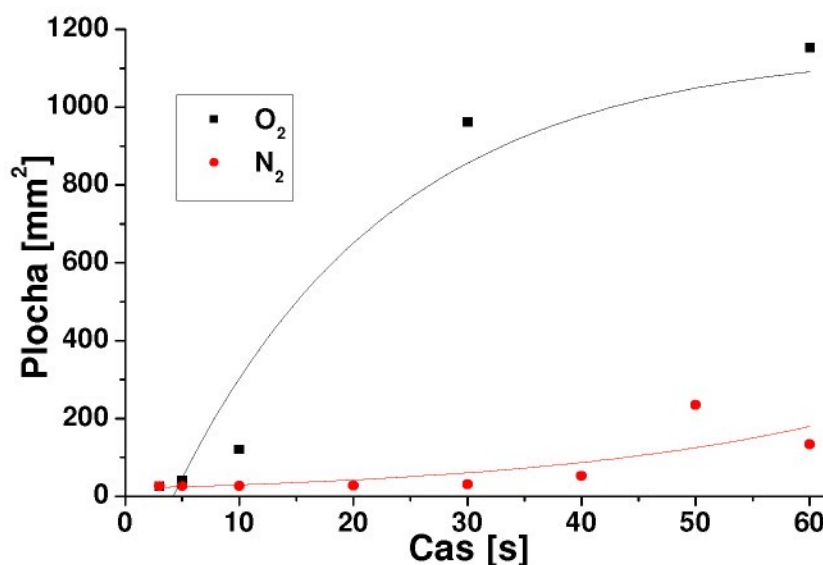
4.2.3 Experimenty a diskuze výsledků

4.2.3.1 Modifikace PES MW plazmou

V MW plazmě byl sledován vliv doby modifikace, výkonu, vzdálenosti a poměru plynů na změnu hydrofility PES tkaniny. Tkanina byla modifikovaná v čase **5 - 60 s**; výkonu **120 - 800 W**; procesním tlaku **64 Pa** a celkovém průtoku plynu **100 sccm**. Použité procesní plyny byly: **N₂**, **O₂**, směs **N₂ + O₂** a **vzduch**. Poměr směsi plynů **N₂ + O₂** byl měněn v rozsahu:

100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 a 0:100 sccm. Substráty byly umístěny na stolku ve vzdálenosti od ústí keramické trubice **0 - 121 mm**.

První experimenty byly provedeny za použití samotného N_2 a samotného O_2 . Výsledky experimentu časové řady ($l = 121$ mm; $Q = 100$ sccm; $P = 120$ W) jsou uvedeny v obr. 32.

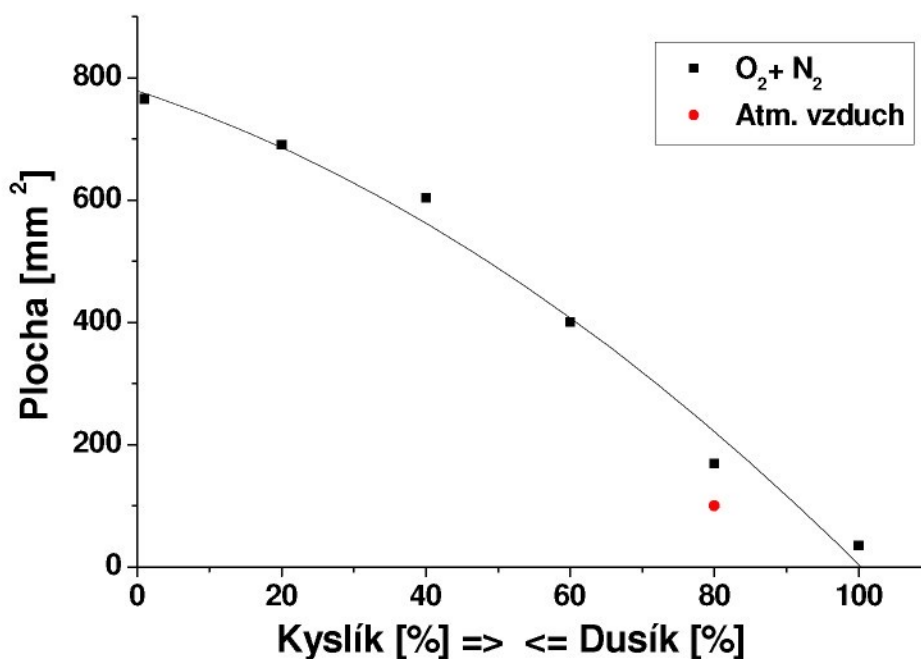


Obr. 32. Příklad naměřené závislosti - časová řada ($\tau = 3 - 60$ s; $l = 121$ mm; $P = 120$ W)

Při použití kyslíkové a dusíkové plazmy byl pozorován veliký rozdíl v modifikační efektivitě. Kyslík vykazuje mnohem větší modifikační vliv než dusík. V čase 60 s je účinek kyslíku pětikrát intenzivnější než účinek dusíku. U dalších procesních řad (výkonová a vzdálenostní) byl tento trend velkého rozdílu ve výsledné účinnosti potvrzen.

U vzdálenostní řady, jak bylo předpokládáno, byl zjištěn vzrůst modifikační efektivity v průběhu přibližování se substrátu k ústí keramické MW trubice. Tento jev je způsoben měnícím se počtem aktivních plazmatických částic. Koncentrace těchto částic postupně roste spolu se zkracující se vzdáleností od ústí keramické trubice. Částice u vstupu plazmatu do nádoby nestačí inter-reagovat s okolím nebo mezi sebou a reagují tedy zejména s povrchem substrátu. Pro vzdálenostní řadu se opět potvrdila odlišná modifikační efektivita kyslíku oproti dusíku, a to i přes dvanásťnásobně delší dobu působení dusíkového výboje na substrát oproti kyslíkovému výboji. Naměřený rozdíl byl nejen v tvaru průběhu závislostí (dusík - lineární; kyslík - exponenciální), ale i ve velikosti zaznamenané plochy rozpíjející se skvrny (pro vzdálenost substrátu 2 mm od ústí plazmatu: kyslík – 387 mm²; dusík – 38 mm²).

Na základě provedení předchozích procesních řad bylo zjištěno, že modifikační účinnost závisí na druhu použitého plynu. Proto byla provedena série experimentů, za použití různých poměrů dusíku ke kyslíku, které měly odhalit rychlost těchto změn, viz. obr. 33.

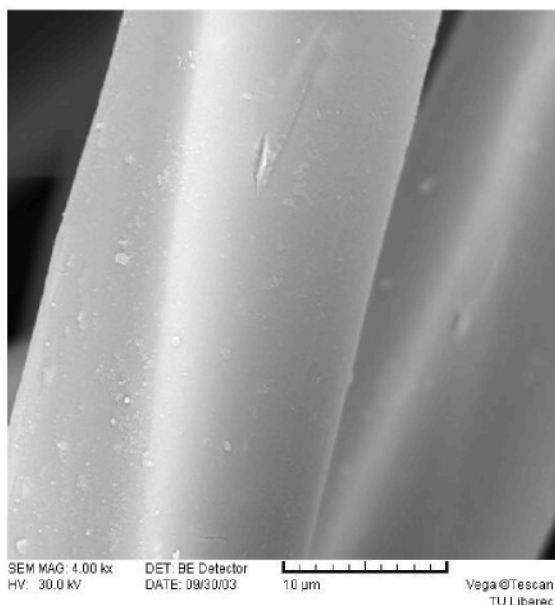


Obr. 33. Poměrová řada ($l = 121 \text{ mm}$; $P = 120 \text{ W}$; $t = 30 \text{ s}$)

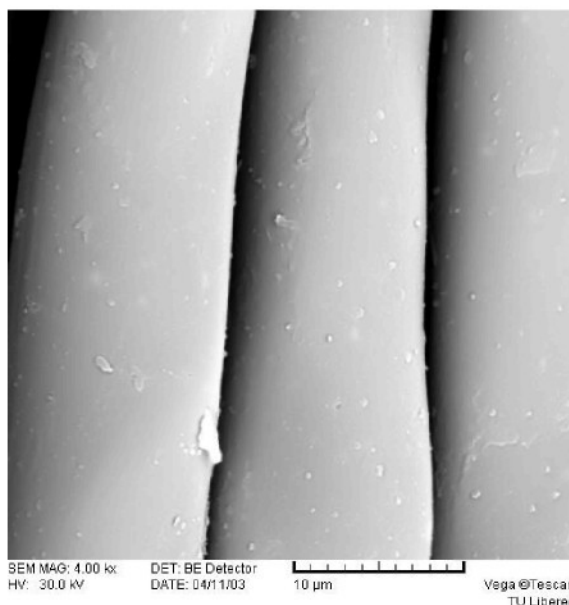
Z obr. 33. lze vyčíst, že naměřená hydrofilita prudce klesá s rostoucím procentem dusíku ve směsi. Při použití čistého kyslíku je tato hydrofilita zhruba desetkrát větší než je tomu u čistého dusíku.

Experiment byl dále proveden při použití atmosférického vzduchu jako pracovního plynu. Účinky vzduchu byly porovnány s účinky směsi dusík – kyslík. Modifikace vzduchem byla do obr. 33. zařazena na místo, které odpovídá poměru dusík:kyslík (80:20). Hydrofilita, kterou vykazuje modifikace vzduchem, je nižší než ta, které bylo dosaženo u čisté směsi. Možnou příčinou by mohly být příměsi nečistot (ve formě pevných i plyných částic), které jsou přítomny v atmosférickém vzduchu. Pro ověření tohoto tvrzení je nutno provést dodatečné experimenty.

Po provedení modifikace PES tkaniny byla též vyhodnocena změna topografie povrchu metodou SEM. Povrch PES tkaniny před plazmovou modifikací (obr. 34.) a po provedené plazmové modifikaci je znázorněn na následujícím obr. 35.



Obr.34. Nemodifikovaná PES tkanina



Obr. 35. Modifikovaná PES tkanina
(O_2 , $\tau = 60$ s, $P = 120$ W, $l = 121$ m)

Z porovnání obr. 34. a obr. 35. nejsou na povrchu modifikovaných vláken patrné významné změny struktury. Zvýšení smáčivosti je tedy způsobeno vznikem polárních vazeb na povrchu vláken. Mění se chemická stránka povrchu a ne topografie povrchu.

4.2.3.2 Srovnání RF a MW výboje

S cílem porovnání modifikační efektivity RF a MW výboje byly provedeny následující výzkumy.

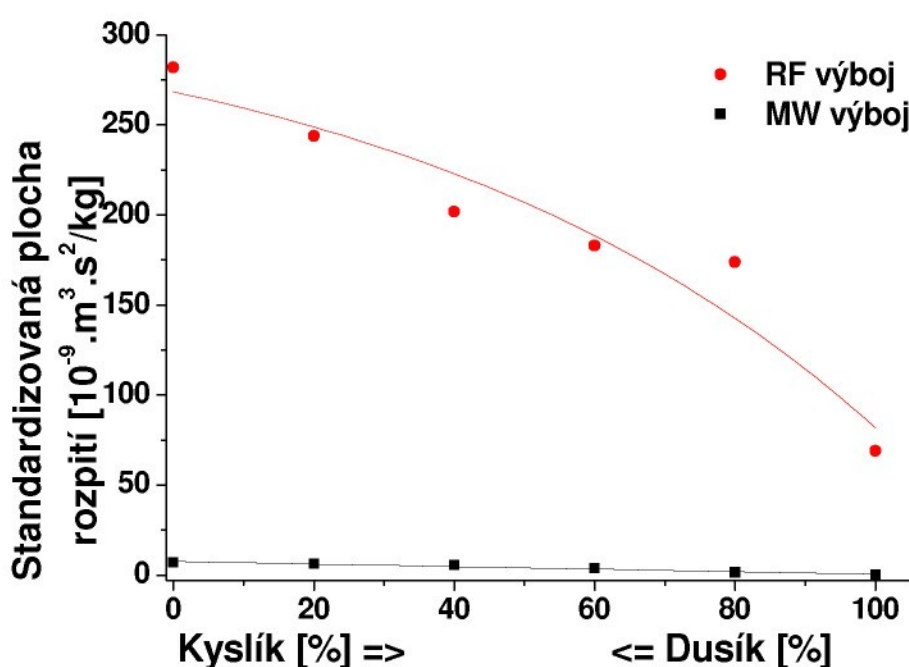
Na základě předchozích experimentů byly zvoleny tyto procesní parametry: vzdálenost substrátu od RF elektrody a ústí MW keramické trubice **121 mm**, procesní tlak **64 Pa**, průtok plynu **100 sccm**. Složení směsi plynu bylo měněno ve stejném poměru jako v předchozím experimentu (4.2.3.1 *Modifikace PES MW plazmou*). Pro modifikaci PES tkaniny MW výbojem byl použit nejnižší možný výkon **120 W** a doba modifikace **30 s**. U RF výboje byl však za těchto hodnot procesních parametrů (výkonu a času) povrch PES textilie hydrofilními skupinami již plně satureován. Na povrchu nebylo možno rozeznat rozdíl v modifikované ploše. Z tohoto důvodu byl použit nižší výkon RF generátoru - **50 W** a čas modifikace **10 s**.

Za účelem sjednocení zmíněných odlišných procesních charakteristik výbojů byl zaveden výpočet tzv. „Standardizované plochy rozpití“. „Standardizovaná plocha rozpití“ A_s [$m^3 \cdot s^2 / kg$] je určena podílem skutečné naměřené plochy rozpíjející se skvrny v čase 60 s A [m^2] ku specifickému výkonu V_s [$W / m^3 = kg / s^3 \cdot m$] a doby modifikace τ [s].

$$A_s = \frac{A}{V_s \cdot \tau} \quad (8)$$

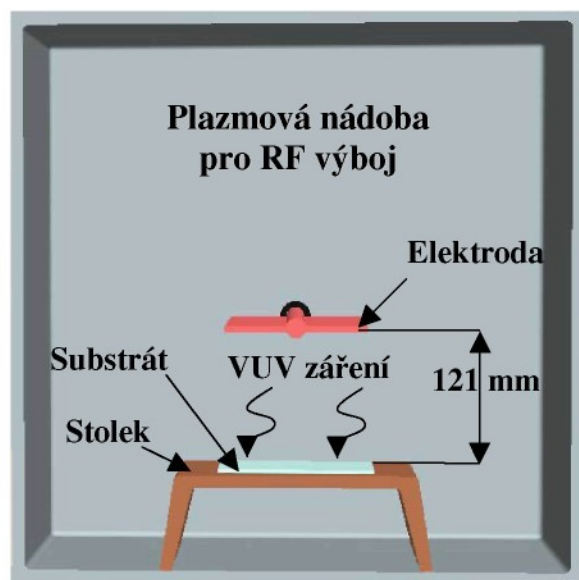
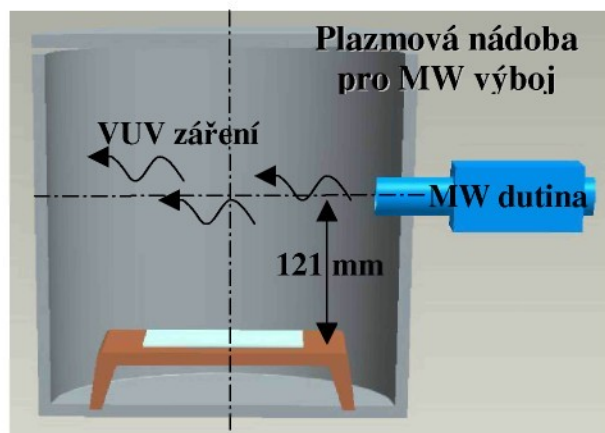
V_s specifický výkon je dán poměrem dodaného výkonu P [W] (RF a MW generátoru) ku V objemu plazmového regionu aparatury [m^3]. U MW aparatury je hodnotou V celý objem nízkotlaké nádoby a u RF aparatury se jedná o objem nádoby vyskytující se pod zdrojovou elektrodou.

$$V_s = \frac{P}{V} \quad (9)$$



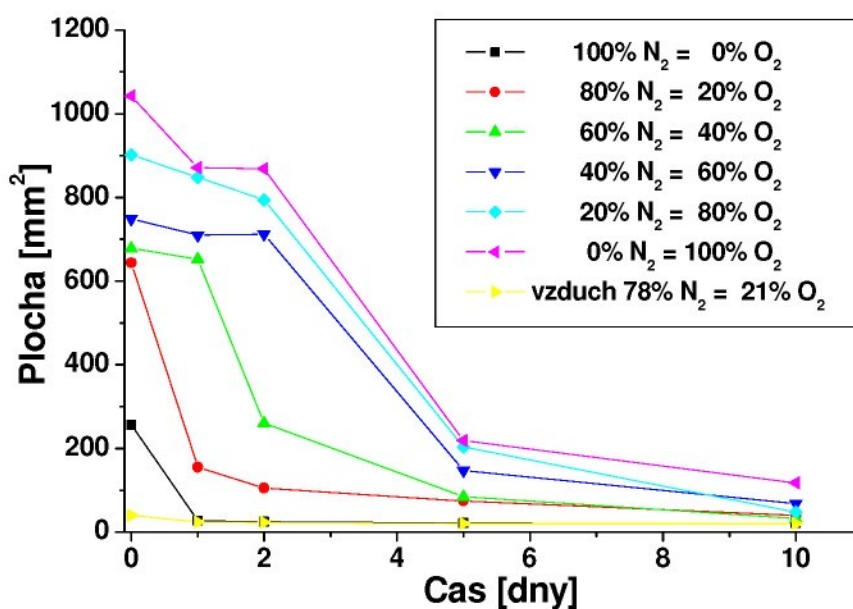
Obr. 36. Porovnání efektivity výbojů

Obr. 36. vypovídá o vyšší modifikační účinnosti RF výboje oproti MW výboji. Tyto výrazně rozdílné výsledky jsou pravděpodobně způsobeny odlišným způsobem energetického přenosu. Ten je dán umístěním vzorku v plazmových nádobách. V RF aparatuře byl vzorek umístěn na stolku pod napájenou elektrodou, a tím byl tedy přímo vystaven vlivu vakuového ultrafialového záření (obr. 37.). V MW aparatuře byl substrát umístěn mimo ústí vtoku plazmatu do nádoby a toto uspořádání eliminovalo vliv tohoto záření. Z čehož usuzujeme, že vakuové ultrafialové záření má podstatný vliv na intenzitu modifikace. Potvrzení této závěrečné hypotézy můžeme nalézt i v odborné literatuře, jak bylo diskutováno v kapitole 2.4.4 Vliv vakuového ultrafialového záření.



Obr. 37. Expozice substrátu VUV záření v jednotlivých výbojích

V průmyslové praxi je požadována alespoň taková minimální trvanlivost modifikačního efektu, která by stačila pro následné procesní operace, např. barvení. Stabilita povrchových úprav je proto jedním z nejčastěji studovaných parametrů. V textilním průmyslu je celkové zušlechťování textilií zpravidla prováděno v rámci jednotek následujících dnů. Z toho důvodu bylo provedeno měření stárnutí navozeného modifikačního efektu i pro tuto práci. Následující obr. 38. zaznamenává naměřenou hodnotu stárnutí u RF výboje pro různé poměrové složení kyslík - dusík.



Obr. 38. Stárnutí efektu modifikace (RF výboj)

Modifikační proces ovlivnil povrch substrátu, čímž zvýšil jeho hydrofilitu. To je patrné z hodnot, které byly naměřeny ihned po modifikaci (0 den). Během uskladnění byl povrch substrátu vystaven laboratorním podmínkám za atmosférického tlaku. Při kontaktu atmosférického vzduchu s povrchem substrátu dochází k postupné přeměně hydrofilního povrchu zpět na hydrofobní (1 -10 den). Povrchová energie pak začíná opět klesat skoro až k počátečním hodnotám. Jednou z možných příčin je tzv. reorientace (viz kap. 2.4.3 *Změna povrchových podmínek s ohledem na čas - stárnutí*) zmodifikovaných řetězců molekul v povrchu [40]. Rychlost těchto změn je také závislá na různých parametrech okolí např.: teplotě, obsahu vodní páry ve vzduchu, nečistotách a mnoho dalších [42,43]. Proto během prvních čtyřech dnů dochází k silnějšímu poklesu modifikačního účinku. Tento pokles je nejintenzivnější u čistého dusíku. Časová stálost modifikace roste společně se stoupajícím procentem kyslíku ve směsi. Samotný kyslík si drží minimální modifikační účinek po dobu 10 dnů. Pro atmosférický vzduch (žlutá křivka obr.38.) můžeme konstatovat, že při nastavení těchto procesních parametrů nízkotlaké modifikace je použití atmosférického vzduchu nevhodné. Jeho účinky se vrací na původní hodnotu v rámci desítek hodin.

4.2.3.3 Penetrace kyslíkové plazmy

Jednou z možností, jak zefektivnit proces plazmové modifikace při nízkém tlaku, je využití vícevrstvého uspořádání tkanin. Hloubka penetrace plazmových částic závisí na mnoha studovaných parametrech, např.: uspořádanosti struktury textilie, počtu zkoumaných vrstev a také použitých procesních parametrech výboje. Následující výzkum proto sleduje, jak jednotlivé procesní parametry (tlak, čas modifikace a iontový bombard) ovlivňují penetraci plazmových částic materiálem.

a) Vliv procesního tlaku na penetraci aktivních částic

V nízkotlakých výbojích znamená změna procesního tlaku zároveň změnu střední volné dráhy částic. Tím se buď sníží (během snižování procesního tlaku) nebo zvýší počet vzájemných srážek (u vzrůstajícího procesního tlaku). Tato skutečnost musí být vzata do úvahy spolu s geometrickou strukturou textilií (velikost osnovy textilie, velikost pórů v přízi). Pokud bude procesní tlak příliš vysoký, bude střední volná dráha částic v plynu menší než je typická vzdálenost v textilním materiálu. Nejvíce kolizí se poté uskuteční srážkami částic mezi sebou anebo pouze povrchem textilie. Těmito kolizemi se zároveň snižuje doba aktivního stavu vytvořených radikálů. Avšak radikály nestačí obsáhnout všechna reaktivní místa v celém objemu textilie. Na druhou stranu mají jistou nevýhodu i velmi nízké tlaky,

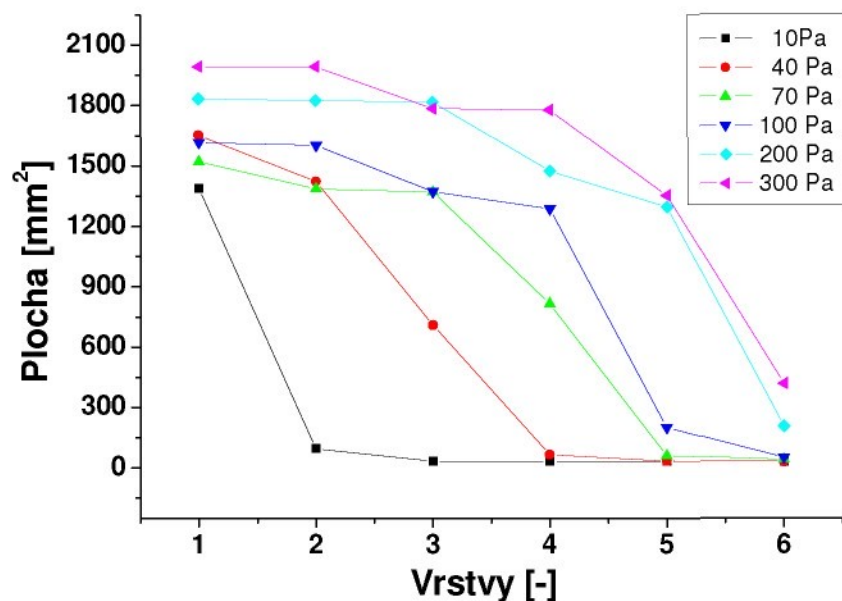
které zaručují jen velmi slabou radikálovou koncentraci na jednotku objemu, viz více kapitola 2.5 *Problematika penetrace*. Nalezení optimálního tlaku pro penetraci plazmových radikálů je tedy jednou z velmi důležitých procesních charakteristik, které mají vliv na efektivitu modifikace. Penetrace radikálů je v této práci vyjádřena změnou hydrofility.

Pro tyto účely byla použita PES textile o šesti kusech (vrstvách) v jednom modifikovaném substrátu. Substrát byl uložen na již zmíněném elektricky izolovaném stolek. Stolek byl nastaven do vzdálenosti **20 mm** od zdrojové elektrody. Vzdálenost stolku od RF zdrojové elektrody byla navolena tak, aby se substrát vyskytoval v oblasti s co největší hustotou plazmy. Tkaniny byly před každou modifikací zatíženy hliníkovou deskou s kruhovým otvorem o velikosti průměru 80 mm. Překrytí bylo provedeno z důvodu zatížení textilních látek, a tím zabránění penetrace radikálu do svazku textilií mimo kruhový otvor, viz následující obr. 39. Aparatura umožňovala tvorbu výboje v rozmezí **10 - 300 Pa**. Doba modifikace byla zvolena na základě předchozích experimentů **60 s**, průtok kyslíku **100 sccm** a výkon reaktoru **150 W**. Pro zjištění změny hydrofility byl použit *Spot Test*. Topografické změny byly sledovány metodou *SEM* a chemické změny v metodou *ESCA*.



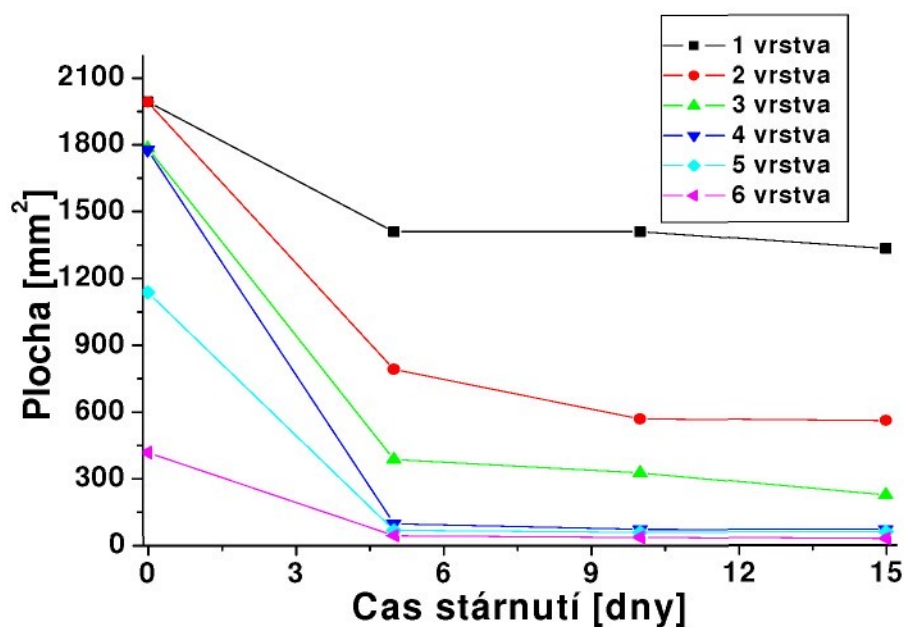
Obr. 39. Schéma uložení na izolovaném stolku

V následujícím obr. 40. je znázorněn vliv tlaku na změnu hydrofility.



Obr. 40. Závislost plochy rozptí na jednotlivých vrstvách substrátu pro různé hodnoty procesního tlaku (uložení na výškově regulovatelném stole)

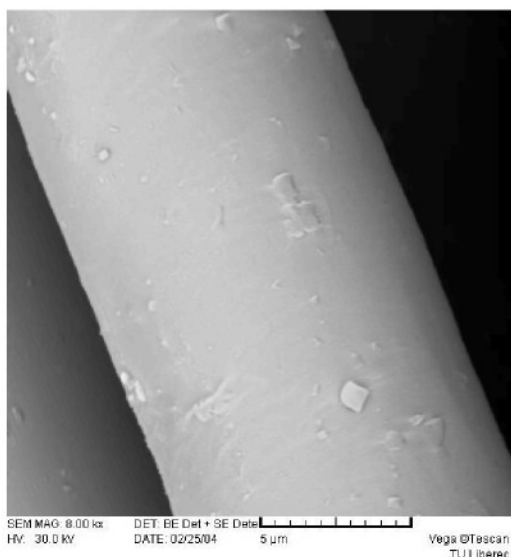
Ve sledovaném rozsahu procesního tlaku můžeme pozorovat pronikání hydrofilního efektu spolu se stoupajícím tlakem. Už jen slabé zvýšení procesního tlaku zapříčiňuje zvýšení penetrace částic o dvě vrstvy. Od hodnoty 200 Pa je průnik završen změnou hydrofility i u poslední vrstvy.



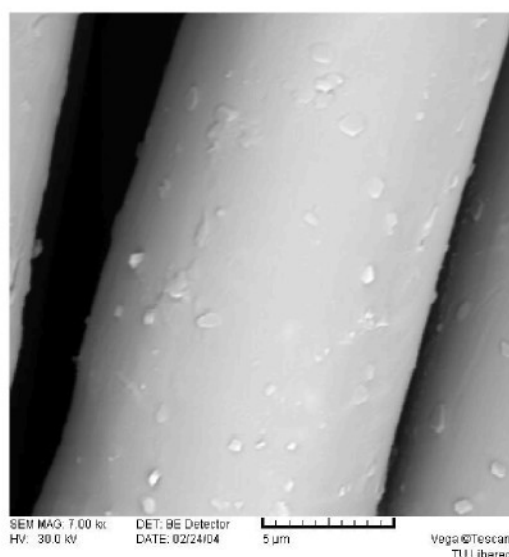
Obr. 41. Stárnutí modifikačního efektu – 300Pa
(izolovaný stůl vzdálenost 20mm)

Na předchozím obr. 41. je zobrazena změna hydrofility PES substrátu v závislosti na čase uskladnění. Maximum měření stárnoucího účinku bylo zvoleno na dobu 15 dnů, jelikož pro substráty modifikované za nižších tlaků byl již modifikační účinek po této časové periodě srovnatelný s nemodifikovaným substrátem. Nejrychlejší změna v modifikovaném povrchu nastává během prvních pěti dnů a následný pokles je již pozvolný.

Nejsilněji hydrofilně ovlivněné vzorky byly podrobeny SEM analýze, viz obr. 43. Na PES substrátu nejsou opět pozorovatelné nijak výrazné změny v topografii povrchu. Zvýšení smáčivosti je tedy způsobováno změnou chemických vazeb na povrchu vláken, a proto byla následně provedena chemická analýza povrchu ESCA. Informace o změně poměru jednotlivých elementárních prvků, tabulka 3 byla získána z chemické analýzy plochy peaků spekter.



Obr. 42. Nemodifikovaný PES



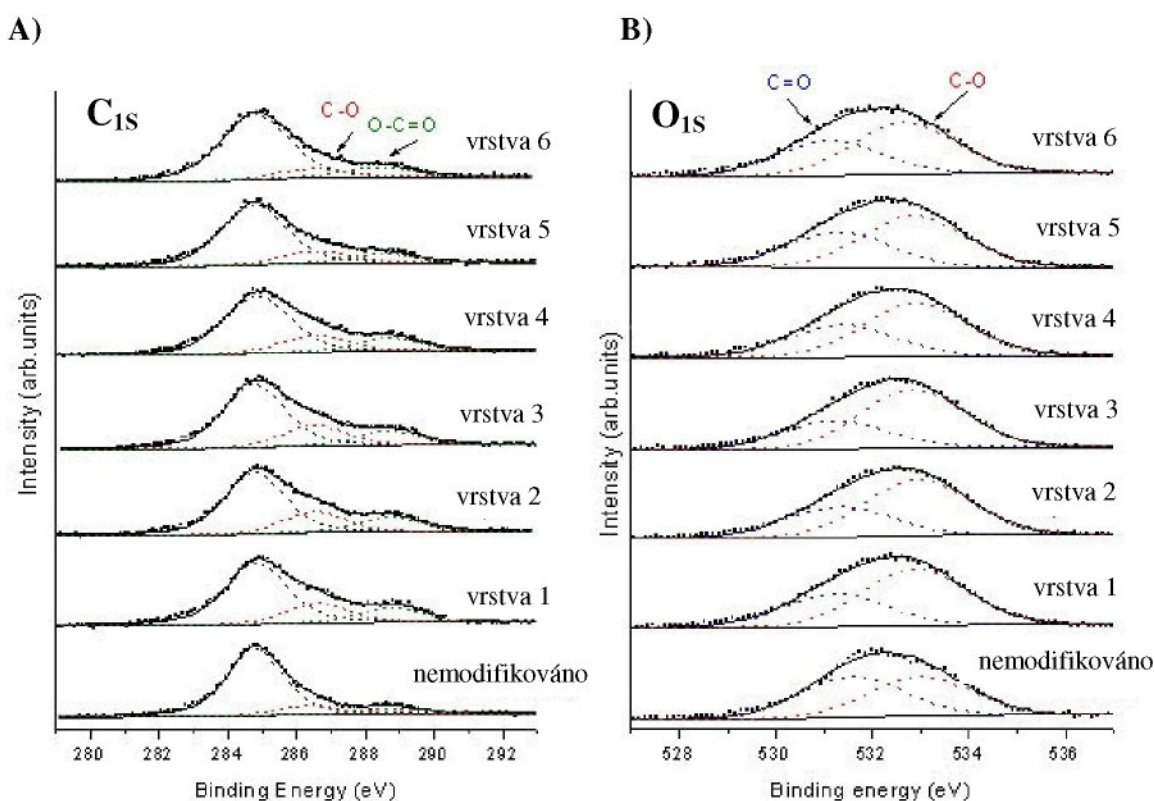
Obr. 43. Modifikovaný PES, první vrstva
($p = 300\text{Pa}$, $\tau = 60\text{s}$, $P = 150\text{W}$, $Q = 100\text{ sccm}$)

Tabulka 3 Výsledky měření chemického obsahu $\text{C}_{1\text{s}}$ a $\text{O}_{1\text{s}}$ obsaženého v povrchu PES před a po modifikaci (O_2 ; $P = 150\text{W}$; $p = 300\text{ Pa}$; $Q = 100\text{ sccm}$; $l = 20\text{ mm}$, $\tau = 60\text{ s}$)

Vzorek	$\text{C}_{1\text{s}}$			$\text{O}_{1\text{s}}$	
	C-C, C-H	C-O	O-C=O	C=O	C-O
nemodifikovaný PES	0.82	0.11	0.08	0.14	0.13
vrstva 1	0.64	0.21	0.15	0.17	0.30
vrstva 2	0.63	0.22	0.15	0.16	0.30
vrstva 3	0.64	0.21	0.15	0.14	0.29
vrstva 4	0.66	0.19	0.15	0.17	0.28
vrstva 5	0.74	0.15	0.11	0.16	0.23
vrstva 6	0.78	0.11	0.11	0.15	0.22

Data z tabulky 3 nám znázorňují zvýšení poměru C-O vazeb modifikovaných vrstev oproti nemodifikovanému substrátu. To lze přisuzovat substituci hydroxylových skupin za vodík přítomný na benzenových jádrech (kapitola 2.4.6 *Modifikace Polyesterů*), viz také následující obr. 44.

V nemodifikovaném vzorku můžeme nalézt tři typy vazeb uhlíku: C-H a C-C (alifatické a aromatické) s vazebnou energií 284,8 eV, C-O (metylenový uhlík) $286,5 \pm 0,1$ eV s jednoduchou vazbou ke kyslíku a O-C=O (esterový uhlík) $287,7 \pm 0,1$ eV. Dále byly nalezeny dva druhy vazeb kyslíku C=O (531,3 $\pm$ 0,1 eV) a C-O (532,8 $\pm$ 0,1 eV).



Obr. 44. Srovnání peaků: uhlíku C_{1s} (případ A) a kyslíku O_{1s} (případ B) pro jednotlivé PES vrstvy

(O₂; P = 150 W; p = 300 Pa; Q = 100 sccm; l = 20 mm, τ = 60 s)

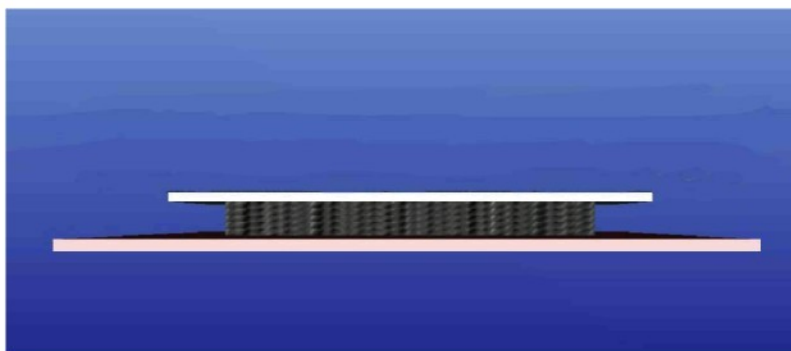
Našimi experimenty bylo prokázáno, že s rostoucím procesním tlakem se také zvyšuje penetrace radikálů. Během našich pokusů nebylo ovšem dosaženo srovnatelné hydrofility pro všechny vrstvy v modifikovaném substrátu. V předchozí části práce (kapitola 2.5 *Problematika penetrace*) bylo ovšem diskutováno, že optimum pro penetraci plazmatických částic je mezi 10^2 - 10^4 Pa. Za tohoto předpokladu můžeme očekávat, že při dalším navyšování procesního tlaku dosáhneme i navýšení penetrační schopnosti radikálů do textilie.

b) Vliv iontového bombardu

V RF kapacitně vázaném výboji má na průběh modifikace značný vliv způsob uložení modifikovaného substrátu. Pokud je substrát uložen do plazmového výboje na elektricky izolovaný stolek, začnou na substrát jako první dopadat elektrony. Tento efekt je způsoben odlišnou rychlostí elektronů a iontů (rozdílná hmotnost, teplota a pohyblivost částic). Substrát se po dopadu elektronů začíná vzhledem k plazmě záporně nabíjet, čímž následně dochází k odpuzování elektronů a přitahování kladných iontů. Proces pokračuje do doby, kdy nastane rovnováha mezi těmito dvěma ději.

Při uložení substrátu přímo na zdrojovou elektrodu přistupuje ke zmíněným mechanismům i dodatečný iontový bombard částic. (Bombard je způsoben záporným předpětím, viz kap. 2.4.1.2 *RF - radiofrekvenční výboj - Kapacitně vázaný výboj.*) Při tomto uspořádání lze předpokládat rychlejší a hlubší průnik radikálů. Na základě tohoto předpokladu byly provedeny experimenty, které navazují na předchozí.

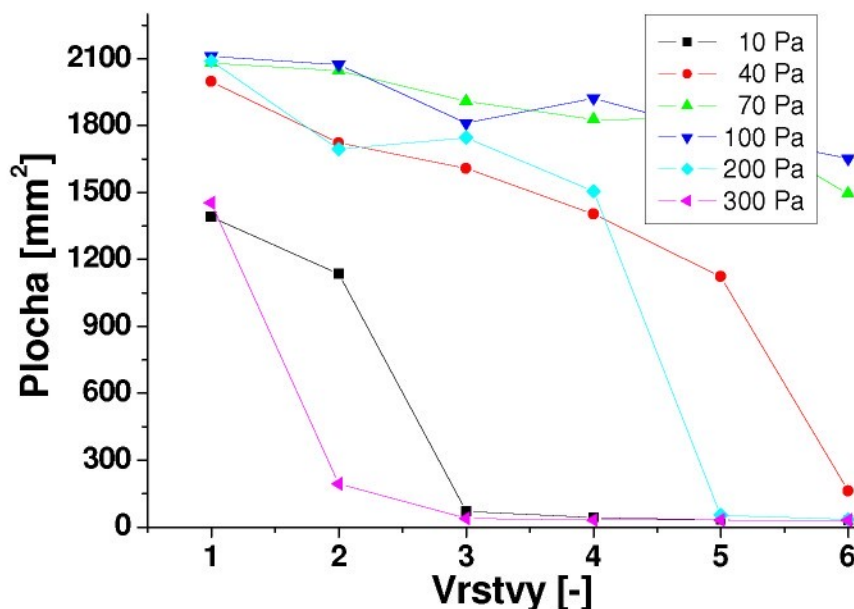
Při prvních experimentech byl soubor šesti kusů PES textilie položen na elektricky izolovaný stolek ve vzdálenosti 20 mm (předchozí případ), viz obr. 39. V této druhé části, byl substrát položen přímo na RF kapacitně vázanou zdrojovou elektrodu, viz obr. 45. Zbylé procesní parametry jimiž jsou čas, průtok a druh použitého plynu, rozmezí tlaku a výkon RF výboje zůstaly shodné.



Obr. 45. Schéma uložení na zdrojové elektrodě

Z následujícího obr. 46. je patrné, že se intenzita penetrace aktivních částic skrze vrstvy textilie zvyšuje spolu s rostoucím procesním tlakem. Nejvyššího modifikačního efektu je dosaženo v rozmezí 70 - 100 Pa, kdy dochází zhruba ke stejnému ovlivnění všech vrstev. Při hodnotách vyšších dochází naopak ke snižování účinnosti. Pro tlak 300 Pa jsou pak výsledky dokonce srovnatelné s výsledky v 10 Pa. Při porovnání těchto výsledků (uložení substrátu přímo na elektrodě) s výsledky předchozího experimentu (uložení ve vzdálenosti 20 mm) je patrný zřetelný rozdíl. Za předešlého typu uspořádání dochází s rostoucím tlakem k

navyšování intenzity penetrace, a to až do 300 Pa (maximální testovaná hodnota). Ovšem ani při této hodnotě tlaku nepronikají aktivní částice dostatečně až do poslední vrstvy. Rozdíl v modifikačním efektu těchto dvou typů uspořádání potvrzuje důležitost vlivu iontového bombardu, jak bylo předpokládáno.



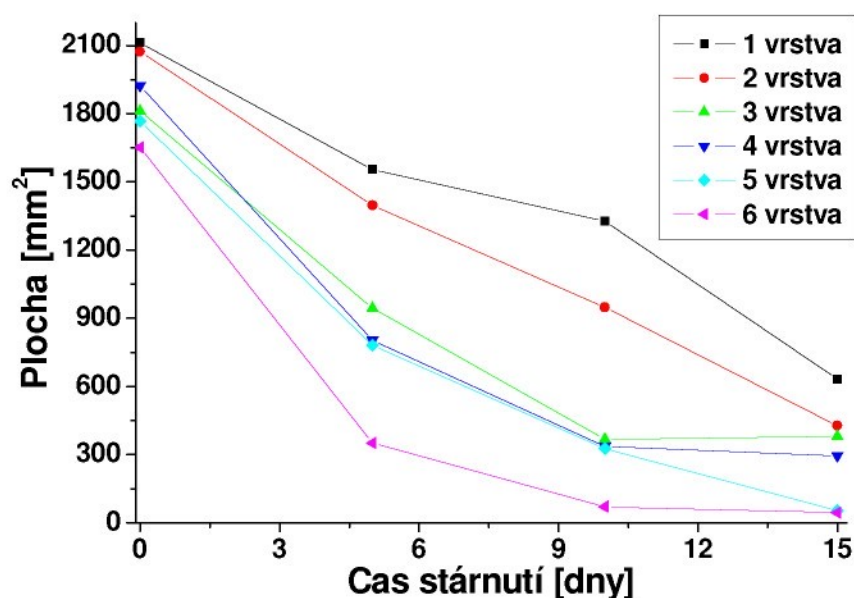
Obr. 46. Závislost plochy rozpití na jednotlivých vrstvách substrátu pro různé hodnoty procesního tlaku (uložení na elektrodě)

Při uložení substrátu ve vzdálenosti 20 mm od zdrojové elektrody byl substrát vystaven pouze difúznímu mechanismu průniku radikálů. Při uložení substrátu přímo na zdrojovou elektrodu je difúzní mechanismus průniku iontů kombinován s iontovým bombardem. Je všeobecně známým faktem, že k urychlení iontů dochází v elektrodové oblasti*. Tato oblast je však se stoupajícím tlakem (při konstantním přiváděném příkonu) zmenšována. Tím také dochází k poklesu urychlování částic (snižování efektu iontového bombardu) v elektrodové oblasti a částice potom dopadají na substrát s menší kinetickou energií. Proto ke zvyšování účinnosti penetrace iontů (radikálů) dochází pouze do určitých hodnot tlaku. Jako optimální rozmezí tlaku, které zajišťuje optimální penetraci radikálů textilním substrátem, bylo

- * "Elektrodová oblast" je charakteristická tzv. "předpětím" (self-biasem). "Předpětí" je záporný DC potenciál, který se vytvoří mezi plazmou a elektrodou se zdrojovým zapojením za podmínek: zdrojová elektroda je propojena s reaktorem přes kondenzátor, velikost elektrod je rozdílná a elektrický proud mezi elektrodou-plazmou-elektrodou je stejný. Ve výsledku to znamená, že na menší elektrodě (zdrojové) se vytváří větší proudová hustota, která vyplývá ve vyšší napětí mezi plazmou a menší elektrodou (tím dochází k urychlování iontů směrem k elektrodě = iontový bombard).

vyhodnoceno rozmezí 70 - 100 Pa. Na základě tohoto experimentu bylo prokázáno, že iontový bombard má mnohem větší vliv na průnik plazmových částic modifikovaným substrátem než difúzní mechanismus.

Ukázka stárnutí modifikačního účinku je zachycena na následujícím obr. 47. Obdobně jako u předchozí modifikace substrátu na elektrodě, dochází k rychlejšímu poklesu modifikačního účinku po prvních 5 dnech. V předchozím případě poté následuje stabilizace hydrofility (nejmarkantnější rozdíl lze pozorovat u první vrstvy ze šesti tkanin). Zde však k této stabilizaci nedochází a naopak následuje plynulý pokles hydrofility. Po 15ti dnech se modifikační účinek přibližuje vlastnostem nemodifikovanému vzorku.



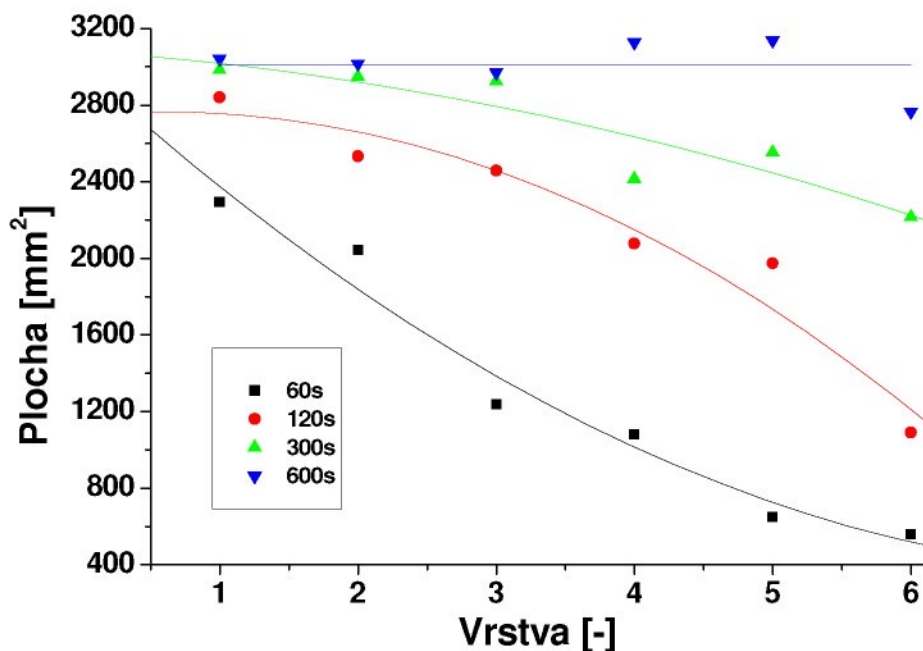
Obr. 47. Stárnutí modifikačního efektu – 100Pa
(uložení substrátu na elektrodě)

c) Vliv doby modifikace

Další důležitou procesní veličinou, která ovlivňuje penetrační schopnosti plazmových částic, je čas. Za účelem zjištění vlivu tohoto parametru na penetraci byly provedeny následující experimenty.

Modifikační parametry zvolené pro tuto studii byly: čas **60 - 600 s**, výkon **150 W**, vzdálenost stolků od elektrody **20 mm**, tlak **10 Pa** a průtoková rychlost kyslíku **50 sccm**.

Výsledky z obr. 48. ukazují značné zvýšení hydrofility PES substrátu modifikovaného za odlišné doby modifikace. Pro 600 s je dosaženo hydrofilizace, která je srovnatelná pro všechny vrstvy v textilním substrátu.

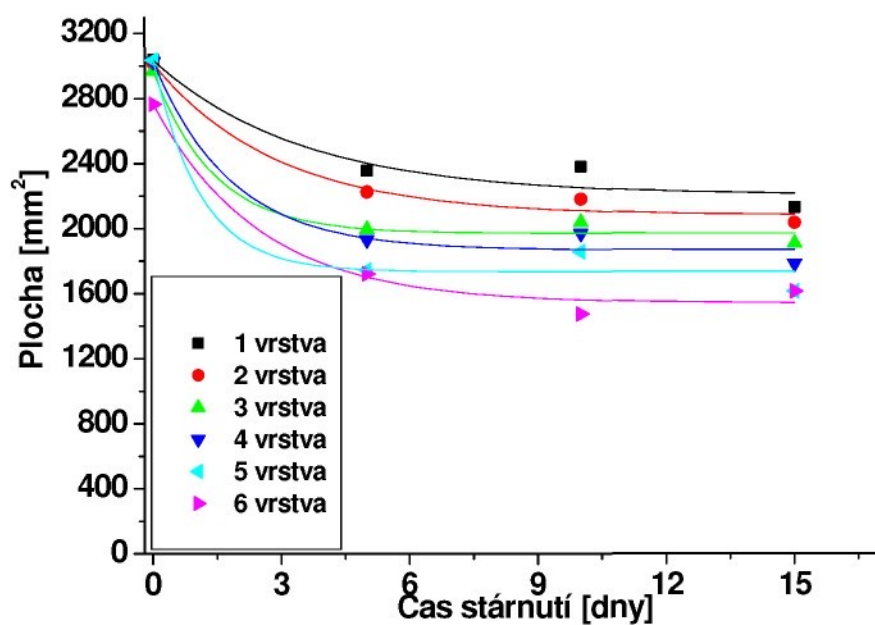


Obr. 48. Závislost plochy rozpítlí na jednotlivých vrstvách substrátu pro různé hodnoty procesního času (uložení na výškově regulovatelném stolku)

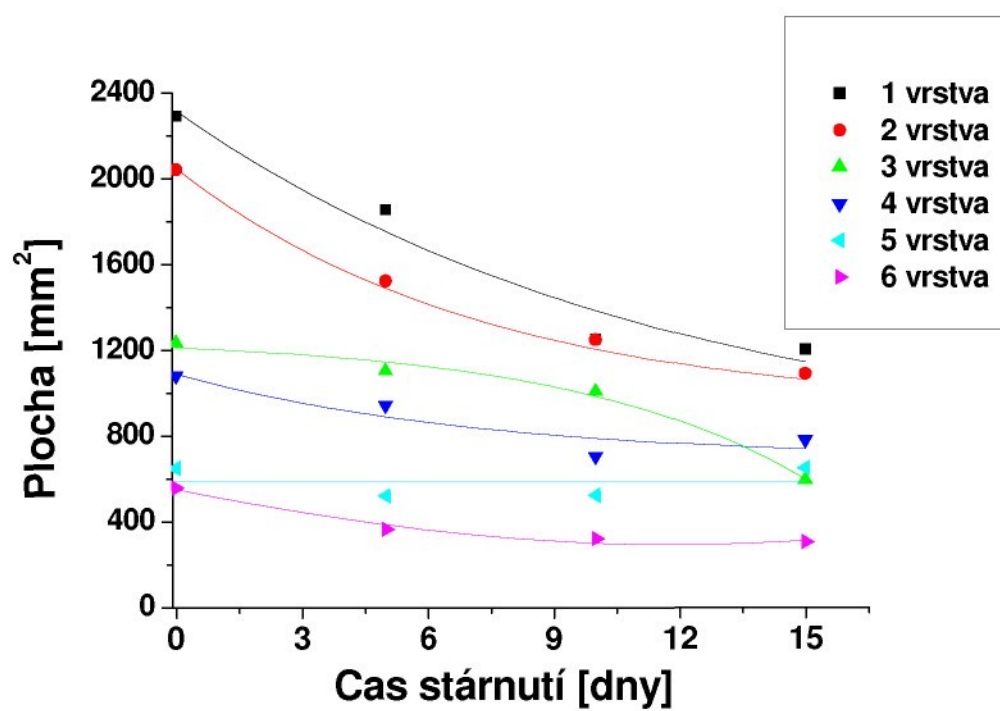
Proces, díky němuž dochází k prostupu hydrofilního účinku všemi vrstvami, je následující. Radikály vytvořené v kyslíkové plazmě narážejí na povrch polyesterové textilie a reagují s ní. Poté co jsou všechna dostupná místa v nejsvrchnější hladině (první vrstvě ve svazku) obsazena vzniklými hydrofilními skupinami, začínají radikály pronikat a hydrofilizovat i hladiny spodnější [94]. Čas modifikace 600 s je tedy dostatečně dlouhý k zajištění celkové hydrofilizace všech povrchových míst ve svazku modifikovaného substrátu.

V následujícím obr. 49. (doba modifikace 600 s) je zaznamenána rozdílná rychlost stárnutí navozeného efektu v jednotlivých vrstvách PES substrátu. V obrázku vidíme rychlý pokles hydrofility v prvních pěti dnech, kde se velikost skvrny rovná zhruba 2/3 původní velikosti (skvrna naměřená ihned po modifikaci). V dalších dnech nastává pokles již mírný.

Další obrázek na následující straně (obr. 50.) zobrazuje substrát modifikovaný v nejkratším čase 60 s. Porovnáním hodnot pro substrát modifikovaný při 600 s a 60 s můžeme říci, že při kratší době působení dochází k rychlejšímu poklesu hydrofility. Pro zajištění trvalejšího plazmového efektu je nutné působit na substrát delší dobu.



Obr. 49. Stárnutí modifikačního efektu (doba modifikace = 600 s, $l = 20$ mm)

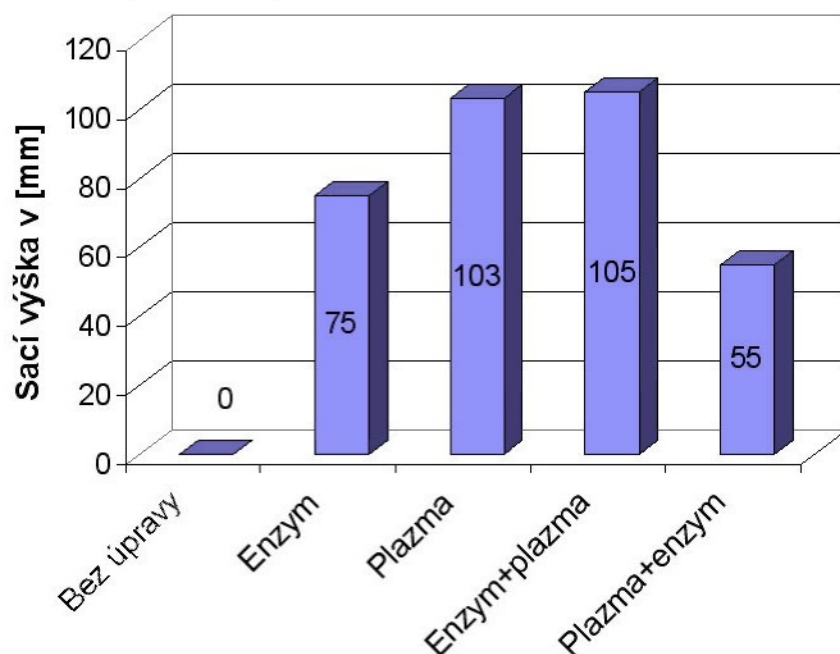


Obr. 50. Stárnutí modifikačního efektu (doba modifikace = 60 s, $l = 20$ mm)

4.2.3.4 Srovnání enzymatické a plazmové modifikace

V současné době je jednou z nejčastěji průmyslově dostupných a využívaných ekologických operací pro úpravu textilií enzymatická úprava. Jako doplňující informace byla tedy porovnána hydrofilizační efektivita enzymatické úpravy s úpravou plazmovou.

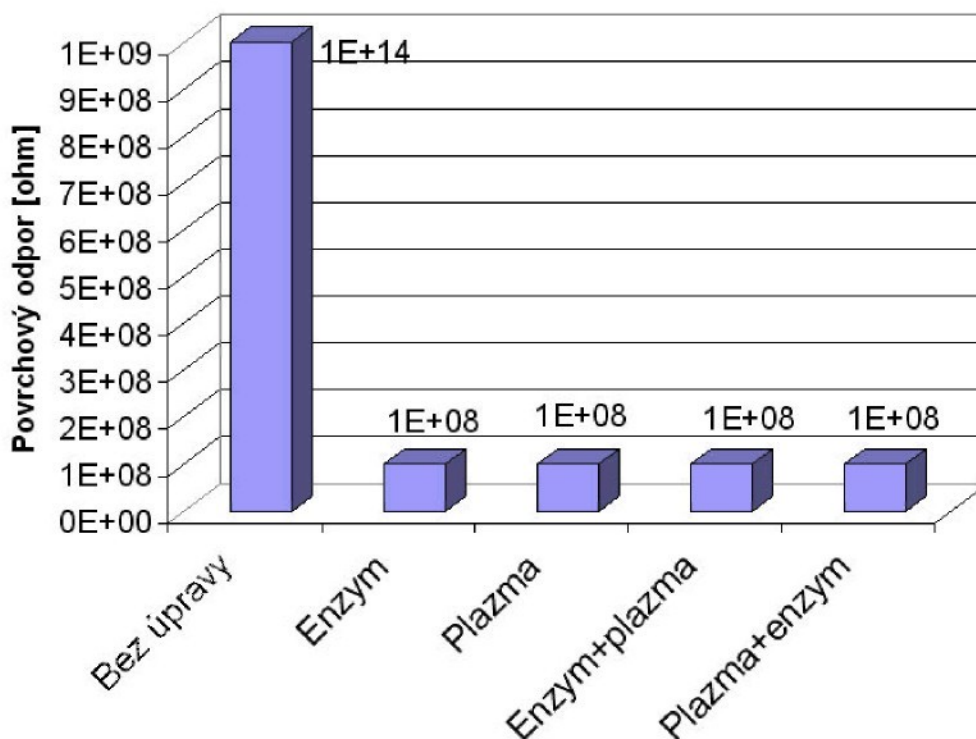
Pro tyto experimenty byla zvolena směs kyslíku a tetrafluoretylénového plazmového plynu (pro jejich známé leptací schopnosti). Pro enzymatickou úpravu byl použit výrobek firmy Inotex a.s. Dvůr Králové nad Labem obchodní značky Texazym (slouží k hydrofilizaci polyesteru ekologicky šetrným postupem narozdíl od alkalického zpracování). Pro plazmovou úpravu bylo zvoleno uložení substrátu na stolku ve vzdálenosti 20 mm od elektrody. Z těchto modifikačních procesů byly sestaveny čtyři následující procesní postupy. Při prvním byla provedena úprava čistě enzymatická, při druhém plazmová. Třetí a čtvrtý pracovní proces využívá jejich společné kombinace. Po uspořádání, kdy byl na PES nanesen nejdříve Texazym a poté byl substrát podroben plazmové úpravě, následovalo i uspořádání opačné. Tyto kombinace byly provedeny za účelem spojení kladných účinků plazmové a enzymatické úpravy. Průtoková rychlost plynu a složení pracovního plynu byly konstantní - 60 sccm. Poměr použité směsi 12 sccm CF_4 a 48 sccm O_2 , doba modifikace byla 600 - 1800 s a výkon 150 W. Plazmová modifikace byla prováděna vysokofrekvenčním výbojem na Katedře materiálu, FS-TUL. Vyhodnocení leptacích účinků bylo otestováno firmou Inotex a.s. pomocí testů: Stanovení savosti vůči vodě a Ochranné oděvy – Elektrostatické vlastnosti. Získané výsledky těchto měření jsou shrnuty v obr. 51. a obr. 52.



Obr.51. Stanovení savosti vůči vodě – sací výška

Experimenty prokázaly (obr. 51.), že plazmová úprava má zhruba o čtvrtinu vyšší modifikační efektivitu než enzymatická úprava a použitá směs procesního plazmového plynu ($O_2 : CF_4$) zvýší hydrofilitu za nejkratší použitý procesní čas (600 s).

Kombinací enzymatické a následně plazmatické úpravy nebylo dosaženo výrazně vyššího modifikačního efektu. Předchozí předpoklad o dosažení synergického modifikačního efektu tedy nebyl potvrzen. V případě opačně provedené kombinace úprav došlo dokonce k poklesu výsledné sací výšky.



Obr. 52. Elektrostatický povrchový odpor

Jak bylo diskutováno v kapitole 2.3.2 *Souvislost smáčivosti a elektrostatických vlastností*, povrchový odpor souvisí s tvorbou elektrostatického náboje. Čím bude povrchový odpor nižší, tím více bude klesat možnost akumulace elektrostatického náboje na povrchu. Proto je povrchový odpor v našich experimentech snížen, a to všemi druhy modifikace o šest řádů (z $10^{14} \Omega$ na $10^8 \Omega$). Jedná se o důsledek zvýšení navlhavosti povrchu PES vláken, což je potvrzeno předcházejícím měřením hydrofility. Během času dochází po plazmové úpravě ke zpětnému nabytí původních hodnot odporu. K tomuto efektu dochází přibližně po týdnu skladování tkaniny. To je opět důkazem, že s přibývajícím časem dochází k eliminaci hydrofilního účinku.

4.2.4 Shrnutí výsledků studia modifikace v nízkotlakém plazmatu

Tato práce je zaměřena na studium využitelnosti nízkotlakých plazmových výbojů, jejich procesních plynů a dalších plazmových parametrů při úpravě PES textilie. Cílem bylo nalezení optimálních procesních podmínek, které by byly následně využity pro výzkum penetračních účinků.

Testovanými procesními plyny byly kyslík, dusík, jejich směs a vzduch. Experimenty vedly ke zjištění, že modifikační účinnost čistého dusíku je nižší než čistého kyslíku. Dusík vyžaduje při požadavku srovnatelné účinnosti modifikace PES buď delší čas, nebo vyšší výkon oproti kyslíku. Směs kyslíku a dusíku ovlivňuje výslednou hydrofilitu tím více, čím větší je procento kyslíku ve směsi. Samotný vzduch má nižší modifikační účinnost než směs čistého kyslíku a dusíku v procentuálním složení obdobném vzduchu. Jako nejvýhodnější, z hlediska účinnosti i s ohledem na finanční stránku věci, se jeví použití pracovní plyn směsi kyslíku se vzduchem.

Při porovnání časové stability navozeného efektu po použití kyslíku či dusíku jako procesního plynu, byla vyhodnocena modifikace kyslíkem jako stabilnější. Pro čistý kyslík je naměřená stálost účinku v rámci 48 hodin téměř neměnná. Po této době nastává rychlý pokles naměřených hodnot hydrofility. Po 10ti dnech je výsledný modifikační efekt nulový. Efekt samotného dusíku nebo vzduchu se rychle vytrácí během následujících 24 hodin po provedené modifikaci.

Plazmová modifikace nenavozuje topografické změny v povrchu textilie, což bylo potvrzeno mikroskopickým zkoumáním povrchu na SEM. Nezměněná struktura povrchu naznačuje spíše vznik polárních vazeb na povrchu vláken, díky kterým dochází ke zvyšování hydrofility, což potvrdily ESCA analýzy. Navazujícími experimenty byla zkoumána odlišná efektivita RF a MW výbojů. RF výboj vykazuje zhruba dvacetkrát vyšší efektivitu vyjádřenou změnou velikostí rozpíjející se skvrny. Možnou příčinou tohoto poměrně velkého rozdílu v naměřených hodnotách je vystavení substrátu VUV záření.

V další části byla studována penetrační schopnost kyslíkových radikálů. V prvním případě byl PES substrát (šestivrstvá textilie) uložen na elektricky izolovaném stolku ve vzdálenosti 20 mm od elektrody. Tímto byl vystaven difúznímu typu průniku radikálů. Tento průnik byl pak studován v tlakovém rozmezí 10 - 300 Pa a časovém rozmezí 60 - 600 s. V druhém případě byl PES substrát přímo položen na kapacitně vázané elektrodě. Při tomto uložení je difúzní typ průniku spojen s pronikáním na principu iontového bombardu. Pokud byl substrát podroben přímému vlivu iontového bombardu, došlo k hydrofilizaci povrchu všech šesti

vrstev textilií při tlaku 70 Pa. Při geometrickém uspořádání zamezujícím přímému vlivu iontového bombardu nebylo ve studovaném rozmezí tlaků dosaženo maximálního hydrofilizace. Bylo prokázáno, že iontový bombard značně ovlivňuje penetraci plazmových částic vrstvami textilie. Pro ověření, zda iontový bombard zapříčiňuje naleptávání povrchu či nikoliv, byla provedena SEM analýza povrchu. Výsledky daný předpoklad o naleptávání nepotvrdily. Chemické změny vyšetřované ESCA analýzou potvrdily zvýšené množství C-O vazeb oproti nemodifikovanému substrátu. To je způsobeno substitucí hydroxylových skupin za vodík na benzenových jádrech. V námi zkoumaném časovém intervalu 60 - 600 s došlo při maximálním použitím čase 600 s ke srovnatelné modifikaci všech tkanin ve svazku.

Doplňujícími experimenty byl porovnán vliv enzymatické úpravy, plazmové úpravy a jejich kombinace. Rozdíl v účinnosti byl vyhodnocen na základě měření změny povrchového odporu a změny hydrofility (testem stanovením savosti vůči vodě). Procesním plynem byla zvolena směs kyslíku a tetrafluormethanu. Pro všechny druhy povrchové modifikace byl povrchový odpor významně snížen o 6 řádů (z hodnoty 10^{14} na hodnotu $10^8 \Omega$). Naměřená změna hydrofility byla nejvyšší pro plazmovou úpravu. Dále pak zjištěná míra hydrofility klesala v pořadí: kombinace plazmovo-enzymatická, úprava čistě enzymatická a kombinace enzymaticko-plazmová, kdy byla hydrofilita nejnižší.

4.3 Studium modifikace plazmatem za atmosférického tlaku

Nevýhodou modifikace prováděné v nízkotlakém plazmatu jsou značné počáteční investice do vakuového zařízení a zpravidla nekontinuální dávkový provoz, což výrazně zvyšuje cenu finálního produktu. Proto jsou v současné době intenzivně zkoumány možnosti vytvoření takového zařízení, ve kterém by bylo možné udržet stabilní plazmový výboj při atmosférickém tlaku. Atmosférické plazmové aparatury jsou zároveň snadněji začlenitelné do kontinuálního pracovního procesu. Výhodou těchto metod je do určité míry jednoduchá aparatura a z toho vyplývající nízká pořizovací cena a provozní náklady. Nejčastěji používanými atmosférickými aparaturami jsou DBD a koronový výboj. Pro jejich relativní jednoduchost mohou být tyto výboje bez problémů vestavěny do stávajících linek určených pro textilní zušlechťování.

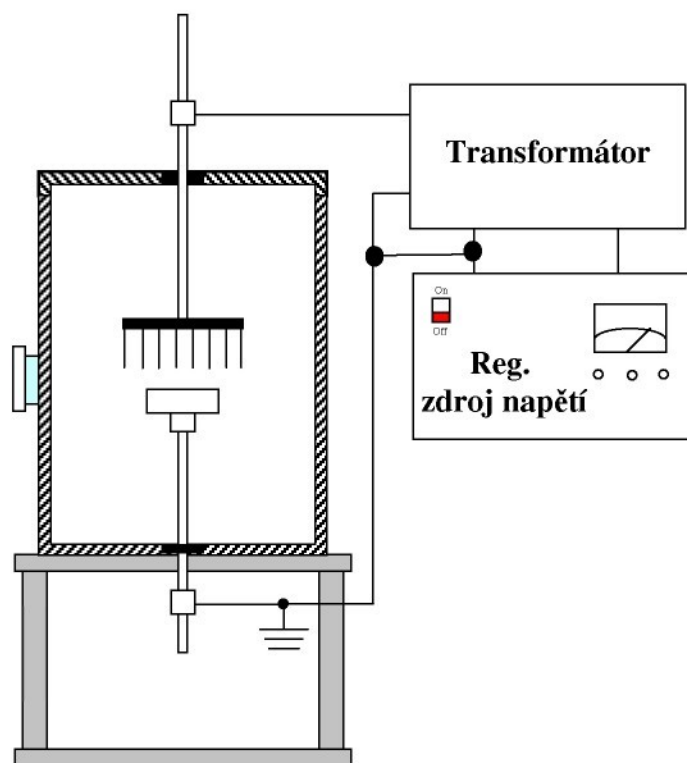
Základním problémem při plazmové modifikaci textilních materiálů v atmosférickém tlaku je jen velmi malá střední volná dráha částic, která se pohybuje v průměru na hodnotách $6,6 \cdot 10^{-8}$ m [35]. Při takovýchto malých vzdálenostech musí být textilie v co nejbližším kontaktu s výbojovým regionem (např. u DBD výboje v mezi-elektrodové oblasti). V opačném případě, kdy je substrát příliš vzdálen výbojovému regionu, dochází dříve k interakcím plazmových radikálů s okolní atmosférou namísto s textilií. [s2]Předběžné experimenty provedené v koronovém a bariérovém výboji sledovaly vliv procesních parametrů (času a výkonu) na změnu hydrofility. Cílem bylo nalezení optimálních hodnot těchto parametrů pro následné zkoumání vlivu plazmové penetrace za atmosférického tlaku. Během těchto experimentů byla dále zjišťována změna efektu úpravy v závislosti na uplynulé době od provedení modifikace - stárnutí. Pro tyto experimenty byly použity normované PES tkaniny určené pro barvicí testování.

4.3.1 Modifikační zařízení

Experimenty byly provedeny v atmosférické DBD a koronovém zařízení umístěném na Katedře fyziky, Fakulty elektrotechnické, Českého Vysokého Učení Technického v Praze. Studium stárnutí modifikačního efektu bylo provedeno na Katedře materiálu, Fakulty strojní, Technické Univerzity v Liberci.

4.3.1.1 Aparatura pro atmosférický koronový výboj

Návrh a konstrukce této aparatury byly vypracovány na Katedře fyziky, Fakulty elektrotechnické, Českého Vysokého Učení Technického v Praze. Schématický náčrtek je na obr. 53.

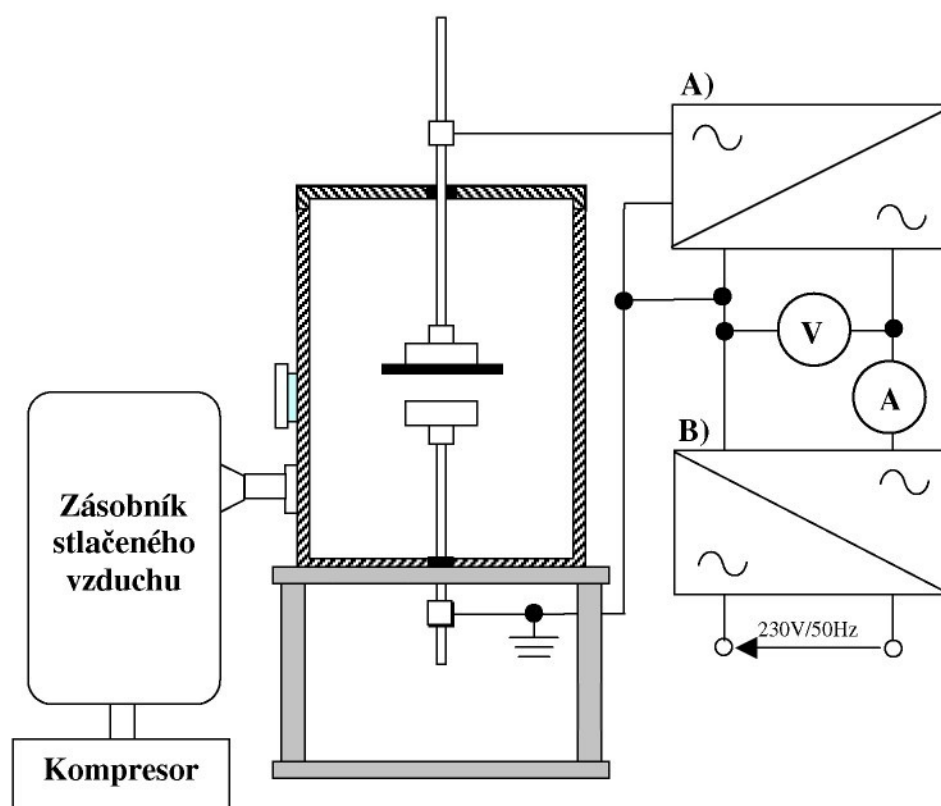


Obr.53. Aparatura pro atmosférický koronový výboj

Výboj byl vytvářen v atmosférickém vzduchu mezi dvěma měděnými elektrodami, které byly od sebe vzdáleny v nejbližších koncích 10 mm. Vrchní desková elektroda obdélníkového tvaru o velikosti stran 72 mm × 54 mm je osazena ocelovými hroty. Všechny tyto hroty jsou o průměru 0,7 mm a zaoblění špičky 2 μm. Na elektrodu jsou připájeny v pravidelných vzdálenostech 9 mm × 9 mm. Válcovitá plazmová nádoba je zhotovena z nerezové ocele o vnějších rozměrech: průměr 153 mm, výška 146 mm. Vzorky byly pokládány na spodní elektrodu, která je kruhového tvaru o průměru 45 mm. Maximální možné napětí s ohledem na napájecí zdroj elektrodového systému bylo 10 kV. Při hodnotě napětí 8,45 kV přecházel koronový výboj na jiskrový, a proto byla tato hodnota zvolena jako pracovní maximum.

4.3.1.2 Aparatura pro atmosférický bariérový výboj

Nádoba pro tyto modifikace byla s výjimkou typu zdroje a elektrod shodná s koronovou aparaturou. Schéma je provedeno na obr. 54. a konstrukce je opět dílem pracovníků Katedry fyziky, Fakulty elektrotechnické, Českého Vysokého Učení Technického v Praze.



Obr. 54. Schéma aparatury pro DBD výboj; A) transformátor = zdroj vysokého napětí; B) regulační transformátor

Aparatura je tvořena dvěma kruhovými elektrodami o průměru 45 mm. Tyto elektrody jsou v sousém uspořádání. Vzdálenost mezi nimi je 10 mm. Substrát byl pokládán na spodní elektrodu. Na horní elektrodu je připevněna skleněná deska o rozměrech 83 mm × 83 mm × 2 mm (dielektrická bariéra). Elektrody jsou spojeny se zdrojem napětí přes regulační transformátor, měřící zařízení (ampérmetr v sériovém zapojení a voltmetr v paralelním zapojení) a vysokonapěťový transformátor (převodový poměr $k = 350$). Na elektrody bylo přivedeno maximální střídavé napětí o hodnotě 10,4 kV, průmyslovém kmitočtu 50 Hz a výbojovým proudem řádově stovky μA . Během plazmové modifikace textilních látek

v atmosférickém vzduchu vzniká velké množství ozonu, a proto byl k nádobě připevněn kompresor se zásobníkem stlačeného vzduchu, jehož úkolem je pročišťování nádoby, které pobíhá vždy po jednotlivých procesech modifikace.

4.3.2 Testovací zařízení

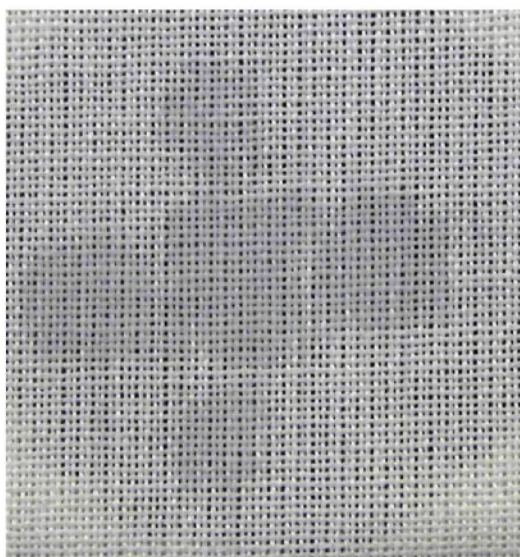
Pro vyhodnocení modifikovaných vzorků byl použit *Spot test*. V průběhu modifikace byla zjištěna nízká modifikační efektivita koronového výboje. Proto bylo nutné provést vyhodnocení testu (určení velikosti plochy skvrny) až v době 300 s rozpíjení. Pro bariérový výboj byl použit standardní čas rozpíjení, a to 60 s. Dříve použitá normovaná PES tkanina byla přizpůsobena (tedy zmenšena oproti předchozímu) rozměrům elektrod na 50 × 50 mm. Z tohoto důvodu byl použit pro vyhodnocení i menší objem detekční kapaliny 25 µl. Pro testování vlivu proměnných – procesní čas a výkon byl použit substrát v jednovrstvém uspořádání. Pro experimenty studující penetraci v atmosférických výbojích bylo 6 vrstev textilie sepnuto polymerními sponkami v bocích substrátu. Sepnutí bylo provedeno za účelem stlačení textilních látek, a tím zabránění volného přístupu plazmových radikálů z boku do svazku textilií.

4.3.3 Experimenty a diskuze výsledků

4.3.3.1 Koronový výboj

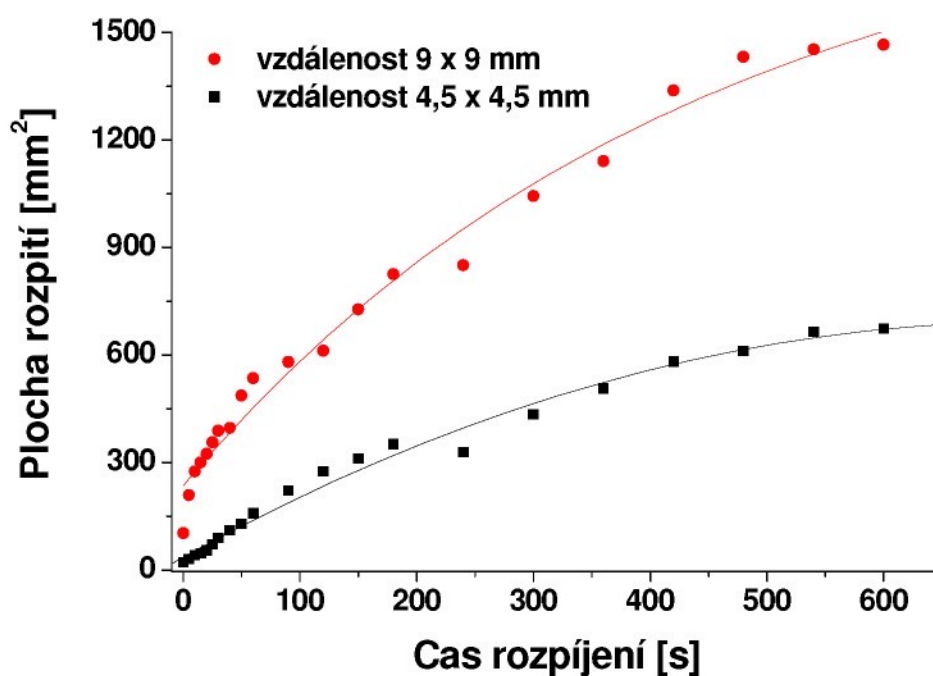
1) Vliv vzdálenosti hrotů zdrojové elektrody na velikost ovlivněné plochy

Pro první experimenty byla použita elektroda s hroty připájenými v pravidelných vzdálenostech 9 mm × 9 mm. Vzdálenost mezi vrcholy hrotů zdrojové elektrody a čelem uzemněné elektrody byla 10 mm. Tato vzdálenost byla zvolena na základě výsledků předchozích experimentů. Cílem bylo zajištění optimálního přenosu výboje. Všechny experimenty byly prováděny za laboratorních podmínek: standardní teplota $20,5 \pm 1^\circ\text{C}$ a atmosférický tlak 993 - 1001 hPa.



Obr.55. Záznam nehomogenity v plazmově upravené ploše PES tkaniny

Po provedení plazmové úpravy byla zjištěna nehomogenita v modifikovaném povrchu substrátu, viz předchozí obr. 55. Ta je způsobena omezeným dosahem koronově vybuzených aktivních částic. Čímž se zabývá i kapitola 2.4.1.4 *Koronový výboj*. Z tohoto důvodu proběhla v přípravné fázi experimentů transformace hrotovníku zdrojové elektrody. Vzdálenosti jednotlivých hrotů byly sníženy z 9×9 mm na $4,5 \times 4,5$ mm. Po této transformaci byla opět provedena modifikace PES tkaniny a změřena hydrofilita.



Obr. 56. Změna efektivity úpravy v modifikovaném substrátu před a po zmenšení vzdálenosti elektrod

Z dosažených výsledků lze konstatovat následující: bylo dosaženo vyšší homogenity v modifikované ploše, ale zároveň byla ovlivněna efektivita přenášeného výkonu, viz obr. 56. Naměřené plochy rozpíjení byly zhruba dvakrát menší pro elektrodu s rozložením hrotů $4,5 \times 4,5$ mm než pro elektrodu s rozložením hrotů 9×9 mm. Jelikož plné homogenity nebylo dosaženo ani v jednom případě, byl pro další experimenty použit původní hrotovník (se vzdálenostmi mezi jednotlivými hroty 9×9 mm), který vykazoval vyšší efektivitu.

2) Vliv výkonu koronového výboje na změnu hydrofility

V tomto experimentu bylo na elektrody přiváděno stejnosměrné napětí o hodnotách uvedených v následující tabulce 4.

Tabulka 4 Charakteristika koronového výboje

napětí [kV]	elektrický proud [μ A]
8,4	281 ± 10
8,1	197 ± 10
7,7	107 ± 10
7,1	50 ± 1

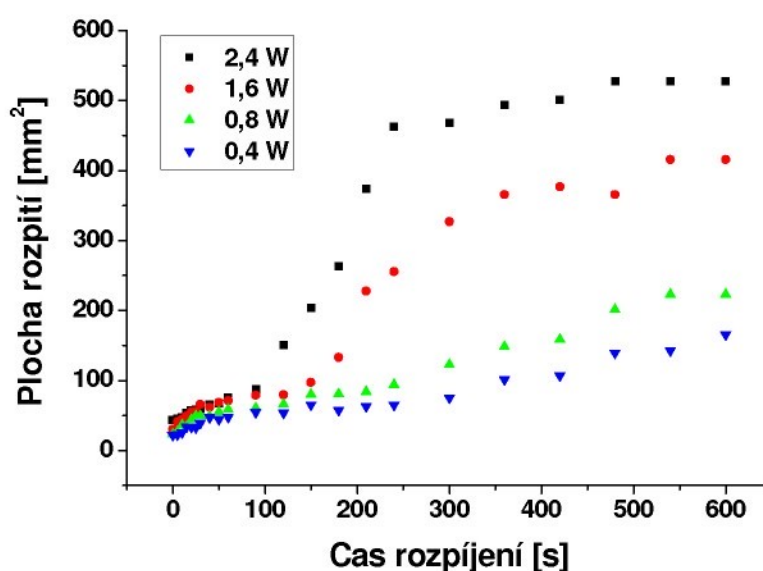
Během modifikace byl měřen elektrický proud, ze kterého byla výpočtem určena hodnota výkonu. Velikost elektrického proudu nabývala v průběhu jedné modifikační periody určitých změn (změna impedance prostředí v průběhu modifikace, tvorba ozonu atd.). Z tohoto důvodu je výkon P [W] uváděn v časově středovaných hodnotách, viz vzorec (10).

$$P = U \cdot \frac{\sum_{i=1}^n (I_i \cdot t_i)}{\sum_{i=1}^n t_i}, \quad (10)$$

kde U [V] je napětí, I_i [A] je elektrický proud měřený v čase t_i [s], Σt_i [s] je celkový modifikační čas jedné periody a n je celkový počet časových period.

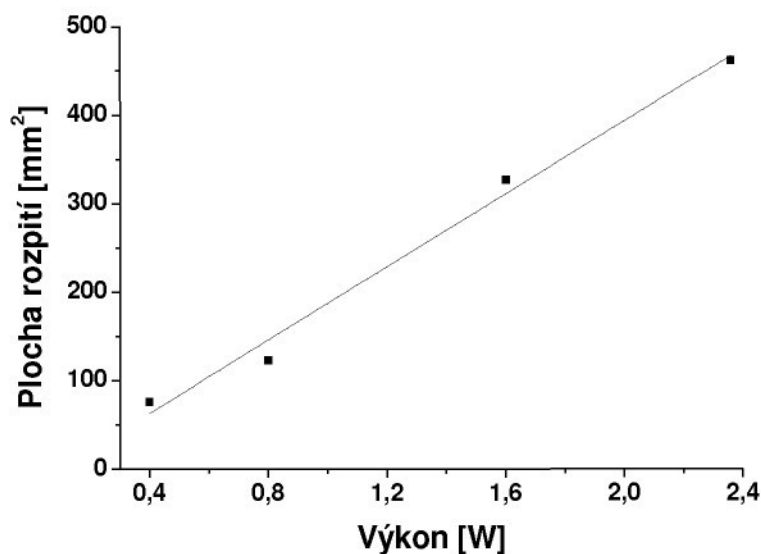
Podobně jako v předchozím případě nízkotlaké modifikace byla nejdříve studována závislost plochy na čase rozpíjení, viz obr. 57. Proces byl sledován v čase 0 až 600 s. Zaznamenaná data poukazují na odlišný průběh rozpíjení detekční kapaliny pro substráty modifikované při výkonu 0,4 - 0,8 W (téměř lineární závislost) oproti substrátům

modifikovaným za vyššího výkonu 1,6 - 2,4 W (rychlejší vzestup). Pro všechny hodnoty použitého výkonu je počáteční průběh rozpíjení stejný. Diferenciace nastává až po 100 s rozpíjení. Jelikož průnik plazmových radikálů probíhá pouze v rámci povrchu textilie a následně příze (viz následující podkap. *Studium penetrace v koronovém výboji*, str. 91.), rozpíjení probíhá také nejdříve v místním zaplnění povrchu. Rozpíjení poté pokračuje dále strukturou textilie. Následující rozdílný průběh závislostí může mít souvislost s růstem stupně modifikace (vyšší výkon navozuje vyšší stupeň modifikace). Zároveň může docházet k tomu, že při použití vyššího výkonu dosáhne modifikace substrátu větší homogenity, a tím se zvýší celková efektivita. Pro potvrzení této hypotézy je potřeba provést další experimenty.



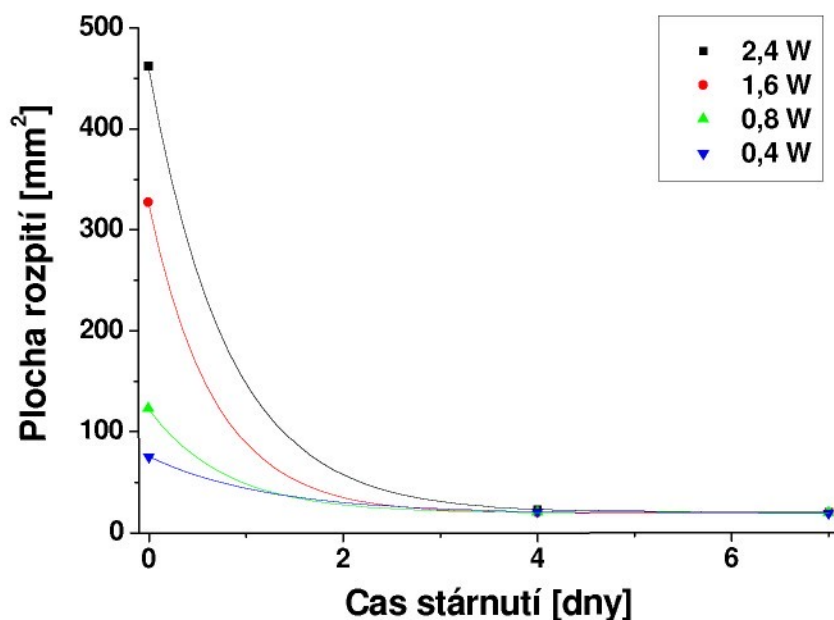
Obr. 57. Závislost velikosti plochy detekční kapaliny na čase rozpíjení pro vzorky modifikované za rozdílných výkonů

Na obr. 58. je znázorněna změna hydrofility (velikost skvrny v 300 s po odkápnutí kapaliny) v závislosti na velikosti výkonu koronového výboje. Výsledný tvar závislosti je lineární, což je ve schodě s předpokladem, že s rostoucím výkonem dochází k silnějšímu ovlivnění povrchu.



Obr. 58. Závislost změny hydrofility na dodávaném výkonu

Při tomto konstrukčním uspořádání aparatury přechází při dalším navyšování výkonu (nad hodnotu 2,4 W) koronový typ výboje na typ jiskrový. To má za následek nevratné poškození textilního substrátu. Další navyšování výkonu, a tím zvyšování hydrofility, již tedy nebylo možné.



Obr. 59. Stárnutí modifikačního účinku koronového výboje vyjádřené změnou hydrofility

Záznam změny modifikačního účinku (stárnutí) během uskladnění je uveden v obr. 59. Modifikační efekt se zde velmi rychle vytrácí, a to v rámci několika desítek hodin od

provedení modifikace. Pro jeho změnu stačí jen velmi krátký kontakt textilního substrátu s okolní atmosférou a v povrchu nastávají okamžitě změny směrem k původní charakteristice substrátu. Na základě těchto výsledků můžeme tvrdit, že hydrofilní místa vytvořená za pomoci korony jsou méně stabilní povahy, než je tomu u použití nízkotlakých výbojů.

3) Studium penetrace v koronovém výboji

V tomto experimentu byla testována penetrační schopnost plazmových radikálů 6ti vrstvami PES textilie v koronovém výboji. Stanovené procesní parametry byly: doba modifikace **600 s** při maximálním dosažitelném výkonu koronové aparatury **2,4 W**. Vzorky byly, za účelem zajištění těsnosti mezi jednotlivými vrstvami, po stranách sepnuty polymerními svorkami. Takto uspořádaný substrát byl uložen na spodní uzemněnou kruhovou elektrodu a překrýval ji po celém jejím povrchu. Míra modifikace byla vyhodnocena testem hydrofility.

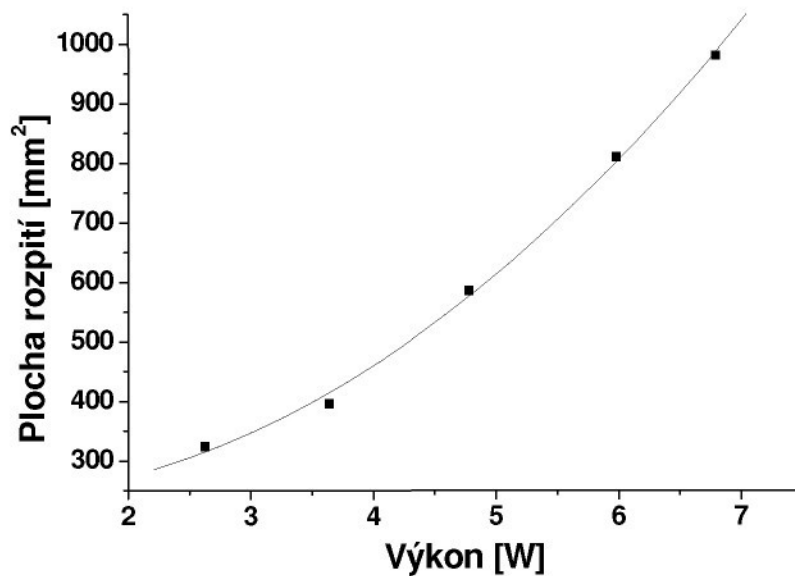
Během těchto experimentů nebylo dosaženo hydrofilizace povrchu ani u jedné z vrstev. Pravděpodobnou příčinou je velmi nízká hodnota použitého výkonu anebo příliš silná izolační vrstva mezi elektrodami (tvořená svazkem textilií). Z dosažených výsledků docházíme k závěru, že modifikace probíhá pouze v rámci povrchu textilie, potažmo povrchové příze a k hlubšímu průniku vzduchových radikálů nedochází.

4.3.3.2 Bariérový výboj

Všechny experimenty byly opět prováděny za laboratorních podmínek: standardní teplota **21 ± 1 °C** a atmosférický tlak **991 - 999 hPa**. Čas modifikace byl zvolen v rozmezí **60 - 1200 s**, rozsah výkonu aparatury byl zvolen v rozmezí **2,6 - 6,8 W** na základě předchozích experimentů.

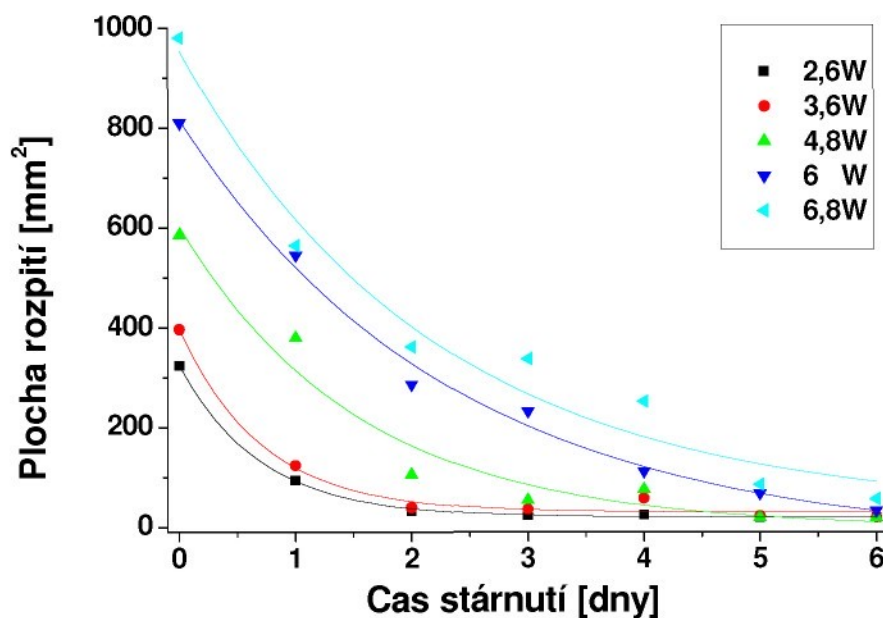
1) Vliv výkonu bariérového výboje na změnu hydrofility

Na následujícím obr. 60. je zobrazena výsledná kubická závislost plochy rozpítlí na výkonu. Z naměřené závislosti vyplývá, že s rostoucím výkonem roste i velikost hydrofilního ovlivnění povrchu. Tato výsledná tendence má ve srovnání s průběhem závislosti koronového výboje strmější průběh.



Obr. 60. Vliv výkonu na změnu hydrofility ($\tau=120s$)

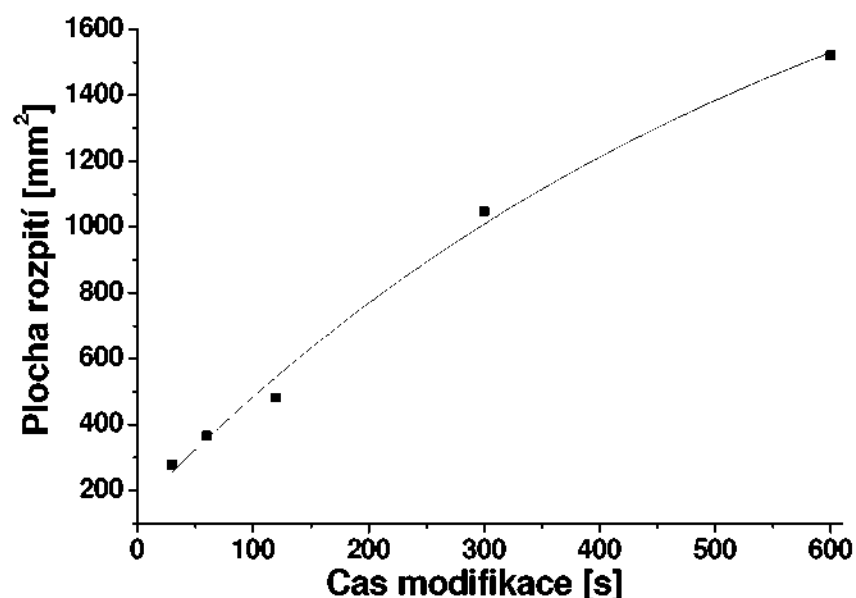
V obr. 61. pozorujeme pokles hydrofility modifikovaného substrátu v závislosti na rostoucí době uskladnění. Stálost modifikačního efektu je zde mírně vyšší než u koronového výboje (viz obr. 59.). Po dvou dnech od provedení plazmové úpravy dochází k 50% snížení modifikačního efektu. Po 5 dnech nastává snížení na hodnoty srovnatelné s nemodifikovaným substrátem.



Obr. 61. Stárnutí modifikačního účinku bariérového výboje vyjádřené změnou hydrofility

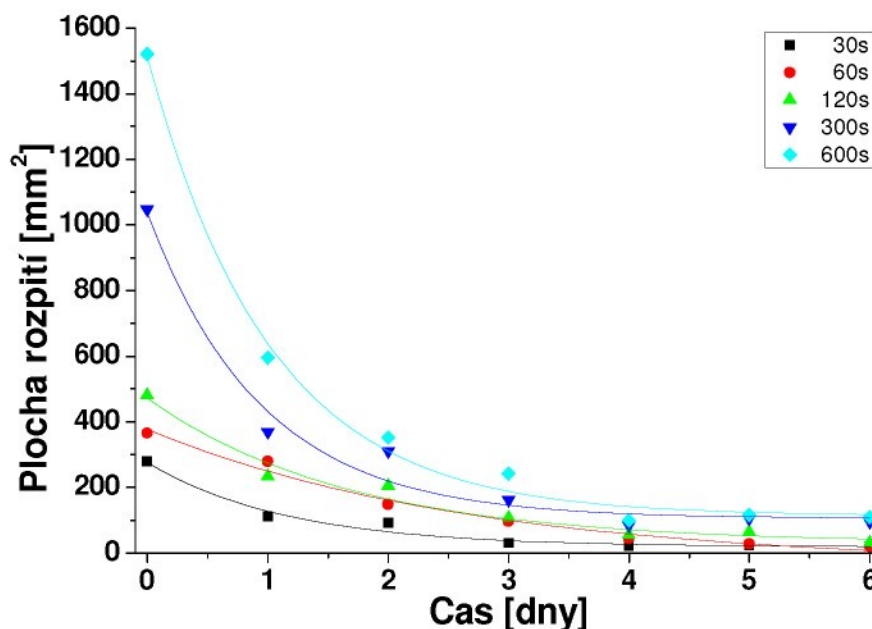
2) Vliv doby plazmového zpracování na změnu hydrofility

Pro experimenty časové řady byl jako základní parametr zvolen střední výkon DBD aparatury 4,8 W a doba modifikace v rozpětí 30 - 600 s. V grafu můžeme pozorovat, že s růstem času dochází k silnému zvýšení hydrofility substrátu.



Obr. 62. Vliv procesního času vyjádřený změnou hydrofility

Stárnutí modifikačního efektu je silně závislé na době úpravy, viz obr. 63. Čím je použita delší doba modifikace, tím je ve výsledku dosaženo rychlejšího poklesu hydrofility. Během šesti dnů pak dochází k téměř úplné ztrátě modifikačního účinku, a tím dojde k dosažení hodnot srovnatelných s nemodifikovaným substrátem. Jedinou výjimkou jsou substráty modifikované při časech 300 a 600 s, kde dochází po 5ti dnech ke stabilizaci efektu na hodnotě cca 150 mm².



Obr. 63. Stárnutí modifikačního účinku bariérového výboje vyjádřené změnou hydrofility

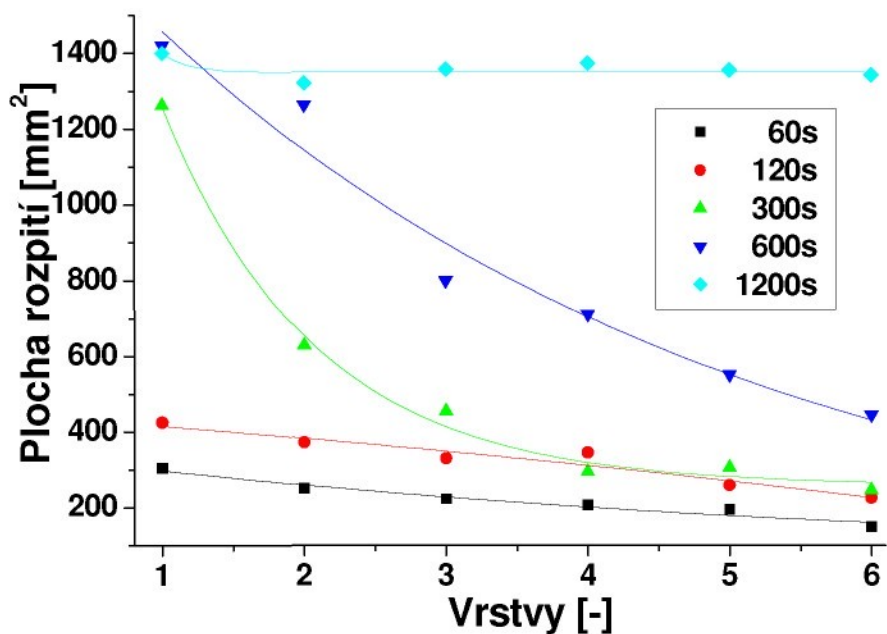
3) Studium penetrace v bariérovém výboji

Tento experiment byl proveden při maximálním použitém výkonu aparatury **6,8 W**. Procesní čas byl navyšován, dokud nedošlo k prostupu hydrofilního účinku všemi vrstvami PES tkaniny (**60 - 1200 s**).

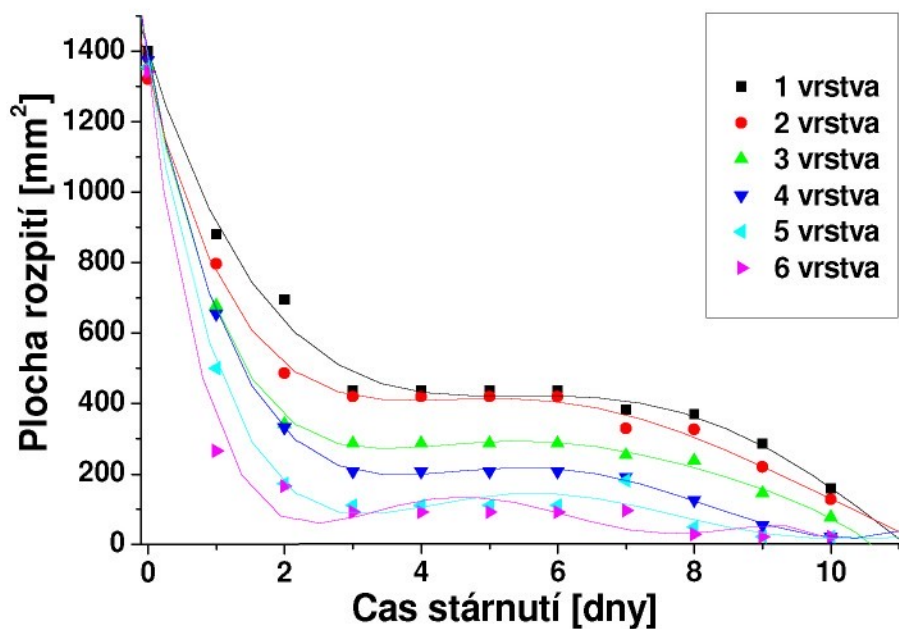
Na obr. 64. jsou znázorněny hydrofilní efekty, kterých bylo dosaženo v jednotlivých vrstvách PES tkaniny po různé době modifikace. Závislosti vypovídají o míře penetrace plazmových radikálů do jednotlivých vrstev. Jak bylo předpokládáno, delší doba působení bariérového výboje způsobuje hlubší průnik radikálů. Modifikace všech vrstev textilií bylo dosaženo po 1200 s plazmové úpravy.

V obr. 65. je zaznamenáno stárnutí modifikačního účinku dosaženého u všech vrstev po 1200 s plazmové úpravy. Změna hydrofility je nejintenzivnější během prvních dvou dnů. Poté zůstává modifikační efekt téměř konstantní v průběhu cca 6 dnů. Po 10ti dnech od modifikace jsou zjištěny hodnoty srovnatelné s plazmově neupravenými vzorky. Jak již dříve bylo diskutováno jednou z možných příčin snižování stability modifikačního efektu je reorientace vytvořených polárních skupin směrem do vnitřku materiálu. Námi zaznamenaná zvýšená stabilita efektu mezi druhým a osmým dnem pak může být způsobena vytvořením tzv. „silnější rotační bariéry“ (díky poměrně dlouhé modifikační době - 1200 s a přítomnosti kyslíku v procesním plynu), viz kapitola 2.4.3 *Změna povrchových podmínek s ohledem na*

čas - stárnutí. Tato bariéra pak zpříčiní pomalejší přetočení zmodifikovaných řetězců molekul v povrchu.



Obr. 64. Penetrace hydrofilního účinku v bariérovém výboji

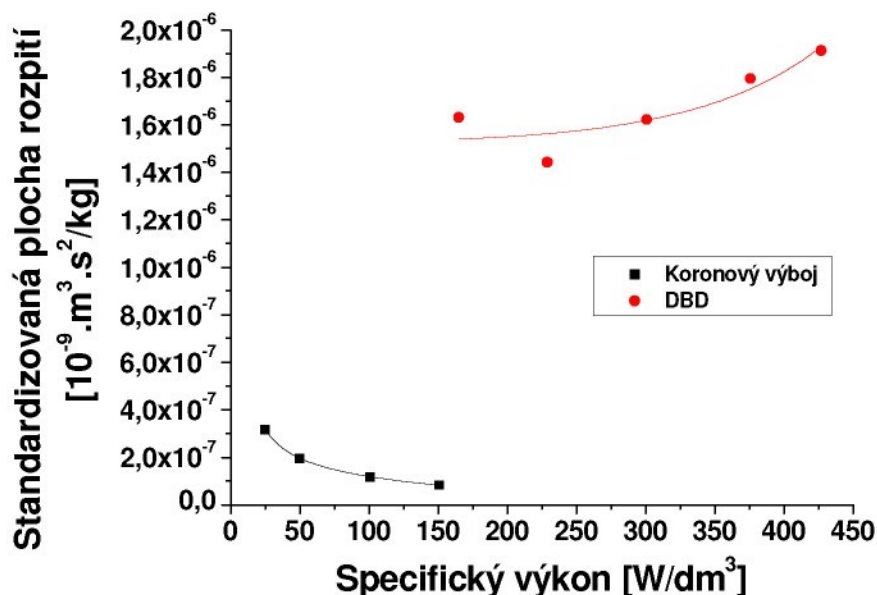


Obr. 65. Změna hydrofility po plazmové úpravě v průběhu času pro jednotlivé vrstvy PES tkaniny ($\tau = 1200$ s)

4.3.3.3 Srovnání DBD a koronového výboje

Za účelem porovnání modifikační efektivity DBD a koronového výboje bylo provedeno následující srovnání.

Byly porovnány experimentálně získané výsledky testování efektivity modifikace u obou typů výboje. Bylo nutné zohlednit určité procesní odlišnosti experimentů. Parametry pro koronový výboj: výkon přiváděný na elektrody **0,4 - 2,4 W** s dobou modifikace **600 s**. Parametry pro DBD: výkon **2,6 - 6,8 W** s dobou modifikace **120 s**. Za účelem sjednocení procesních charakteristik výbojů byl použit výpočet tzv. „Standardizované plochy rozptí“ (obdobně jako při porovnávání MW a RF výbojů). Pro výpočet „Standardizované plochy rozptí“ A_s [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^2 / \text{kg}$] (rovnice 8) byla použita plocha skvrny **A** v 60 s rozpíjení. Pro výpočet specifického výkonu V_s [W/m^3] (rovnice 9) DBD výboje byl použit objem plazmového regionu nacházející se ve vzduchové mezeře mezi kruhovými elektrodami. Pro výpočet specifického výkonu koronového výboje V_s [W/m^3] (výkon/objem) byl použit objem plazmového regionu nacházející se ve vzduchové mezeře mezi špičkami hrotů zdrojové elektrody a proti-elektrody. Objem modifikačního regionu pro oba výboje byl poté spočten ze vzorce obsahu válce. Tento výpočet vychází z předpokladu, že aktivní částice nemají možnost rozšířit se do větší vzdálenosti než je mezi-elektrodová oblast, a to díky velmi krátké střední volné dráze atomů a molekul v atmosférickém tlaku.



Obr. 66. Porovnání efektivity výbojů

Získané závislosti pro bariérový a koronový výboj jsou uvedeny na obr. 66. Výsledná závislost koronového výboje zobrazuje pokles hydrofility s rostoucím výkonem. To je

v rozporu s dříve získanou závislostí, str.88 (plochy rozpití na výkonu). Důvodem tohoto rozporu je jen dvou a půl násobná rychlost růstu plochy rozpití (čitatel rovnice) oproti šesti násobné rychlosti růstu specifického výkonu (jmenovatel rovnice), viz následující tabulka 5. Souvislost získaných závislostí je proto po teoretické stránce značně diskutabilní a lze pouze říci, že bariérový výboj má silnější hydrofilní účinek než koronový výboj.

Tento intenzivnější účinek má spojitost se způsobem uložení substrátu vzhledem k výbojovému regionu. Bariérový výboj je spojen s tvorbou tzv. vodivých mikrokanálek, které vznikají v celém prostoru mezi oběma elektrodami. Substrát byl v našem případě uložen v prostoru mezi elektrodami, a tudíž se nacházel v regionu s nejsilnější tvorbou aktivních částic. V koronovém výboji je nejenergetičtější částí oblast v okolí hrotů. Tkaniny byly umísťovány na uzemněnou elektrodu, a tím byly vzdáleny od hlavního místa tvorby aktivních částic. Z tohoto důvodu je pak modifikace jednotlivých textilií komplikovanější.

Tabulka 5 Průběžné hodnoty výpočtu pro Standardizovanou plochu rozpití atmosfér. výbojů

Druh výboje	Výkon [W]	Objem plazmo.reg. [dm ³]	Specif. Výkon [W/dm ³]	Doba modifikace [s]	Naměřená plocha rozpití [dm ²]	Standart. plocha rozp. [10 ⁻⁹ .m ³ .s ² /kg]
DBD	2,63	0,0159	165	120	3,2E-02	1,6E-06
	3,64	0,0159	229	120	4,0E-02	1,4E-06
	4,78	0,0159	301	120	5,9E-02	1,6E-06
	5,98	0,0159	376	120	8,1E-02	1,8E-06
	6,79	0,0159	427	120	9,8E-02	1,9E-06
Korona	0,4	0,0159	25	600	4,8E-03	3,2E-07
	0,8	0,0159	50	600	5,9E-03	2,0E-07
	1,6	0,0159	101	600	7,1E-03	1,2E-07
	2,4	0,0159	151	600	7,5E-03	8,3E-08

Celkově lze tedy říci, že při použití DBD výboje je dosaženo efektivnějších modifikačních účinků (vyšší hydrofility), než při použití koronového výboje. Úprava DBD výbojem zároveň vykazuje mírně větší stálost v čase.

4.3.4. Shrnutí výsledků studia modifikace za atmosférického tlaku

V této části práce byly provedeny experimenty porovnávající procesní charakteristiky bariérového a koronového výboje. Účelem experimentů bylo nalezení optimálních charakteristik, které byly následně využity při studiu penetrace modifikačního účinku.

Nejdříve byla provedena modifikace PES tkaniny v koronovém výboji a následně bariérovém výboji. Byl potvrzen předpoklad, že s rostoucím výkonem obou výbojů dochází k silnější hydrofilizaci povrchu. Výsledný modifikační efekt je navíc ještě zesílen prodlužováním doby modifikace.

V další části byla studována penetrační schopnost plazmových radikálů. V prvním případě byl PES substrát (šestivrstvá textilie) uložen na uzemněné elektrodě koronového výboje. Pro experiment byl použit nejvyšší možný výkon zdroje napětí, ale přesto modifikace substrátu nebylo dosaženo ani u jedné z vrstev. V druhém případě byl PES substrát položen na uzemněnou elektrodu bariérového výboje. Zde bylo dosaženo penetrace již po 120 s modifikace. Následným zvýšením procesního času na 600 s bylo dosaženo srovnatelného účinku pro všechny vrstvy obsažené v PES substrátu. Bylo tedy potvrzeno, že čas významně ovlivňuje penetrační schopnosti plazmových radikálů.

Pro všechna experimentální měření bylo provedeno měření stálosti modifikačního účinku. Textilní substráty byly uloženy za laboratorních podmínek (atmosférický tlak a teplota 21 ± 1 °C) a po 24 hodinách byl zjišťován pokles dosaženého efektu. Analýzou dat bylo potvrzeno, že v obou atmosférických výbojích dochází k téměř shodnému úbytku navozeného účinku. Účinek se pro úpravu provedenou v koronovém výboji zcela vytrácí během 4 dnů a pro bariérový výboj během 5ti dnů.

5. Shrnutí výsledků práce

1. Byly provedeny a vyhodnoceny čtyři nejčastěji používané experimentální techniky pro testování hydrofility PES textilií: měření kapky přisedlé na povrch textilií, měření kontaktního úhlu na vláknech, Spot test a Strip test. Při porovnání testů byla jako nejpresnější technika vyhodnocena metoda měření kontaktního úhlu na vypreparovaných vláknech textilie. Avšak tato metoda je časově náročná. Z hlediska rychlosti a náročnosti na provedení byla jako nejvhodnější náhradní varianta určena technika Spot test. Tato metoda byla v průběhu dalších experimentů používána pro vyhodnocování hydrofility.
2. Nízkotlakým RF výbojem byly modifikovány (záměrná změna povrchové struktury vedoucí k zlepšení vlastností vláken) dva strukturálně (geometricky) odlišné materiály: PES textilie a PES folie. Po plazmové úpravě byla porovnána dosažená míra modifikace obou materiálů. Vyhodnocení probíhalo na základě měření jejich hydrofility. Bylo zjištěno, že pro dosažení stejného modifikačního účinku vyžaduje úprava PES textilie šestkrát delší modifikační dobu než úprava PES vlákna.
3. Byl testován vliv tří druhů procesních plazmových plynů na změnu hydrofility textilie: kyslík, dusík, směs kyslíku s dusíkem a atmosférický vzduch. Ostatní procesní parametry zůstávaly konstantní. Nejvyšší efektivita bylo dosaženo při použití čistého kyslíku, dále směsi kyslíku s dusíkem a čistého dusíku. Nejnižší míra modifikace byla pozorována při aplikaci atmosférického vzduchu jako procesního plynu.
4. Pro všechny druhy procesních plynů byla posuzována stálost modifikačního efektu v závislosti na čase, který uplynul od jeho provedení (aging). Nejvyšší stálosti bylo dosaženo při použití čistého kyslíku. U směsi kyslíku s dusíkem bylo prokázáno, že čím je procentuální zastoupení kyslíku v této směsi větší, tím je výsledná stabilita efektu delší. Modifikace pomocí atmosférického vzduchu je nejméně stálá.
5. Bylo provedeno testování efektivit RF a MW výboje v závislosti na modifikaci PES textilie. Proměnným parametrem byl poměr směsi kyslíku s dusíkem. Z analýzy výsledků vyplývá, že vyšší efektivita bylo dosaženo za použití RF výboje.
6. V RF výboji byla studována schopnost penetrace kyslíkových radikálů šesti vrstvami PES textilie v závislosti na změně tlaku. Testování probíhalo při dvojím typu uložení substrátů. Při uložení ve vzdálenosti 20 mm od elektrody úplná penetrace v celém studovaném rozmezí tlaků 10 - 300 Pa nenastává. Při uložení substrátu přímo na elektrodě je modifikační mechanismus doplněn o působení iontového bombardu.

V tomto uspořádání dochází k úplné penetraci při tlaku 70 Pa. Působení iontového bombardu je tedy významným faktorem pro urychlení penetrace radikálů.

7. V RF výboji byla také testována míra penetrace kyslíkových radikálů šesti vrstvami textilie v závislosti na různé době modifikace. Substráty byly při experimentu uloženy ve vzdálenosti 20 mm od elektrody a nebyly tedy ovlivňovány iontovým bombardem. Při experimentálním tlaku 70 Pa bylo plné modifikace všech vrstev dosaženo v čase 600 s; tímto časem bylo také dosaženo celkově nejvyšší stálosti modifikačního efektu (nejnižšího agingu) v řádu desítek dnů.
8. Modifikované substráty byly podrobeny SEM analýze, kterou nebyly prokázány topografické změny na povrchu substrátů. Na základě následně provedené ESCA analýzy byly vyhodnoceny chemické změny na povrchu. Oproti nemodifikovanému substrátu byl pozorován zvýšený výskyt vazeb C-O. Analýzou výsledků penetrace byl potvrzen předpoklad, že s rostoucí vzdáleností vrstev textilie od zdroje plazmatu klesá výskyt vazeb C-O.
9. Byla porovnána účinnost enzymatické a plazmové úpravy PES tkaniny. Vyhodnocení bylo provedeno měřením povrchového odporu a testem hydrofility. U obou typů modifikací bylo dosaženo snížení povrchového odporu o šest řádů (z hodnoty 10^{14} na $10^8 \Omega$). Z hlediska hydrofility je účinnost enzymatické modifikace substrátu o 25 % nižší, než je účinnost plazmové úpravy. Naopak enzymatická úprava dosahuje vyšší stability efektu v čase.
10. Byly provedeny experimenty zaměřené na ověření závislosti procesních charakteristik (výkonu, času) koronového a bariérového výboje na změnu hydrofility PES textilie. Experimenty byly provedeny za atmosférického tlaku a teploty s využitím atmosférického vzduchu jako procesního plynu. Po provedené modifikaci byla studována stabilita navozeného modifikačního účinku. Efekt koronového výboje silně závisí na hodnotě dodávaného výkonu a je limitován přechodem výboje na jiskrový typ. Dosažený modifikační efekt se velmi rychle vytrácí, a to již během prvních čtyř dnů. Pro bariérový výboj bylo dosaženo srovnatelné stability efektu jak při použití maximálního výkonu, tak i doby modifikace. Analýzou dosažených výsledků byl vyhodnocen bariérový výboj jako účinnější.
11. V dalších experimentech byla zkoumána penetrační schopnost radikálů v jednotlivých atmosférických výbojích. V koronovém výboji nebylo dosaženo penetrace plazmových radikálů, a to ani při použití maximálního výkonu a času úpravy.

V bariérovém výboji bylo po 600 s modifikace dosaženo u všech šesti studovaných vrstev srovnatelného ovlivnění (stejně hodnoty hydrofility).

12. Ze souhrnné analýzy vyplývá, že při použití nízkotlakých výbojů je dosaženo větší efektivity modifikace a vyšší stálosti navozených účinků než při výbojích za atmosférického tlaku. Použití atmosférického vzduchu je ekonomicky výhodnější. To poukazuje na výhodnost využití atmosférických výbojů. Pro celkové zhodnocení je však nutné zohlednit celou ekonomickou stránku těchto plazmových technik. Je třeba posoudit náklady na zařízení a samotný modifikační proces spolu s výslednou účinností a efektivitou metody.

6. Odkazy na literaturu

- [1] Jambrich, M. – Pikler, A. – Diačík, I., *Fyzika vlákien*, Bratislava: ALFA, 1987, (11-13, 146-157 s.), 063-017-87 FVL
- [2] Militký, J. *Textilní vlákna*, Liberec: Technická univerzita v Liberci. Fakulta textilní. Katedra materiálu, 2002, (14-15, 6, 8, 61-73, 77-81, 80 s.), ISBN 80-7083-644-X
- [3] Ford, J. E., *Polyester Textiles*, Shirley Conference, [Velká Británie], 1988, 1-14 s.
- [4] Pastore, Ch.M. – Kiekens, P., *Surface Characteristic of fibers and textiles*, New York (USA): Marcel Dekker, 2001, 33-57 s., ISBN 0-8247-0002-3
- [5] Kryštůfek, J. – Machaňová, D. – Odvárka, J. et al., *Zušlechťování textilií*, Liberec: Technická univerzita v Liberci. Fakulta textilní. Katedra Textilního Zušlechťování, 2002, 1 - 2 s.
- [6] Militký, J. – Vaníček, J. – Hartych, V. – et al. *Modifikovaná polyesterová vlákna*, Praha: SNTL, 1984, 12-27 s.
- [7] Krumpa H. – Šimor M. – Hudec I. – et al. *Adhesion strength study between plasma treated polyester fibres and a rubber matrix*, Applied Surface Science, 2005, (240, 268–274 s.)
- [8] Wiener, J. *Vzlínání kapaliny*, [CD-ROOM], Výzkumné centrum TEXTIL, Liberec, Technická univerzita v Liberci. Fakulta textilní. Katedra Textilního Zušlechťování, 2003, Reg.č.: LN00B090
- [9] Wiener, J. *Dynamika vzlínání*, [CD-ROOM], Výzkumné centrum TEXTIL, Liberec, Technická univerzita v Liberci. Fakulta textilní. Katedra Textilního Zušlechťování, 2002, Reg.č.: LN00B090
- [10] Kolouch, A. *Aplikace plazmových výbojů pro úpravy a zušlechťování povrchů*, Disertační práce, Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní. Katedra materiálu, 2004, (21-27, 51-55 s).
- [11] Grégr, J. *Povrchové vlastnosti uhlíkových vláken*, Technická univerzita v Liberci. Fakulta textilní. Katedra textilních materiálů, 1998, 73-80 s.
- [12] Yang, M. W. – Lin, S. Y. *A Method for Correcting the Contact Angle from $\theta/2$ Method*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects, 2003, 219, 1-12 s.
- [13] Bateni, A. – et al *A High-accuracy Polynomial Fitting Approach to Determine Contact Angles*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects, 2003, 219, 215-231 s.
- [14] Bordi, S. – Carla M. – Cecchini, R. *Surface Tension Measurements: Toward Higher Accuracy*, Electrochimica Acta, 1989, 34, 1673-1676 s.
- [15] Subedi, D. P. *Surface modification of polymers by low temperature plasmas*, Disertační práce, Masarykova univerzita Brno, 2002, 10-55 s.
- [16] Wiener, J. – Dejlová, P. *Review of Wetting Tests*, Strutex 2003, Liberec, Technická univerzita v Liberci. Fakulta textilní. Katedra textilních materiálů, 2003
- [17] ČSN 80 0818 (identické: EN 20811:1992), *Determination of resistance to water penetration – hydrostatic pressure test*, 1992
- [18] ČSN 80 0827 (identické: EN 24920:1992), *Determination of resistance to surface wetting (spray test) of fabrics*, 1992
- [19] AATCC Test Method 42-2000, *Water Resistance: Impact Penetration Test*, 2000
- [20] AATCC Test Method 35-2000, *Water Resistance: Rain Test*, 2000
- [21] 3M Water Repellency Test II, *Water/Alcohol Drop Test*, 1991
- [22] ČSN 80 0872 (identické: EN ISO 14419:1999), *Textiles - Oil repellency - Hydrocarbon resistance test*, 1999
- [23] Buras, E. M. – Goldthwaite, C. F. – Kraemer, R. M. *Textile Res. J.*, 1950, 20, 239-248 s.
- [24] Meeren, P.V.D. – Cocquyt, J. – Flores, S. *Textile Res. J.*, květen 2002, 71, 423-428 s.

- [25] ČSN 80 6141 (identické: EN ISO 11058:1999), *Geotextiles and geotextile-related products – Determination of water permeability characteristics normal to the plane, without load*, 1999
- [26] Harnett, P.R. – Mehta, P.N. *Textile Res. J.*, červen 1984, 471-478 s.
- [27] De Boer, J. J., *Textile Research Journal*, 1980, 50, 624-631 s.
- [28] Tanner, D. *Development of Textile Yarns Based on Customer Preferences* (přednáška), Manchester (Great Britain): University of Manchester, 1979
- [29] DIN 53924, 1978
- [30] Lago, M. – Araujo, M. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 234, 35-43 s.
- [31] Kamath, Y.K. – Hornby, S.B. – Weigmann, H.-D. – et al. *Textile Research Journal*, 1994, 64, 33-40 s.
- [32] ČSN 80 0831, *Determination of absorbability of flat textiles*, [199-?]
- [33] Militký, J. *Úpravy technických textilií* [interní zdroj], Technická univerzita v Liberci. Fakulta textilní. Katedra textilních materiálů, 2003, 23 s.
- [34] Bruno, G. – Capezzuto, P. – Madan, A. *Plasma Deposition of Amorphous Silicon-Based Materials*, New York (USA), Academic Press, 1995, (23-52 s), ISBN 0-12-137940-X
- [35] Chapman, B. *Glow Discharge Processes-Sputtering and Plasma Etching*, New York (USA), John Wiley and Sons, 1980, (99-109 s.) ISBN 0-471-07828-X
- [36] Conrads, H. – Schmidt, M. *Plasma generation and plasma sources*, Plasma Sources Tech., 2000, 9, 441-454 s.
- [37] Martišovič, V. *Základy fyziky plazmy*, Učebný text pre 3. ročník magisterského štúdia, KFP Bratislava, 2004
- [38] Siemens, W. *Ozone creation in DBD*, Poggendorfs Ann. Phys. Chem., 1857, 102, 66 s.
- [39] Chan, C.M – Ko, T.M. – Hiraoka H. *Polymer surface modification by plasma and photons*, Surface Science reports, 1996, 24, 1-54 s.
- [40] Brennan, W.J. – Feast, W.J. – Munro, H.S. – et al. *Polymer*, 1991, 32, 1527 s.
- [41] Jinchang, P. – Baokkan, Z. *Interaction of low temperature plasma with poly(ethylene glycol terephthalate) fabrics*, Materials chemistry and physics, 1998, 20, 2, 99-105 s.
- [42] Foerch, R. – McIntyre, N.S. – Sodhi, R.N.S. – et al. *Journal Application Polymer Science*, 1990, 40, 1815 s.
- [43] Friedrich, J. – Loeschcke, I. – Frommelt, H. *Ageing and degradation of poly(ethylene terephthalate) in an oxygen plasma*, Polymer Degradation and stability, 1991, 31, 1, 97-114 s.
- [44] Fozza, A.C. – Roth, J. – Klemberg-Sapieha, J.E. – et al. *Oxidation and ablation of polymers by vacuum-UV radiation from low pressure plasma*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B1997, 131, 205-210 s.
- [45] Wertheimer, M.R. – Fozza, A.C. – Hollander A. *Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: The role of VUV radiation*; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1999, 151, 65-75 s.
- [46] Takacs, G. A. – Vukanovic, V. – Tracy, D. – et al. *Photoetching and modification of organic polymer surfaces with vacuum UV Radiation*, Polymer Degradation and Stability, 1993, 40, 73-81 s.
- [47] Dhayal, M. – Alexander, M.R. – Bradley J. W. *The surface chemistry resulting from low-pressure plasma treatment of polystyrene: The effect of residual vessel bound oxygen*; www.elsevier.com – právě v tisku
- [48] Zhang, J. *The surface characterization of mulberry silk grafted with acrylamide by plasma copolymerization*, Journal of applied polymer science, 1997, 64, 9, 1713-1717 s.
- [49] Lemura, M. – Takekawa, T. – Asakura, T. *Characterization of low-temperature plasma treated silk fibroin fabrics by ESCA and the use of the fabrics as an enzyme-immobilization support*, Biomaterials, 1992, 13, 5, 276-280 s.

- [50] Nadiger, G. S. – Bhat, N.V. *Effect of plasma treatment on the structure and allied textile properties of mulberry silk*, Journal of applied polymer science, 1985, 30, 10, 4127-4136 s.
- [51] Selli, E. – Riccardi, C. – Massfra, M.R. – et al. *Surface modifications of silk by cold SF₆ plasma treatment*, Macromolecular chemistry and physics, 2001, 202, 9, 1672-1678 s.
- [52] Hirotsu, T. – Asai, N. *Graft-polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate onto plasma pretreated cotton, silk, and polyester fibers*, Journal of macromolecular science-chemistry, 1991, 28, 5-6, 461-473 s.
- [53] Shukla, S.R. *Environment-friendly processing of protein fibrous*, Indian journal of fibre & textile research, 2001, 26, 1-2, 116-124 s.
- [54] Iriyama, Y. – Mochizuki T. – Watanabe M. – et al. *Plasma treatment of silk fabrics for better dyeability*, Journal of photopolymer science and technology, 2002, 15, 2, 299-306 s.
- [55] Iriyama, Y. *Preparation of silk film and its plasma treatment for better dyeability*, Journal of photopolymer science and technology, 2003, 16, 1, 75-80 s.
- [56] Wong, K.K. – Tao, X.M. – Yuen, C.W.M. – et al. *Effect of plasma and subsequent enzymatic treatments on linen fabric*, Journal of the society of dyers and colorists, 2000, 116, 7-8, 208-214 s.
- [57] Wong, K.K. – Tao, X.M. – Yuen, C.W.M. – et al. *Wicking properties of linen treated with low temperature plasma*, Textile Research Journal, 71 (1) (2001), 49-56.
- [58] Vladimirtseva, E.L. – Sharnina, L.V. – Blinichev, A.I.B. – et al. *Use of low-temperature plasma for improvement of the quality of printed linen-containing fabrics*, Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii khimiya i khimicheskaya tekhnologiya, 1993, 36, 5, 115-118 s.
- [59] Wong, K.K. – Tao, X.M. – Yuen, C.W.M. – et al. *Topographical study of low temperature plasma treated flax fibers*, Textile Research Journal, 2000, 70, 10, 886-893 s.
- [60] Lee, S.G. – Choi, S.S. – Park W.H. et al. *Characterization of surface modified flax fibers and their biocomposites with PHB*, Macromolecular symposia, 2003, 197, 89-99 s.
- [61] Czernichowski, A. – Janča, J. *Wool treatment in the gas flow from gliding discharge plasma at atmospheric pressure*, Surface and Coatings Technology, 1998, 98, 1-3, 1112-1115 s.
- [62] Chen, J.R. *Study on free radicals of cotton and wool fibers treated with low-temperature plasma*, Journal of applied polymer science, 1996, 62, 9, 1325-1329 s.
- [63] Lee, M. – Wakida, T. – Lee, M.S. – et al. *Dyeing transition temperature of wools treated with low temperature plasma, liquid ammonia, and high-pressure steam in dyeing with acid and disperse dyes*, Journal of applied polymer science, 2001, 80, 7, 1058-1062 s.
- [64] Yoon, N. – Lim, J.Y. *Mechanical and dyeing properties of wool and cotton fabrics treated with low temperature plasma and enzymes*, Textile Research Journal, 1996, 66, 5, 329-336 s.
- [65] Radetic, M. – Jovic, D. – Jovancic, P. – et al. *Recycled-wool-based nonwoven material as a sorbent for lead cations*, Journal of applied polymer science, 2003, 90, 2, 379-386 s.
- [66] Kim, M.S. – Kang, J.T. *Dimensional and surface properties of plasma and silicone treated wool fabric*, Textile Research Journal, 2002, 72, 2, 113-120 s.
- [67] Tokino, S. – Wakida, T. – Uchiyama, H. – et al. *Laundering shrinkage of wool fabric treated with low-temperature plasmas under atmospheric-pressure*, Journal of the society of dyers and colourists, 1993, 109, 10, 334-335 s.

- [68] Zuchairan, I.M. – Pailthorpe, M.T. – David S.K. *Effect of glow discharge-polymer treatments on the shrinkage behavior and physical properties of wool fabric*, Textile Research Journal, 1997, 67, 1, 69-74 s.
- [69] Shin, H. – Tokino, S. – Ueda, M. *Effect of low-temperature air-plasma treatment on wool dyeing and its color fastness*, Textile Research Journal, 1999, 55, 3, 155-158 s.
- [71] Janci, V. – Smejkal, P. – Lapcik, L. – et al. *The influence of low-temperature plasma on wool and some other natural polymers*, Chemické listy, 1984, 78, 10, 1078-1086 s.
- [72] Wakida, T. – Lee, M. – Sato, Y. – et al. *Dyeing properties of oxygen low-temperature plasma-treated wool and nylon 6 fibers with acid and basic dyes*, Journal of the society of dyers and colorists, 1996, 112, 9, 233-236 s.
- [73] Jin, J.C. – Dai, J.J. *Dyeing behaviour of nitrogen, low-temperature glow discharge treated wool*, Indian journal of fibre & textile research, 2003, 28, 4, 477-479 s.
- [74] Shekar, R.I. – Bajpai, S.K. *Effect of oxygen plasma on woollen fabric properties*, Indian journal of fiber & textile research, 2000, 25, 3, 229-231 s.
- [75] Kan, C.V. – Chan, K. – Yuen C.W.M. – et al. *Surface properties of low-temperature plasma treated wool fabrics*, Journal of Materials Processing Technology, 1998, 83, 180–184 s.
- [76] Radetic, M. – Jovic, D. – Jovancic P. – et al. *The effect of low-temperature plasma pretreatment on wool printing*, Textile chemist and colorist & American dyestuff reporter, 2000, 32, 4, 55-60 s.
- [77] Ryu, J. – Wakida, T. *Effect of corona discharge on the surface of wool and its application to printing*, Textile Research Journal, 1991, 61, 10, 595- 601 s.
- [78] Dai, X.J. – Elms, F.M. – George, G.A. *Mechanism for the plasma oxidation of wool fiber surfaces from XPS studies of self-assembled monolayers*, Journal of applied polymer science, 2001, 80, 9, 1461-1469 s.
- [79] Nakashima, Y. – Tahara, M. – Kimura, H. – et al. *Morphology on the surface of wool fibers treated with glow discharge under atmospheric pressure*, Sen-i Gakkaishi, 1998, 54, 10, 496-501 s.
- [80] Molina, R. – Jovancic, P. – Comelles, F. et al. *Shrink-resistance and wetting properties of keratin fibers treated by glow discharge*, Journal Adhesion Science Technology, 2002, 16, 11, 1469-1485 s.
- [81] Kan, C.W. – Chan, K. – Yuen, C.W.M. – et al. *Plasma modification on wool fibre: effect on the dyeing properties*, Journal of the society of dyers and colorists, 1998, 114, 2, 61-65 s.
- [82] Kan, C.W. – Chan, K. – Yuen, C.W.M. – et al. *The effect of low-temperature plasma on the chrome dyeing of wool fibre*, Journal of Materials Processing Technology, 1998, 82, 122–126 s.
- [83] Wakida, T. – Tokino, S. – Niu S. – et al. *Dyeing properties of wool treated with low-temperature plasma under atmospheric pressure*, Textile Research Journal, 1993, 63, 8, 438-442 s.
- [84] Wakida, T. – Choi, S. – Cho, S. – et al. *Effect of low temperature plasma treatment on color of wool and nylon 6 fabrics dyed with natural dyes*, Textile Research Journal, 1998, 68, 11, 848-853 s.
- [85] Osenberg, F. – Theirich, D. – Decker, A. – et al. *Process control of a plasma treatment of wool by plasma diagnostics*, Surface and Coatings Technology, 1999, 116-119, 808-811 s.
- [86] Thomas, H. – Klausen, T. – Merten, T. – et al. *Recent developments in the plasma treatment of wool*, Abstracts of papers of the American chemical society, 1996, 1, 212 s.

- [87] Hocker, H. – Thomas, H. – Klausen, T. – et al. *Corona and plasma treatment of wool - consequences of surface-structure and dyeing behavior*, Abstracts of papers of the American chemical society, 1993, 206, 17 s.
- [88] Ozdogan, E. – Saber, R. – Ayhan, H. –et al. *A new approach for dyeability of cotton fabrics by different plasma polymerization methods*, Coloration technology, 2002, 118, 3, 100-103 s.
- [89] Chen, J.R. *Study on free radicals of cotton and wool fibers treated with low-temperature plasma*, Journal of applied polymer science, 1996, 62, 9, 1325-1329 s.
- [90] Malek, R.M.A. – Holme I. *The effect of plasma treatment on some properties of cotton*, Iranian polymer journal, 2003, 12, 4, 271-280 s.
- [91] Zhang, J. – France, P. – Radomyselskiy, A. – et al. *Hydrophobic cotton fabric coated by a thin nanoparticulate plasma film*, Journal of applied polymer science, 2003, 88, 6, 1473-1481 s.
- [92] McCord, M.G. – Hwang, Y.J. – Qiu Y. – et al. *Surface analysis of cotton fabrics fluorinated in radio-frequency plasma*, Journal of applied polymer science, 2003, 88, 8, 2038-2047 s.
- [93] Ward, T.L. – Jung H.Z. – Hinojosa, O. – et al. *Effect of RF cold plasmas on polysaccharides*, Surface science, 1978, 76, 1, 257-273 s.
- [94] Poll, H.U – Schladitz, U. – Schreiter S. *Penetration of plasma effects into textile structures*, Surface and Coating Technology, 2001, 142-144, 489-493 s.
- [95] Ward, T.L. – Hinojosa, O. – Benerito, R.R. *Irradiation of cotton in RF plasma containing nitrogen and hydrogen*, Polymer photochemistry, 1982, 2, 2, 2109-2124 s.
- [96] Jahagirdar, C.J. – Srivastava Y. *Effects of plasma treatment and metal-ion chelation on lightfastness of dyed polyester/cotton fabric*, Journal of applied polymer science, 2001, 82, 2, 292-299 s.
- [97] Ráhel, J. – Šimon, M. – Černák, M. – et al. *Hydrophilization of polypropylene nonwoven fabric using surface barrier discharge*, Surface and Coatings Technology, 2003, 169-170, 604-608 s.
- [98] Tsuchiya, Y. – Akutu, K. – Iwata A. *Surface modification of polymeric materials by atmospheric plasma treatment*, Progress in Organic Coatings, 1997, 34, 1-4, 100-107 s.
- [99] Sarmadi, A.M. – Ying, T.H. – Denes, F. *HMDSO-plasma modification of polypropylene fabrics*, European Polymer Journal, 1995, 31, 9, 847- 857 s.
- [100] Sarmadi A.M., Ying T.H., Denes F.: *Surface Modification of Polypropylene fabric by Acrylonitrile Cold Plasma*, Textile Research Journal, 63 (12), (1993), 697-705.
- [101] Sarmati, A.M. – Ying, T.H. – Denez, F. *Surface modification of polypropylene fabric by acrylonitrile cold plasma*, Textile Research Journal, 1993, 63, 12, 697-705 s.
- [102] Chen, K.S. – Tsai, J.C. – Chou, C.W. – et al. *Effects of additives on the photo-induced grafting polymerization of N-isopropylacrylamide gel onto PET film and PP nonwoven fabric surface*, Materials Science and Engineering, 2002, 20, 203–208 s.
- [103] Tyan, Y.C. – Liao, J.D. – KLauser, R. et al. *Assessment and characterization of degradation effect for the varied Degrees of ultra-violet radiation onto the collagen-bonded Polypropylene non-woven fabric surfaces*, Biomaterials, 2002, 23, 65-76 s.
- [104] McCord, M.G. – Hwang, Y.J. – Hauser P.J. – et al. *Modifying nylon and polypropylene fabrics with Atmospheric pressure plasmas*, Textile Research Journal, 2002, 72, 6, 491-492 s.
- [105] Wei, Q.F. – Mather, R.R. – Fortheringham, A.F. – et al. *Dynamic wetting of fibers observed in an environmental scanning electron microscope*, Textile Research Journals, 2003, 73, 6, 557-561 s.

- [106]Feldman, D. – Denes, F. – Zeng, Z. et al. *Polypropylene fiber-matrix bonds in cementitious composites*, Journal of adhesion science and technology, 2000, 14, 13, 1705-1721 s.
- [107]Hochart, F. – De Jaeger, R. – Levalois-Grützmacher, J. *Graft-polymerization of a hydrophobic monomer onto pan textile by low-pressure plasma treatments*, Surface and coatings technology, 2003, 165, 2, 201-210 s.
- [108]Akovali, G. – Gundogan, G. *Studies on flame retardancy of polyacrylonitrile fiber treated by flame-retardant monomers in cold-plasma*, Journal of applied polymer science, 1990, 41, 9-10, 2011-2019 s.
- [109]Pane, S. – Tedesco, R. *Acrylic Fabrics Treated with Plasma for Outdoor Applications*, Journal of industrial textiles, 2001, 31, 2, 1528-0837 s.
- [110]Bismarck, A., Kumru, M.E., Springer, J. *Influence of Oxygen Plasma Treatment of PAN-Based Carbon Fibers on Their Electrokinetic and Wetting Properties*, Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 210, 60-72 s.
- [111]Ulbricht, U. – Belfort, G. *Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma*, Journal of Membrane Science, 1996, 111, 193-215 s.
- [112]Chen, J.R. *Free radicals of fibers treated with low-temperature plasma*, Journal of applied polymer science, 1991, 42, 7, 2035-2037 s.
- [113]Peijs, T. – Vanvught, R.J.M. – Govaert L.E. *The effect of sputter etching on the surface characteristics of black-dyed polyamide fabrics*, Journal of the society of dyers and colorists, 1992, 108, 5-6, 278-282 s.
- [114]Yip, J. – Chan, K. – Sin, K.M. – et al. *Study of physico-chemical surface treatments on dyeing properties of polyamides. Part 2: Effect of UV excimer laser irradiation*, Coloration technology, 2002, 118, 31-34 s.
- [115]Yip, J. – Chan, K. – Sin, K.M. – et al. *Study of plasma-etched and laser-irradiated polyamide material*, Materials research innovations, 2002, 6, 2, 44-50 s.
- [116]Iriyama, Y. – Yasuda, T. – Cho, D.L. – et al. *Plasma surface-treatment on nylon fabrics by fluorocarbon compounds*, Journal of applied polymer science, 1990, 39, 2, 249-264 s.
- [117]Oh, K.W. – Kim, S.H. – Kim, E.A. *Improved surface characteristics and the conductivity of polyaniline-nylon 6 fabrics by plasma treatment*, Journal of applied polymer science, 2001, 81, 3, 684-694 s.
- [118]Dietzel, D. – Przyborwski, W. – Nocke, G. – et al. *Investigation of PVD arc coatings on polyamide fabrice*, Surface and Coating Technology, 2000, 135, 75-81 s.
- [119]Watanabe, H. – Furukawa, M. – Takata, T. – et al. *Surface improvements of aramid fibers by physical treatments*, Macromolecular symposia, 2000, 159, 131-141 s.
- [120]Salehi-Moberakeh, H. – Ait-Kadi, A. – Brisson, J. *Improvement of mechanical properties of composites through polyamide grafting onto Kevlar fibers*, Polymer engineering and science, 1996, 36, 6, 778-785 s.
- [121]Park, B.Y. – Kim S.C. *A study of the interlaminar fracture toughness of a carbon-fiber/epoxy composite containing surface-modified short Kevlar fibers*, Composites Science and Technology, 1998, 58, 1599-1606 s.
- [123]Park, J.M. – Kim, D.S. – Kim, S.R. *Improvement of interfacial adhesion and nondestructive damage evaluation for plasma-treated BPO and kevlar fibers/epoxy composites using micromechanical techniques and surface wettability*, Journal of colloid and interface science, 2003, 264, 2, 431-445 s.
- [124]Zhang, Z. – Liang, H.J. – Hou, X.H. – et al. *Plasma surface modification of poly (m-aramide) fabric for adhesion improvement to fluorosilicone rubber*, Journal of adhesion science and technology, 2001, 15, 7, 809-822 s.

- [125]Plawky, U. – Londschien, M. – Michaeli, W. *Surface modification of an aramid fibre treated in a low-temperature microwave plasma*, Journal of materials science, 1996, 31, 22, 6043-6053 s.
- [126]Pitt, W.G. – Lakenan, J.E. – Strong, A.B. *The influence of plasma gas species on the adhesion of thermoplastic to organic fibers*, Journal of applied polymer science, 1993, 48, 5, 845-856 s.
- [127]Wu S.R., Sheu G.S., Shyu S.S.: *Kevlar fiber-epoxy adhesion and its effect on composite mechanical and fracture properties by plasma and chemical treatment*, Journal of applied polymer science, 62 (9) (1996), 1347-1360.
- [128]Biro, D.A. – Pleizier, G. – Deslandes, Y. *Application of the microbond technique 4. improved fiber matrix adhesion by RF plasma treatment of organic fibers*, Journal of applied polymer science, 1993, 47, 5, 883-894 s.
- [129]Sheu, G. S. – Shyu, S.S. *Surface properties and interfacial adhesion studies of aramid fibers modified by gas plasmas*, Composites Science and Technology, 1994, 52, 4, 489-497 s.
- [130]Sheu, G.S. – Shyu, S.S. *Surface modification of kevlar-149 fibers by gas plasma treatment 2. improved interfacial adhesion to epoxy-resin*, Journal of adhesion science and technology, 1994, 8, 9, 1027-1042 s.
- [131]Kupper, K. – Schwartz P. *Modification of the fiber matrix interface of p-aramid fibers using gas plasmas*, Journal of adhesion science and technology, 1991, 5, 2, 165-176 s.
- [132]Sheu, G.S. – Shyu, S.S. *Surface modification of kevlar 149 fibers by gas plasma treatment 1. morphology and surface characterization*, Journal of adhesion science and technology, 1994, 8, 5, 531-542 s.
- [133]Hwang, Y. – Qiu, Y. – Zhang, C. – et al. *Effects of atmospheric pressure helium/air plasma treatment on adhesion and mechanical properties of aramid fibers*, Journal of adhesion science and technology, 2003, 17, 6, 847-860 s.
- [134]Bor, Z. – Jang, Y. *Control of interfacial adhesion in continuous carbon and kevlar fiber reinforced polymer composites*, Composites science and technology, 1993, 44, 4, 333-349 s.
- [135]Kobayashi, S. – Wakida, T. – Niu, S. – et al. *The effect of sputter etching on the surface characteristics of dyed aramid fabrics*, Journal of the society of dyers and colourists, 1995, 111, 3, 72-76 s.
- [136]Yamada, K. – Haraguchi, T. – Kajiyama, T. *Plasma-graft polymerization of vinyl monomers with reactive groups onto a surface of poly (p-phenylene terephthalamide) fiber*, Journal of applied polymer science, 1996, 60, 11, 1847-1853 s.
- [137]Qi, W. – Kaliaguine, S. – Aitkadi A. *Catalytic grafting - a new technique for polymer fiber composites .3. Polyethylene plasma-treated kevlar(tm) fibers composites - analysis of the fiber surface*, Journal of applied polymer science, 1993, 48, 1, 121-136 s.
- [138]Brown, J.R. – Chappell, P.J.C. – Mathys Z. *Plasma surface modification of advanced organic fibers .1. Effects on the mechanical, fracture and ballistic properties of aramid epoxy composites*, Journal of materials science, 1991, 26, 15, 4172-4178 s.
- [139]Brown, J.R. – Chappell, P.J.C. – George, G.A. *Plasma surface modification of advanced organic fibers Part III*, Journal of materials science letters, 1992, 27, 6475-6480 s.
- [140]Brown, J.R. – Chappell, P.J.C. – George, G.A. *Plasma surface modification of advanced organic fibers IV Evidence of chemical bonding between epoxy resins and fiber surface amine groups*, Journal of materials science letters, 1993, 12, 10, 754-757 s.
- [141]Brown, J.R. – Mathys Z. *Plasma surface modification of advanced organic fibers .5. effects on the mechanical properties of aramid/phenolic composites*, Journal of materials science, 1997, 32, 10, 2599-2604 s.

- [142] Kobayashi, S. – Wakida, T. – Niu, S. – et al. *Change in color of dyed aramid fabrics by sputter etching*, *Journal of the society of dyers and colorists*, 1995, 111, 4, 111-114 s.
- [143] Yamada, K. – Haraguchi, T. – Kajiyama, T. *Plasma-graft polymerization of vinyl monomers with reactive groups onto a surface of poly(p-phenylene terephthalamide) fiber*, *Journal of applied polymer science*, 1996, 60, 1847-1853 s.
- [144] Jin, S.J. – Chang, C.X. – Wang, X. – et al. *Plasma modified polyaramid fiber surface and fiber/epoxy interface*, *Journal of adhesion*, 1996, 59, 1-4, 251-263 s.
- [145] Rallis, G. – Tarantili, P.A. – Andreopoulos A.G. *Epoxy resin composites with surface modified aramid fibers*, *Advanced composites letters*, 2000, 9, 2, 127-133 s.
- [146] Pitt, W.G. – Lakenan, J.E. – Fogg, D.M. – et al. *Enhanced interfacial adhesion of fibers to thermoplastic - comparison of polyaramid and glass*, *Sample quarterly-society for the advancement of material and process engineering*, 1991, 23, 1, 39-50 s.
- [147] Shaker, M. – Kamel, I. – Ko, F. – et al. *Improvement of the interfacial adhesion between kevlar fiber and resin by using RF plasma*, *Journal of composites technology & research*, 1996, 18, 4, 249-255 s.
- [148] Luo, S. – Oij, W.J. *Surface modification of textile tire cords by plasma polymerization for improvement of rubber adhesion*, *Rubber chemistry and technology*, 1999, 73, 121-137 s.
- [149] Masaru, M. – Yoshikimi, U. – Yoshito I. *Surface modification of aramid fiber by graft polymerization*, *Polymer*, 1994, 35, 24, 5336-5341 s.
- [150] Finch, J.F. – Poulsen, G.G. – Pitt, W.G. *Degradation of organic fibers in radio-frequency plasma*, *Sample quarterly-society for the advancement of material and process engineering*, 1992, 23, 2, 48-53 s.
- [151] Richardi, C. – Barni, R. – Selli, E. – et al. *Surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibers induced by radio frequency air plasma treatment*, *Applied Surface Science*, 2003, 211, 386-397 s.
- [152] Ferrero, F. *Wettability measurements on plasma treated synthetic fabrics by capillary rise method*, *Polymer Testing*, 2003, 22, 571-578 s.
- [153] Oktem T. – Seventekin N. *Improvement in surface-related properties poly (ethylene terephthalate)/cotton fabrics by glow-discharge treatment*, *Department of Textile Engineering*, 2000, 7
- [154] Pastore, CH.M. – Kiekens, P. *Surface Characteristic of fibers and textiles*, New York (USA): Marcel Dekker, 2001, 49-57 s., ISBN 0-8247-0002-3
- [155] Pastore CH.M., Kiekens P.: *Surface Characteristic of fibers and textiles*, New York (USA): Marcel Dekker, 2001, 203-215 s., ISBN 0-8247-0002-3
- [156] Negulescu, I.I. – Despa, S. – Chen J. – et al. *Characterizing polyester fabrics treated in electrical discharges of radio-frequency plasma*, *Textile research journal*, 2000, 70, 1, 1-7 s.
- [157] Friedrich, J. – Loeschke, I. – Frommelt, H. *Ageing and degradation of poly (ethylene terephthalate) in an oxygen plasma*, *Polymer degradation stability*, 1991, 31, 1, 97-114 s.
- [158] Wrobel, A.M. – Kryszewski, M. *Effect of plasma treatment and metal - ion chelation on lightfastness of dyed polyester/cotton fabric*, *Polymer*, 1978, 19, 90-950 s.
- [159] Jahagirdar, C.J. – Venkatakrishnan, S. *Antisoling of polyester (PET) by a Novel Method of plasma treatments and its evaluation by color measurement*, *Journal Of Applied Polymer Science*, 1990, 41, 117-128 s.
- [160] Titov, V.A. – Kuvaldina, E.V. – Smirnov, S.A. – et al. *The treatment of textile materials in air Plasma*, *High Energy Chemistry*, 2002, 36, 121-125 s.
- [161] Jahagirdar, C.J. – Srivastava Y. *Effect of plasma treatment on surface structure and properties of PES fabric*, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82, 292-299 s.

- [162] Ferrero, F. *Wetability measurements on plasma treated synthetic fabrics by capillary rise method*, Polymer, 2003, 22
- [163] Wakida, T. – Tokino, S. – Shouhua, N. – et al. Surface characteristic of wool and PET fabric and film treated with low-temperature plasma under atmospheric pressure, Textile, 62 (8) (1993), 433 - 438.
- [164] Negulescu, I.I. – Despa, S. – Chen, J. – et al. *Characterizing PES fabric treated in electrical discharges of RF plasma*, Textile, 2000, 70, 1, 1-7 s.
- [165] Sarmadi, M. – Denes, A.R. – Denes F. *Improved dyeing properties of SiCl₄ (ST)-plasma treated PES fabric*, Textile Chemist and Colorist, 1996
- [166] Okuno, T. – Yasuda, T. *Effect of crystallinity of PET and nylon 66 fibers on plasma etching and dyeability characteristics*, Textile Research Journal, 1992, 62, 8, 474-480 s.
- [167] Chen, J.R. *Free radicals of fibers treated with low temperature plasma*, Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42, 2035-2037 s.
- [168] Yang, M.R. – Chen, K.S. *The antibacterial activities of hydrophilic-modified nonwoven PET*, Materials Science and Engineering, 2002, 20, 167-173 s.
- [169] Yuranova, T. – Rincon, A.G. – Bozzi A. – et al. *Antibacterial textiles prepared by RF-plasma and vacuum-UV mediated deposition of silver*, Journal of Photochemistry and Photobiology a Chemistry, 2003, 161, 27-34 s.
- [170] Manenq, F. – Carlotii, S. – Mas, A. *Some plasma treatment of PET fibers and adhesion testing to rubber*, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1999, 11-17 s.
- [171] Bhat, N.V. – Benjamin, Y.V. *Surface resistivity behavior of plasma treated and plasma grafted cotton and polyester*, Textile, 1999, 69, 1, 38-42 s.
- [172] Oktem, T. – Ayham, H. – Seventekin N. – et al. *Modification of PES fabric by in situ plasma or post-plasma polymerization of acrylic acid*, Dept. of Textile Engineering, 1999, 115
- [173] Hisieh, Y. – Timm, D.A. – Wu, M. *Solvent- and Glow- discharge Induced surface Wetting and Morphological changes of Poly (ethylene terephthalate) PET*, Journal of Applied Polymer Science, 1989, 38, 1719-1737 s.
- [174] Cioffi M.O.H. – Voorwald H.J.C. – Mota R.P. *Surface energy increase of oxygen-plasma-treated PET*, Materials characterization, 2003, 50, 2-3, 209-215 s.
- [175] Šimor, M. – Rahel, J. – Cernak, M. – et al. *Atmospheric-pressure plasma treatment of polyester nonwoven fabrics for electroless plating*, Surface&coatings technology, 2003, 172, 1, 1-6 s.
- [176] Sarmadi, A.B. – Kwon, Y. *Improved water repellency and surface dyeing of polyester fabric by plasma treatment*, Textiles and Design, 1993, 24, 12 s.
- [177] Palmers, I.R. – Greger, R. *Plasma treatment for the dry conversion of non-woven PP, PET, PBT for improved wettability, hydrophobicity, oleophobicity and other properties*, Company-Europlasma, 2003
- [178] Leinte, K. – Schmalz, R. *Koronabehandlung von Polyestergeweben*, Melliand Textilberichte, 2003, 7-8, 636 s.
- [179] Riccardi, C. – et al., App. Surf. Sci., 2003, 211, 386-397 s.
- [180] Erikson, K.E.L. – Cvago-Paulo, A. *Enzyme Applications in Fibers Processing*, Americana Society Symposium Series 687, Washington DC: USA, Americana Chemical Society, 1998
- [181] Hsien, Y.L. – Cram L. Textile Research Journal, 1998, 68, 5, 311 s.
- [182] Petita, S. – Laurensa, P. – Amouroux, J. – et al. *Excimer laser treatment of PET before plasma metallization*, Applied Surface Science, 2000, 168, 300-303 s.

- [183]Wonga, W. – Chana, K. – Wing, K. – et al. *Surface structuring of poly(ethylene terephthalate) fibers with a UV excimer laser and low temperature plasma*, Journal of Materials Processing Technology, 2000, 103, 225-229 s.
- [184]Yasuda, Y. – Okuno, T. – Miyama, M. – et al. *Penetration of plasma surface modification. I. CF₄ and C₂F₄ glow discharge plasmas*, Journal of polymer science part A – Polymer chemistry, 1994, 32, 10, 1839-1845 s.
- [185]Spitsin, V.M. – et al. *Process and apparatus for the treatment of inner surfaces of porous moving webs by electric discharges at about atmospheric pressure*, Softal Electronic, EP0893535, 1999
- [186]Verschuren, J. *Gas flow around and through textile structures during plasma treatment*, [CD-ROOM], AUTEX-Association of Universities for Textiles, World Textile Conference - 4th Autex Conference; Roubaix (France), 22-24th June 2004, Conference Proceedings.
- [187]Rahel, J. – Chen, W. – Roth, J.R. *The Penetration Depth of Plasma Treatment into Porous Media at Atmospheric Pressure*, IEEE International Conference on Plasma Science, 2003, 299 s., ISSN 0730-9244
- [188]Wiener J. *Vzlínání kapaliny*, [CD-ROOM], Výzkumné centrum TEXTIL, Liberec, Technická univerzita v Liberci. Fakulta textilní. Katedra Textilního Zušlechťování, 2001, Reg.č.: LN00B090
- [189] Ochranné oděvy – Elektrostatické vlastnosti EN 1149-1
- [190] Pluhař, J – et al. *Nauka o materiálu*, SNTL Praha, 1993, 96-98 s.
- [191] ČSN 80 0828 – Stanovení savosti vůči vodě

7. Seznam pojmů a zkratek

RF	Radiofrekvenční výboj
MW	Mikrovlnný výboj
DBD	Dielectric barrier Discharge – Dielektrický Bariérový Výboj
SBD	Surface Barrier Discharge – Povrchový Bariérový Výboj
OAUGDP	One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma
Kopolymer	Syntetizuje se ze dvou nebo několika odlišných monomerů, nebo-li komonomerů
Kopolymerizace	Chemická reakce, při níž vzniká kopolymer

8. Publikační činnost autora

Příspěvky v mezinárodních časopisech:

1. Píchal, J. – Koller, J. – Aubrecht, L. – Vatuňa, T. – Špatenka, P. – Wiener, J. *Application of atmospheric corona discharge for PES fabric modification*, Czech Journal of Physics, 54, 2004, 828-834 s., ISSN 0011-4626
2. Vatuňa, T. – Špatenka, P. – Wiener, J. – Píchal, J. – Koller, J. – Aubrecht, L. *Plasma modification of polyester fabric*, Czech Journal of Physics, 54, 2004, 475-482 s., ISSN 0011-4626
3. Píchal, J. – Koller, J. – Aubrecht, L. – Vatuňa, T. – Špatenka, P. *PES fabric modification with a corona discharge*, Problems of Atomic Science and Technology, Series: Plasma Physics, 10, 2005, 1, 1, 175-177 s.

Příspěvky ve sbornících:

1. Vatuňa, T. – Vik, M. – Viková, M. – et al. *Plasma modification of the PES by oxygen and nitrogen plasma*, 5th International conference: "TEXSCI 2003" (Textile Science 2003), Liberec, 16-18th June 2003, ISBN 80-7083-711-X
2. Vatuňa, T. – Martínková, L. – Špatenka, P. – et al. Summer School, Plasma modification of the PES, "Technology of carbon Surfaces", Łódź, Szklarska Poręba - Liberec, 21-25th October 2003
3. Vatuňa, T. – Martínková, L. – Špatenka, P. – et al. *Plasma modification of the PES*, 2nd Indo-Czech textile research conference, "Advances in textile products, process & machinery engineering", Coimbatore (India), 28-29th November 2003, Conference Proceedings
4. Vatuňa, T. – Wiener, J. – Martínková, L. – et al. *Etching OF PES by CF₄ a O₂ and comparison of the hydrophilicity measurement methods*, AUTEX-Association of Universities for Textiles, World Textile Conference -4th Autex Conference; Roubaix – France, 22-24th June 2004; Conference Proceedings
5. Píchal, J. – Aubrecht, L. – Vatuňa, T. – et al. *PES Textile Modification with Corona Discharge*, 10th Conf. On Plasma Phys. and Control. Fusion 2004, Alushta (Ukraine), 190 s.
6. Píchal, J. – Koller, J. – Vatuňa, T. – et al. *Application of Plasma for PES Fabric Treatment*, Int. Workshop on Plasma Polymers and Related Materials, Antalya (Turkey), 2004, 34 s.
7. Píchal, J. – Koller, J. – Vatuňa, T. – et al. *Textile Hydrophobicity Control by Plasma Discharges*, New Trends in Physics, Brno, 2004, 190-193 s., ISBN80-7355-024-5
8. Vatuňa, T. – Špatenka, P. *Penetration of the oxygen plasma trough layers of the polyester fabric*, 9th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 13-17th September, 2004, Conference Proceedings, 437 s.
9. Vatuňa, T. – Wiener, J. – Martínková L. – et al. *Comparison of the geometrically different materials by measurement of the hydrophilicity*, 11th International Conference, "STRUTEX 2004", Liberec, 6-7th December, 2004, ISBN 80-7083-891-4
10. Koller, J. – Píchal, J. – Vatuňa, T. – et al. *Application of Barrier Discharge Plasma for Polyester Fabric Treatment*, Joint Symposium of SAPP XV and EUJSP'05, January 15-20th 2005, Podbanske, Slovakia
11. Vatuňa, T. – Píchal, J. – Špatenka, P. – et al. *Plasma penetration through the PES fabrics sheaf in atmospheric corona and dielectric barrier discharges*, CAPPSA 2005, Bruges (Belgium), 30th August – 2nd September, Conference Proceedings, 275-280 s., ISBN 908086692

Příspěvky na konferencích:

1. Možnost úprav povrchu textilií pomocí plazmatu a mikrovln; Tomáš Vatuňa; Seminář Textilního Centra, Liberec, 11. Březen, 2003 – ústní prezentace
2. Plasma modification of the PES; Summer School; "TECHNOLOGY OF CARBON SURFACES"; Łódź; Szklarska Poręba – Liberec, 21.-25. říjen, 2003 – oral presentation
3. Plasma modification of polyester fabric; "21st Symposium on plasma physics and technology"; Praha, 14.-17. červen, 2004 – oral presentation