

MASARYKOVA UNIVERZITA
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ ELEKTRONIKY

Habilitační práce

Brno 2017

Dušan Kováčik



MASARYKOVA UNIVERZITA
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ ELEKTRONIKY



**Teplotne nerovnovážna plazma pri
atmosférickom tlaku ako účinný
nástroj povrchovej úpravy
materiálov**

Habilitační práce

Vědní obor: Fyzika plazmatu

Brno 2017

Mgr. Dušan Kováčik Ph.D.

Abstrakt

Predložená habilitačná práca predstavuje komentovaný súbor ôsmich publikovaných prác uchádzača, ktoré sa venujú problematike povrchových úprav širšieho spektra materiálov pomocou neizotermickej plazmy generovanej difúznym koplanárnym povrchovým bariérovým výbojom pri atmosférickom tlaku. Je rozdelená do štyroch kapitol, podľa tematického zamerania. Prvé dve kapitoly sa venujú úprave polymérnych materiálov, konkrétne netkaným textíliám (1. kapitola) a polymérnym fóliám (2. kapitola). 3. kapitola skúma možnosť plazmovej úpravy kovov a ich čistenia. Posledná, 4. kapitola ponúka pohľad na možnosti využitia neizotermickej plazmy pri plazmou asistovanej kalcinácii anorganických nanovlákién.

Abstract

Presented habilitation work is a compilation of eight commented author's works which deal with problem of surface treatment of various materials using non-isothermal plasma generated by diffuse coplanar surface barrier discharge at atmospheric pressure. It is divided into four chapters according to thematic focus. The first two chapters deal with the treatment of polymeric materials, namely non-woven fabrics (Chapter 1) and polymeric foils (Chapter 2). Chapter 3 examines the possibility of plasma treatment of metals and their cleaning. The last Chapter 4 offers a view of the using non-isothermal plasma for plasma assisted calcination of inorganic nanofibres.

Obsah

Zoznam komentovaných článkov	3
Úvod.....	4
1. Povrchové úpravy netkaných textílií využitím plazmy generovanej pri atmosférickom tlaku	5
1.1 Súčasný stav problematiky.....	5
1.2 Komentár ku publikovaným prácam	11
2. Povrchové úpravy polymérnych fólií využitím plazmy pri atmosférickom tlaku	16
2.1 Súčasný stav problematiky.....	16
2.2 Komentár ku publikovaným prácam	17
3. Povrchové úpravy kovov využitím plazmy generovanej pri atmosférickom tlaku	22
3.1 Súčasný stav problematiky.....	22
3.2 Komentár ku publikovaným prácam	23
4. Plazmou asistovaná kalcinácia anorganických nanovlákn využitím DCSBD	28
4.1 Súčasný stav problematiky.....	28
4.2 Komentár ku publikovaným prácam	29
Záver	32
Zoznam bibliografických odkazov	33
Príloha.....	37

Zoznam komentovaných článkov

1. M. Černák, L. Černáková, I. Hudec, **D. Kováčik**, A. Zahoranová, Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge and its applications for in-line processing of low-added-value materials, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 47 (2009) 22806. doi:10.1051/epjap/2009131.
2. **D. Kováčik**, M. Černák, A. Zahoranová, J. Ráhel', P. Sťahel, Low-cost, high-speed hydrophilic finishing of light weight polypropylene nonwovens by ambient air plasma, *Horizons in World Physics*, Vol. 288. - New York: Nova Science Publishers, 2017. S. 85-103. ISBN 978-1-63485-882-3.
3. J. Hanusová, **D. Kováčik**, M. Stupavská, M. Černák, I. Novák, Atmospheric pressure plasma treatment of polyamide-12 foils, *Open Chem.* 13 (2015) 382–388. doi:10.1515/chem-2015-0049.
4. J. Ráhel', M. Černák, **D. Kováčik**, Device for plasma surface treatment of material being selected from the group comprising film, paper, fabric, non-woven fabric, CZ 28677 U1, 2015.
5. L. Bónová, A. Zahoranová, **D. Kováčik**, M. Zahoran, M. Mičušík, M. Černák, Atmospheric pressure plasma treatment of flat aluminum surface, *Appl. Surf. Sci.* 331 (2015) 79-86. doi:10.1016/j.apsusc.2015.01.030.
6. J. Kršková, D. Skácelová, **D. Kováčik**, J. Ráhel', J. Preťo, M. Černák, Enhancement of carbon-steel peel adhesion to rubber blend using atmospheric pressure plasma, *EPJ Appl. Phys.* 75 (2016) 24714. doi:10.1051/epjap/2016150593.
7. V. Medvecká, **D. Kováčik**, A. Zahoranová, M. Stupavská, M. Černák, Atmospheric pressure plasma assisted calcination of organometallic fibers, *Mater. Lett.* 162 (2016) 79-82. doi:10.1016/j.matlet.2015.09.109.
8. V. Medvecká, **D. Kováčik**, Z. Tučeková, A. Zahoranová, M. Černák, Atmospheric pressure plasma assisted calcination of composite submicron fibers, *EPJ Appl. Phys.* 75 (2016) 24715. doi:10.1051/epjap/2016150585.

Úvod

Plazmové technológie, zamerané na povrchové úpravy materiálov, ponúkajú inovatívne riešenie mnohých problémov súvisiacich napr. s nedostatočnou zmáčavosťou alebo adhéziou materiálov. Úprava, resp. aktivácia povrchu plazmou predstavuje dôležitý stupeň v procese výroby, ktorý predchádza samotnej potlači alebo farbeniu výrobku, jeho spájaniu, laminovaniu, prípadne nanášaniu špeciálnych vrstiev. Plazmové technológie v prevažnej miere ponúkajú ekonomicky výhodný spôsob čistenia a aktivácie povrchu materiálu pred jeho ďalším spracovaním.

Predkladaná habilitačná práca si kladie za cieľ ponúknuť čitateľovi širší pohľad na problematiku povrchových úprav materiálov pomocou plazmy generovanej pri atmosférickom tlaku. Práca má podobu súboru uverejnených vedeckých prác autora doplnených príslušnými komentármi v primeranom rozsahu. Ako vhodný zdroj plazmy pri atmosférickom tlaku bol v prezentovaných prácach použitý Difúzny koplanárny povrchový bariérový výboj, ktorý je špeciálnym typom povrchových dielektrických bariérových výbojov. Autor práce sa aktívne podieľal na vývoji tohto typu výboja od jeho úplného začiatku v roku 2002. Difúzny koplanárny výboj bol navrhnutý a optimalizovaný predovšetkým na povrchovú úpravu polypropylénových netkaných textílií. Zistilo sa však, že generovaná plazma je vhodná aj na povrchovú úpravu širokého spektra ďalších materiálov ako napr. pevných polymérov, polymérnych fólií, kovov, dreva, kremíka, skla ale aj biologického materiálu (rastlinné semená).

Habilitačná práca svojím obsahom ilustruje potenciálne využitie difúzneho koplanárneho povrchového bariérového výboja pri *úprave netkaných textílií, polymérnych fólií, kovov (ocel', hliník)* a ako vhodného zdroja plazmy pre *plazmou asistovanú kalcináciu anorganických nanovlákién*.

1. Povrchové úpravy netkaných textílií využitím plazmy generovanej pri atmosférickom tlaku

V oblasti, zaoberajúcej sa povrchovou úpravou textilných materiálov pomocou plazmy, možno za prelomové obdobie považovať začiatok osemdesiatych rokov 20. storočia, kedy sa v laboratóriách po celom svete venovala veľká pozornosť práve výskumu zaoberajúcemu sa plazmovej úprave rôznych vláknových materiálov pri nízkom tlaku. Výsledky experimentov boli sľubné a poukazovali na možnosť dosiahnuť rôzne funkčné vlastnosti takto plazmou upravených textilných materiálov. Ako už bolo uvedené v úvode habilitačnej práce, hlavným diskutovaným zdrojom plazmy generovanej pri atmosférickom tlaku bude difúzny koplánarný povrchový bariérový výboj, pôvodne navrhnutý na dosiahnutie hydrofilnej úpravy polypropylénových netkaných textílií. Preto sa v tejto kapitole budem podrobnejšie venovať aj ostatným, potenciálne vhodným zdrojom plazmy pri atmosférickom tlaku, aby som mohol poukázať na ich výhody, resp. nevýhody pri použití v textilnom priemysle.

1.1 Súčasný stav problematiky

Napriek mnohým značným výhodám, ktoré boli demonštrované prostredníctvom laboratórnych a priemyselných prototypových plazmových zariadení, pracujúcich pri nízkom ako aj atmosférickom tlaku, nezaznamenala plazmová úprava textilných materiálov, v priemyselnom rozsahu, stále výrazný rozmach. Tento stav je spôsobený nedostatočným aplikovaným výskumom v danej oblasti, časovo náročným vývojom vhodných priemyselných plazmových systémov ako aj neskorým zameraním sa na vývoj *in-line* plazmových zdrojov operujúcich pri atmosférickom tlaku. Textilný priemysel, ktorý sa v súčasnosti dynamicky rozrástá v celosvetovom rozsahu, čelí veľkej výzve v súvislosti so snahou nahrádzať konvenčné, často environmentálne nevhodné výrobné procesy, novými, energeticky šetrnými alternatívnymi technológiami bez alebo s oveľa menším negatívnym dopadom na životné prostredie. Znamená to, že tradičné procesy úpravy textilných materiálov, využívajúce rôzne chemické látky v podobe kvapalných roztokov a lúhov, vyžadujúce obrovské množstvo vody, energie (súvisiacej so sušením), a produkujúce množstvo odpadových produktov musia byť postupne nahradené vhodnými alternatívnymi technológiami [1]. Práve plazmové technológie, za predpokladu ich úspešného vývoja na požadovanej priemyselnej úrovni, majú silný

potenciál ponúknuť alternatívne riešenie tohto závažného problému, a to environmentálne atraktívnym spôsobom umožňujúcim dosiahnutie požadovaných, nových funkčných vlastností textílií [2][3].

I keď plazmové technológie realizované pri nízkom tlaku ($\sim 0,01$ mbar) umožňujú konštrukciu zariadení na kontinuálnu úpravu napr. polymérnych fólií alebo netkaných textílií, vyžadujú si veľké množstvo čerpacích zariadení, vákuových ventilov, zariadení na meranie a kontrolu tlaku a celkovo komplikovanú konštrukciu. Cena týchto zariadení a ako aj náklady na samotnú úpravu sú veľmi vysoké a obmedzujú ich využitie len na úpravu materiálov s vysokou pridanou hodnotou [4]. Okrem toho sa plazmové technológie realizované pri nízkom tlaku dajú použiť len na úpravu tenkých netkaných textílií. Prirodzene preto prevláda snaha o realizáciu plazmovej úpravy lacných materiálov, ktorými netkané textílií sú, pri tlaku atmosférickom [3][5].

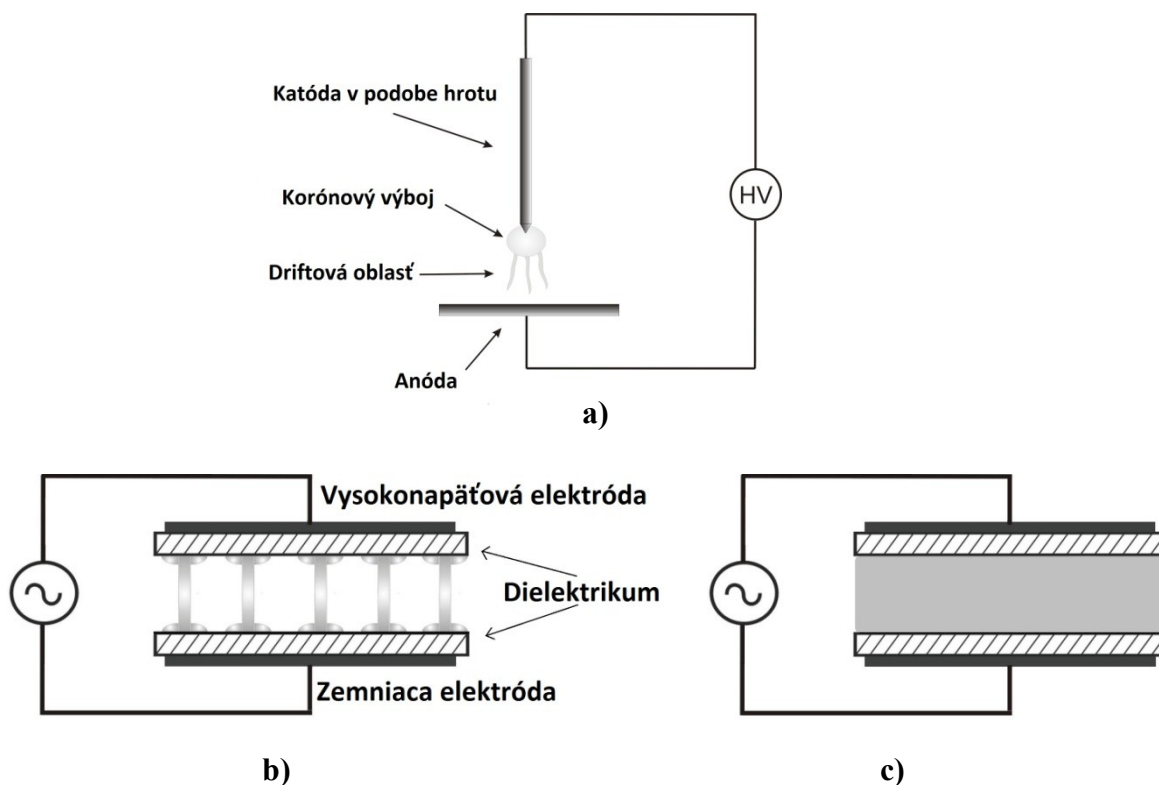
Polypropylénové netkané textílie (PPNT) sú tvorené náhodne usporiadanými termoplastickými polypropylénovými vláknami, ktoré sú v prípade textílií vyrobených metódou „*spunbond*“ previazané navzájom adhéznymi látkami stimulovanými teplom, ktoré po vychladení zaisťujú ich spojenie. Tieto textílie nachádzajú široké využitie predovšetkým pri výrobe lacných, jednorazových produktov dennej spotreby ako sú napr. *detské plienky, filtračné médiá, výrobky dámskej hygieny, ochranné rúška alebo lekárske plášte*. Práve vysoká spotreba netkaných textílií núti výrobcov k dosahovaniu ich vysokej produkcie. Znamená to, že moderné výrobné linky umožňujú výrobu PPNT so šírkou niekoľkých metrov (5-6 m) pri vysokých rýchlostiach dosahujúcich hodnoty až 1000 m/min. V textilnom priemysle je preto potrebné kontinuálne povrchovo upravovať flexibilné, plošné substráty veľkých rozmerov. Prípadné využitie plazmových technológií kladie vysoké nároky na plazmové zdroje, ktoré by boli schopné zabezpečiť generovanie plazmy veľkých rozmerov, a tak umožniť ich implementáciu v robustných priemyselných zariadeniach. Zákonitosti fyziky plazmy umožňujú technologicky jednoduchšie generovať plazmu s veľkým objemom pri nízkom tlaku. Okrem toho pri nízkych tlakoch je plazma v stave teplotnej nerovnováhy (neizotermická plazma), kedy elektróny majú podstatne vyššiu teplotu ako ióny a molekuly neutrálneho plynu. Takáto plazma je vhodná na úpravu teplocitlivých materiálov, pretože dosahuje teplotu blízku izbovej teplote, zatiaľ čo elektróny majú dostatočnú energiu aby iniciovali na povrchu, spolu s inými chemicky aktívnymi časticami, plazmochemickú úpravu.

Zvyšovaním tlaku plazma postupne prechádza do stavu teplotnej rovnováhy (izotermická plazma) a vyznačuje sa nestabilitami. Plazma pri vyšších tlakoch horí v podobe mikrofilamentov, je teda značne nehomogénna. Úprava netkaných textílií však musí byť homogénna na celej svojej ploche. Preto je potrebné hľadať riešenie ako takúto plošne homogénnu plazmu veľkých rozmerov generovať pri atmosférickom tlaku. Táto jasná a na prvý pohľad jednoduchá požiadavka homogenity opracovania však dramaticky obmedzuje množstvo potenciálne vhodných plazmových zdrojov ako aj ich konfiguráciu elektródového systému, pomocou ktorého by mohli byť v priemyselných linkách implementované. V podstate túto požiadavku spĺňa len jeden typ plazmového zdroja pri nízkom tlaku, využívajúci tlecí výboj, a tri typy plazmových zdrojov operujúcich pri tlaku atmosférickom – korónový výboj, dielektrické bariérové výboje (DBDs), a tlecí výboj pri atmosférickom tlaku (APGD) [6]. Keďže predkladaná habilitačná práca je zameraná na využitie plazmy pri povrchových úpravách pri tlaku atmosférickom, stručne uvediem základné poznatky týkajúce sa výhod a nevýhod využitia týchto zdrojov pri úprave textílií. Konfigurácia elektródového systému korónového výboja, objemového DBD výboja a tlecieho výboja pri atmosférickom tlaku je znázornená na obr. 1.1.

Korónový výboj

Elektródový systém korónového výboja sa vyznačuje vysokou asymetriou, pričom jedna z elektród je zvyčajne tvorená ostrým hrotom alebo tenkým drôtom (koronujúca elektróda) a druhá rovinnou platňou alebo valcom s veľkým polomerom zakrivenia. Plazma korónového výboja je lokalizovaná v blízkosti korunujúcej elektródy (obr. 1.1a), je slabo ionizovaná s koncentráciou elektrónov asi 10^8 cm^{-3} a výrazne neizotermická. Konfigurácia elektród *drôt-vaľec* principiálne umožňuje generovať plazmu v smere kolmom na pohyb textílií v celej požadovanej šírke, a tak zabezpečiť povrchovú úpravu na celej šírke textilného materiálu. Na druhej strane sa korónový výboj vyznačuje veľkou priestorovou nehomogenitou, pričom hustota plazmy sa výrazne znižuje so zväčšujúcou sa vzdialenosťou od korunujúcej elektródy. Táto skutočnosť nepriamo implikuje nevyhnutnosť zabezpečenia malej medzielektródovej vzdialenosti, kedy oblasť plazmy je tak úzka, že nie je technicky možné pri vysokej rýchlosti textílií zabezpečiť dostatočne dlhý expozičný čas netkanej textílie v plazme, dôsledkom čoho je nepostačujúca povrchová úprava. Z uvedených dôvodov je korónový výboj veľmi vzdialený od ideálneho plazmového zdroja operujúceho pri atmosférickom tlaku,

a splňajúceho náročné prevádzkové požiadavky textilného priemyslu. Využíva sa skôr ako zdroj plazmy pri laboratórnych experimentoch s cieľom overiť jej účinok a lepšie pochopiť a vysvetliť mechanizmus interakcie plazmy s textilným materiálom [7].



Obr. 1.1: Schematické znázornenie elektródového usporiadania troch potenciálne vhodných atmosférických zdrojov plazmy pre povrchovú úpravu netkaných textílií: a) korónový výboj, b) objemový dielektrický bariérový výboj, c) tlecí výboj pri atmosférickom tlaku.

Dielektrické bariérové výboje

Na rozdiel od asymetrie elektródového systému korónového výboja, použitie symetrických elektród, napr. v podobe dvoch rovinných vodivých platní, umiestnených paralelne vo vzdialenosti niekoľkých milimetrov (do 10 mm), umožňuje pri privedení vysokého napätia 1-20 kV dosiahnuť elektrický prieraz v priestore medzi elektródami a následne vznik elektrického výboja. Plazma takéhoto výboja má podobu horúcich filamentov kolmých voči obidvom elektródam s priemerom do 1 mm. Plazma v takejto podobe absolútne nespĺňa požiadavky kladené na plazmové zdroje použiteľné pri úprave textilných materiálov. Výsledkom interakcie filamentov s textilným substrátom je jeho poškodenie v podobe vypálených dier, v praxi označované anglickým výrazom „pinholing“. Ak sa však aspoň jedna alebo obidve z elektród pokryjú tenkým

dielektrikom (napr. keramika, sklo) má to za následkom zabránenie rozvoja plazmy do oblúka. Takéto typy výbojov sa nazývajú dielektrické bariérové výboje. Výboj znázornený na obr. 1.1b sa presnejšie nazýva *objemový dielektrický bariérový výboj*. Veľmi často má konfigurácia elektród cylindrickú symetriu, kedy je jedna elektróda tvorená uzemneným vodivým valcom pokrytým dielektrikom, druhá elektróda má zvyčajne podobu niekoľkých vodivých pásov taktiež pokrytých vrstvou dielektrika. V technickej literatúre sa takýto typ výboja označuje ako *priemyselná koróna*, hoci s korónou ako takou nemá principiálne takmer nič spoločné. Vďaka akumulácii preneseného náboja v DBDs na dielektriku dochádza k lokálnemu zníženiu intenzity elektrického poľa od elektród, čo má za následok zabránenie prechodu do oblúka. Z uvedeného dôvodu musia byť DBD výboje napájané striedavým alebo impulzným napätím s frekvenciou 1-100 kHz. Počas opačnej polperiódy privádzaného napätia akumulovaný náboj spôsobí naopak prednostné zapálenie mikrovýboja na danom mieste, dochádza k prenosu náboja na opačnú elektródu, k jeho akumulácii, následnému zníženiu intenzity poľa elektród a zhaseniu mikrovýboja. V nasledujúcej polperióde privádzaného napätia sa celý proces reverzne zopakuje. Takéto skracovanie trvania výboja pod čas potrebný na termalizáciu plazmy (1 μ s) umožňuje udržiavať neizotermický charakter plazmy DBDs. Plazma generovaná pomocou DBDs má väčšiu koncentráciu elektrónov (10^{10} cm^{-3}) v porovnaní s korónou a o čosi nižšiu teplotu elektrónov (20 000–50 000 K). Je preto podstatne vhodnejším kandidátom na využitie pri povrchovej úprave textílií. Na druhej strane filamentárny charakter plazmy má za následok obmedzený kontakt s opracovávaným povrchom, v podstate len v malom objeme plazmových kanálov mikrovýbojov. Výsledkom je nehomogénna úprava a nízke dosahované rýchlosti úprav nevyhnutné k tomu, aby plazma mohla s textíliou interagovať dlhší čas. Okrem toho, i keď filameny DBDs predstavujú oblasť bohatú na aktívne častice, generujú ich s nízkou priestorovou koncentráciou, pretože väčšina z nich vzniká vo vnútri úzkych filamentov, a v priestore mimo nich rýchlo zanikajú rekombináciou bez možnosti predifundovať k povrchu opracovávaného materiálu a spolupodieľať sa na jeho plazmochemickej úprave. V odbornej literatúre je možné nájsť množstvo prác, ktoré sa venujú povrchovej úprave textilných materiálov alebo fólií priemyselnou korónou [8][9].

Plazma DBDs môže byť okrem filamentárneho módu generovaná i v homogénnom móde, ktorý je z hľadiska ich využitia v textilnom priemysle oveľa viac preferovaný.

V tomto prípade je plazma priestorovo homogénna, nespôsobuje neželaný pinholing. Presné objasnenie mechanizmu prechodu filamentárneho (streamerového) charakteru plazmy generovanej pomocou DBDs do homogénneho režimu horenia je stále predmetom vedeckých diskusií. Jedna z teórií tvrdí, že pre homogénny mód je potrebná prahová koncentrácia voľných elektrónov vo výbojovom priestore, v okamihu keď budiace napätie dosahuje dostatočnú hodnotu na iniciovanie ionizácie v plyne, v ktorom má byť generovaná plazma [9][10]. V takomto prípade sa nevytvárajú preferenčné dráhy výbojového prúdu pod vplyvom budiaceho napätia v podobe priestorového zúženia, ale výbojový prúd sa šíri naprieč celým prierezom elektrického poľa generujúc širokú oblasť neizotermickej plazmy s geometriou vhodnou na využitie v textilnom priemysle. Niektoré technologické konfigurácie DBDs na dosiahnutie homogénneho módu využívajú hélium [10] alebo argón [11][12]. Vďaka ich energeticky výhodným metastabilným stavom, umožňujúcim generovanie potrebných voľných elektrónov Penningovou ionizáciou po tom ako plazmový impulz zanikne, je možné generovať rezervné voľné elektróny. Je však potrebné uvedomiť si, že požiadavka stabilizovania homogénneho režimu plazmy DBDs prímiesou hélia alebo argónu zvyšuje prevádzkové náklady plazmových úprav využitím takéhoto typu plazmy.

Tlecí výboj pri atmosférickom tlaku

Tlecí výboj pri atmosférickom tlaku (APGD) je generovaný pomocou elektródového systému v podobe paralelných rovinných (obr. 1.1c), prípadne zakrivených elektród s medzielektrodovou vzdialenosťou niekoľko milimetrov. APGD generuje plazmu s vyššou koncentráciou elektrónov ako DBDs (10^{11} – 10^{12} cm⁻³), ale majú nižšiu teplotu (10 000–20 000 K). Úprava textílií využitím plazmy APGD je realizovaná pri teplotách do 50 °C. Privedením vysokého napätia na elektródy by za bežných podmienok došlo k vzniku neželaného, horúceho oblúka s vysokou prúdovou hustotou. Avšak optimalizovaním vzdialenosti elektród, frekvencie budiaceho napätia, zabezpečením prúdenia pracovného plynu s dostatočným prietokom [13][14], a často aj použitím hélia ako pracovného plynu s koncentráciou až 99 %, je možné potlačiť prechod do oblúka za súčasného udržania APGD v celom medzielektrodovom priestore. Takáto plazma je neizotermická a je bohatá na chemicky aktívne častice potrebné pri povrchovej úprave textílií. Priaznivci technológií využívajúcich APGD tvrdia, že množstvo týchto chemických častíc je 100-krát väčšie v porovnaní s plazmou DBDs a 1000-krát väčšie v porovnaní s korónou. Nevyhnutnosť používania hélia ako pracovného plynu,

vzhľadom na jeho vysokú cenu, predstavuje závažný problém pri využívaní APGD systémov v priemysle netkaných textílií, rovnako ako problematická stabilita výboja a jeho vysoko rizikový a nevratný prechod do neželaného oblúka.

Z vyššie uvedeného prehľadu je zrejmé, že v súčasnosti je stále aktuálna potreba vývoja technologicky a ekonomicky výhodných plazmových zdrojov, ktoré by umožňovali generovať plazmu v bežnom vzduchu s dostatočne vysokou hustotou energie. Požadované vlastnosti by ich predurčovali k využitiu pri priemyselnej plazmovej úprave povrchu materiálov veľkých rozmerov s nízkou pridanou hodnotou. Vývoj, ktorý podľa môjho názoru spĺňa tieto kritériá, sa podarilo vyvinúť vedeckým tímom z Fakulty matematiky, fyziky a informatiky, Univerzity Komenského v Bratislave (FMFI UK) a Přírodovědeckej fakulty, Masarykovej Univerzity v Brne (PřF MU) pod vedením Prof. Černáka [15]. Toto tvrdenie sa budem snažiť podložiť niekoľkými publikovanými prácami, ktoré sa venujú nielen využitiu uvedeného výboja pri *úprave polypropylénových textílií*, ale aj *polymérnych fólií, kovov (hliník, oceľ)* a pri *plazmou asistovanej kalcinácii anorganických nanovláknien*. Prezentované príklady však v žiadnom prípade nevystihujú celkové možnosti využitia tohto výboja pri povrchových úpravách.

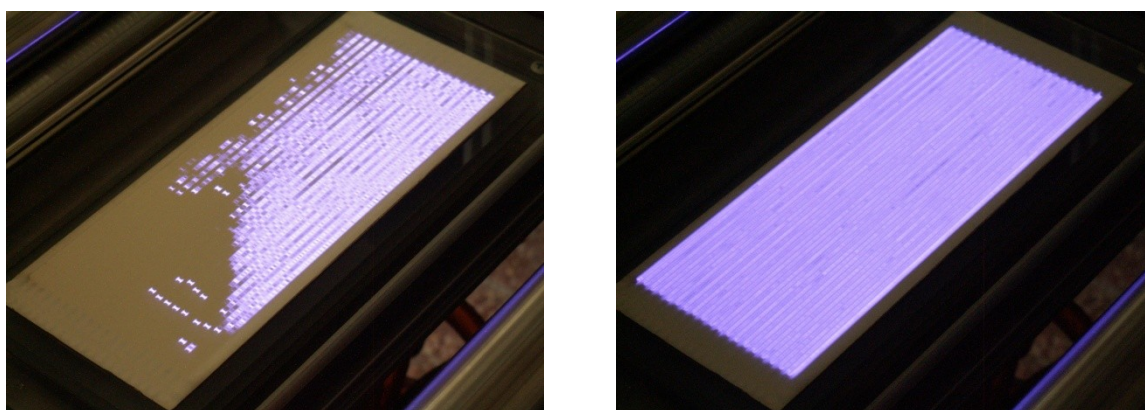
1.2 Komentár ku publikovaným prácam

I. M. Černák, E. Černáková, I. Hudec, D. Kováčik, A. Zahoranová, Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge and its applications for in-line processing of low-added-value materials, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 47 (2009) 22806. doi:10.1051/epjap/2009131.

Autorský podiel uchádzača: **20 %**

Uvedená publikácia sa zaoberá možnosťou využitia Difúzneho koplanárneho povrchového bariérového výboja (DCSBD, z angl. Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge) pri povrchovej in-line úprave materiálov s nízkou pridanou hodnotou, predovšetkým už spomínaných polypropylénových netkaných textílií. Tento typ povrchového DBD výboja bol navrhnutý tak, aby spĺňal náročné požiadavky textilného priemyslu, diskutované v kap. 1.1. DCSBD umožňuje generovať tenkú vrstvu difúznej plazmy s rozmermi 8 cm × 20 cm na povrchu rovinatej dielektrickej platničky (Al₂O₃, 96 %), vid' obr. 1.2. Práve tenká vrstva plazmy (~ 0.3 mm) s vysokou hustotou

energie (100 W/cm^3), generovaná v bezprostrednej blízkosti opracovávaného povrchu, predstavuje principiálne predpoklad využitia DCSBD technológie pri povrchovej úprave netkaných textílií. Počas úpravy je opracovávaná textília privedená do priameho kontaktu s plazmou, čo umožňuje využiť celkový potenciál plazmy vrátane nabitých častíc, chemicky aktívnych častíc, radikálov a UV žiarenia. Podstatne sa tým zvyšuje účinnosť úpravy a skracuje expozičný čas.



a)

b)

Obr. 1.2: Pohľad na DCSBD plazmu generovanú vo vzduchu: a) pri nižšom výkone ($\sim 250 \text{ W}$), b) pri výkone 400 W .

Vďaka optimalizácii elektródového systému, ako aj frekvencie a amplitúdy napájacieho striedavého napätia, sa nám podarilo navrhnuť a skonštruovať výboj, ktorý generuje makroskopicky homogénnu plazmu, hoci v skutočnosti je tvorená veľkým počtom malých mikrovýbojov (obr. 1.2a). Každý z nich pozostáva z filamentárnej plazmy, horiacej medzi susednými pásikovými elektródami [15], a dvoch oblastí difúznej povrchovej plazmy nad týmito elektródami. Mikrovýboj tak pripomína svojím tvarom písmeno „H“. Zvyšovaním napätia a privádzaného výkonu sa hustota mikrovýbojov a ich rýchlosť, ktorou sa pohybujú pozdĺž pásikových elektród, zvyšuje. Táto skutočnosť má za následok, že so zvyšovaním výkonu sa zvyšuje homogenita DCSBD plazmy, práve vďaka narastajúcemu podielu difúznej plazmy. Opísaným správaním sa DCSBD výrazne odlišuje od ostatných atmosférických zdrojov plazmy diskutovaných v kap. 1.1, pri ktorých zvyšovanie privádzaného výkonu má za následok filamentarizáciu plazmy, prípadne prechod do nežiaducej iskry alebo oblúka. Teplota plynu tenkej vrstvy DCSBD plazmy výrazne závisí od teploty elektródového systému, ktorý je ovplyvnený zahrievaním keramickej platničky. Použitím účinného chladiaceho systému dokážeme pomocou DCSBD generovať neizotermickú plazmu, ktorej rotačná teplota plynu

dosahuje hodnoty 377 ± 18 K a vibračná teplota 2645 ± 195 K. Za zmienku stojí aj skutočnosť, že materiál pásikových elektród nepodlieha erózii, pretože generovaná plazma nie je s nimi v priamom kontakte. Toto je ďalšia dôležitá vlastnosť, ktorá predurčuje DCSBD na priemyselné využitie. Eliminuje sa totiž potreba pravidelnej výmeny elektródových systémov, ktoré pri iných plazmových zdrojoch bežne podliehajú opotrebeniu po určitých hodinách prevádzky.

Úspešný vývoj DCSBD nám následne umožnil jeho testovanie pri hydrofilnej úprave ľahkých PPNT ($10-20$ g/m²). V roku 2006 bol na FMFI UK, v rámci projektu podporeného Agentúrou na podporu výskumu a vývoja (APVV), zostrojený prototyp plazmového zariadenia na kontinuálnu úpravu textilných materiálov s označením ZUP200. Pomocou neho sa mi podarilo dosiahnuť permanentnú hydrofilnú úpravu PPNT pri nízkej spotrebe elektrickej energie menej ako 1 kWh/kg. Úprava bola homogénna bez nežiaduceho pinholingu (mikrovýboje DCSBD plazmy horia paralelne s povrchom textílie) alebo zásadných zmien v mechanických vlastnostiach textílií. Dosiahnuté výsledky tejto štúdie podrobnejšie prezentujem v kapitole knihy *Horizons in World Physics*, kde som ich doplnil aj o výsledky experimentov realizovaných v priemyselných podmienkach firmy Pegas Nonwovens s.r.o., Znojmo, výrobcu netkaných textílií. Vlastnosti DCSBD a ním generovanej plazmy, ako aj príklady možného využitia, sme publikovali v ďalších vedeckých článkoch, napr. [16][17].

2. D. Kováčik, M. Černák, A. Zahoranová, J. Ráhel, P. Šťahel, Low-cost, high-speed hydrophilic finishing of light weight polypropylene nonwovens by ambient air plasma, Horizons in World Physics, Vol. 288. - New York: Nova Science Publishers, 2017. S. 85-103. ISBN 978-1-63485-882-3.

Autorský podiel uchádzača: **40 %**

Kapitola v uvedenej knihe ponúka pohľad na štúdiu overenia vhodnosti DCSBD ako potenciálneho zdroja neizotermickej plazmy pre hydrofilnú úpravu PPNT (18 g/m²). Testy boli najskôr realizované v laboratórnych podmienkach pomocou plazmového zariadenia ZUP200, ktoré obsahuje 2 DCSBD plazmové zdroje. Zariadenie umožňuje úpravu tenkých, ale aj hrubších textilných materiálov (použitím obidvoch DCSBD zdrojov) v kontinuálnom režime pri rýchlostiach $0,7-50$ m/min. Výskumu som sa

venoval spolu s mojou študentkou Janou Kubincovou, ktorá uvedenú problematiku spracovala aj vo svojej diplomovej práci. Celý proces úpravy sme sa snažili optimalizovať, čo sa týka privádzaného výkonu, času opracovania a stálosti úpravy. Tiež sme študovali zmenu mechanických vlastností PPNT po expozícii v plazme. Na posúdenie povrchových zmien z hľadiska zmáčavosti sme realizovali štandardný test merania času priesaku ihneď po úprave, a v presne definovanom čase po nej, aby sme mohli posúdiť starnutie úpravy (*ageing efekt*). Priesak bol meraný aj opakovane (30-krát) na tých istých vzorkách PPNT s cieľom preskúmať možné zmeny hydrofilných vlastností v dôsledku opakovaného zmáčania (*washing out efekt*).

Pôvodne hydrofóbny povrch PPNT sa účinkom DCSBD plazmy stal hydrofilným, čo potvrdzujú výsledky merania času priesaku. Jeho hodnota pre referenčnú vzorku bola ($110,2 \pm 56,0$) s. Veľmi veľká priemerná odchýlka potvrdzuje, že povrch textílie je značne nehomogénny, na niektorých miestach bola textília hrubšia, na iných zasa tenšia. Boli na nej aj miesta, kedy testovací roztok (slaná voda - 5 ml) používaný pri meraní času priesaku cez textíliu vôbec nepretiekol. Priemysel netkaných textílií kladie na hydrofilné textílie prísne požiadavky, na základe ktorých musí byť hodnota času priesaku pre takéto textílie kratšia ako 5 s. Pri úprave netkanej textílie DCSBD plazmou sa nám podarilo dosiahnuť hodnoty času priesaku kratšie ako 4 s pri veľmi krátkych expozičných časoch. Pri výkone 350 W dodávanom do výboja bol na to potrebný čas opracovania len 1,1 s, pri nižšom výkone 275 W čas 3,2 s. Dlhšie expozičné časy mali už minimálny vplyv na pokles meraného času priesaku. Bolo to dané skutočnosťou, že používané filtračné papiere mali výrobcom uvedenú minimálnu hodnotu času nasiakavania ($3,0 \pm 0,5$) s, preto časy pod 2,5 s nebolo možné technicky dosiahnuť. Ďalej sme zistili, že PPNT opracované DCSBD plazmou pri výkone 350 W a čase 4,8 s vykazovali hydrofilný charakter aj 20 týždňov po úprave. Domnievame sa, že takáto permanentná úprava s minimálnym ageing efektom sa dosahuje vďaka difúznemu charakteru DCSBD plazmy [18]. Ten napomáha procesu zosieťovania, čo výrazne obmedzuje možnosť postupného preorientovania sa polárnych skupín (napr. hydroxylové, karbonylové, karboxylové), vytvorených na povrchu textílie účinkom plazmy, do vnútra objemu textílie. Týmto sa teda spomaľuje celkový proces starnutia DCSBD plazmovej úpravy bežne pozorovaný pre väčšinu polymérov opracovaných inými plazmovými zdrojmi. Ukázalo sa tiež, že opakované zmáčanie plazmou opracovanej textílie nevedie k zhoršeniu hydrofilných vlastností ani po zmáčaní

v celkovom počte 30-krát. Analýza mechanických vlastností textílií po úprave plazmou preukázala, že nedochádza k zmene ich pevnosti v ťahu. Pružnosť sa však znížila o 15-22 %, čo môže byť tiež dôsledkom väčšej miery zosieťovania. Takéto zníženie pružnosti však nemá vplyv na kvalitu koncového produktu.

Za účelom využitia v textilnom priemysle bola DCSBD technológia testovaná aj v reálnych priemyselných podmienkach. Tieto testy boli realizované v spolupráci s firmou Pegas Nonwovens s.r.o., v rámci spoločného projektu financovaného Technologickou agentúrou Českej Republiky (TAČR). V tomto prípade bolo úlohou DCSBD plazmy aktivovať povrch ľahkej (10 g/m^2) PPNT. Následne by sa na takto aktivovaný povrch mali účinnejšie naviazať chemicky aktívne látky, tzv. surfaktanty, bežne používané vo výrobe. Práve ich prítomnosť na povrchu zabezpečuje jeho zmáčavosť. Surfaktanty, nanášané na povrch štandardným spôsobom, však naň nie sú dostatočne naviazané chemickými väzbami. To má za následok ich vymývanie pri opakovanom zmáčaní a postupné znižovanie hydrofilných vlastností, čo predstavuje závažný problém z hľadiska použitia vo finálnych výrobkoch. Výsledky priemyselných testov potvrdili, že aktivácia PPNT DCSBD plazmou v trvaní 0,14 s pri výkone $5 \times 500 \text{ W}$ (5 DCSBD výbojok za sebou s celkovou dĺžkou plazmového poľa 1 m) viedla k stabilnému naviazaniu surfaktantov, pričom bolo možné použiť vodný roztok s ich podstatne nižšou koncentráciou. Opakované meranie času priesaku potvrdilo, že z textílií aktivovaných plazmou surfaktanty neboli vymývané, vďaka čomu čas priesaku aj po opakovanom meraní dosahoval hodnoty kratšie ako 5 s. Textílie bez aktivácie plazmou sa vyznačovali postupným narastaním času priesaku pri jeho opakovanom meraní. Je to jasným dôkazom, že s každou dávkou testovacej kvapaliny bola z povrchu odplavená časť surfaktantov, ktoré neboli na povrchu dostatočne pevne naviazané. Dosiahnuté výsledky dokazujú, že DCSBD technológia ponúka cenovo výhodné riešenie pre in-line aktiváciu PPNT, ktorá umožňuje zvýšenie adhézie surfaktantov k ich povrchu vo výrobnom procese. Okrem toho je vhodná aj pri ďalších úpravách, kedy je potrebné dosiahnuť dobrú adhéziu farbív, kvalitnú potlač, imobilizovať látky na povrchu [19][20], prípadne nanášať špeciálne vrstvy.

Difúzny charakter DCSBD plazmy je len jednou z vlastností, ktorá ho predurčuje na využitie v textilnom priemysle. Ďalej to je skutočnosť, že plazma je generovaná v tenkej vrstve, ktorá je počas úpravy v priamom kontakte s textíliou. Tým sa výrazne zvyšuje účinnosť úpravy, pretože väčšina chemicky aktívnych častíc a radikálov priamo

interaguje s opracovávaným materiálom a nezaniká rekombináciou ako je to v prípade priemyselnej koróny. Spolu s vysokou hustotou energie plazma generovaná DCSBD spĺňa náročné požiadavky textilného priemyslu kladené na atmosférické plazmové zdroje. Verím, že v budúcnosti DCSBD skutočne nájde priemyselné využitie ako plazmový zdroj pri úprave netkaných textílií.

2. Povrchové úpravy polymérnych fólií využitím plazmy pri atmosférickom tlaku

Polyméry nachádzajú veľké využitie aj v podobe tenkých filmov a fólií. Tie sa používajú napr. pri výrobe obalových materiálov a špeciálnych ochranných obalov. Predurčujú ich na to nízke výrobné náklady a výhodné vlastnosti, ako sú nízka hmotnosť, vysoká pevnosť, transparentnosť alebo dobrá teplotná odolnosť. Napriek tomu sú však pre mnohé aplikácie ťažko použiteľné, čo súvisí s ich nízkou povrchovou energiou. Preto podobne ako v prípade netkaných textílií aj polymérne fólie je potrebné povrchovo modifikovať a tak zlepšiť ich zmáčavosť a adhézne vlastnosti.

2.1 Súčasný stav problematiky

Základným princípom povrchových úprav polymérov je vytvorenie polárnych skupín na ich povrchu. Takýmito skupinami sú napr. *karbonylové, karboxylové, hydroxylové alebo aminové skupiny*. Pri úprave fólií spomedzi konvenčných metód tiež prevláda chemická aktivácia, ktorú je potrebné nahradiť environmentálne vhodnejšími technológiami. Ako vhodná alternatíva sa opäť ponúka možnosť využitia neizotermickej plazmy generovanej pri atmosférickom tlaku. Aj v tejto oblasti má totiž potenciál nahradiť nielen chemické metódy povrchových úprav fólií, ale aj často využívanú úpravu pomocou plameňa [21], ktorá má väčšinou nízku účinnosť a je nestála. Výhodou plazmovej úpravy je, že spôsobuje zmeny len v tenkej vrstve na povrchu, bez toho aby sa menili vlastnosti v samotnom objeme materiálu. Navyše ide o rýchly a environmentálne vhodný spôsob povrchovej úpravy. Aj v prípade povrchovej úpravy fólií je rozhodujúca cena, preto by mali byť plazmové technológie realizované pri atmosférickom tlaku. Vhodnými kandidátmi na takéto plazmové zdroje sú priemyselná koróna [22] a dielektrické bariérové výboje [23]. Napr. v polygrafii sa priemyselná koróna využíva už niekoľko

desaťročí na aktiváciu fólií pred potlačou s cieľom dosiahnuť lepšiu adhéziu nanášaných farieb k ich povrchu. Ako vieme, pri úprave korónou sú mikrofilamenty orientované kolmo na povrch opracovávanej fólie. V prípade fólií tento fakt nepredstavuje tak závažný problém ako pri úprave netkaných textílií, kedy sa mikrofilamenty udržiavajú predovšetkým v mieste pórov, a dochádza k prepaľovaniu textílie. Pri úprave fólií sa mikrofilamenty snažia expandovať po povrchu fólie v podobe povrchového výboja. Aj napriek tejto skutočnosti je úprava korónou značne nehomogénna. Ďalšou nevýhodou je, že pri úprave korónou dochádza často k prenosu náboja aj na opačnú stranu, v dôsledku čoho je upravená aj odvrátená strana. Tento jav označovaný ako „*backside treatment*“ spôsobuje problémy pri požiadavkách na jednostranné úpravy, ale aj odvíjajú upravenú fóliu z role, pretože sa lepí a trhá. Len pre úplnosť pripomeniem, že fólie, podobne ako netkané textílie, predstavujú veľmi tenký materiál. Úprava korónou preto dosahuje nižšiu účinnosť a to z rovnakého dôvodu, aký bol diskutovaný v súvislosti s úpravou PPNT. Aktívne častice vznikajú vo veľkej vzdialenosti od opracovávaného povrchu, a kvôli krátkej dobe života (zánik rekombináciou) nemajú možnosť interagovať s povrchom fólie.

2.2 Komentár ku publikovaným prácam

3. J. Hanusová, D. Kováčik, M. Stupavská, M. Černák, I. Novák, Atmospheric pressure plasma treatment of polyamide-12 foils, Open Chem. 13 (2015) 382–388. doi:10.1515/chem-2015-0049.

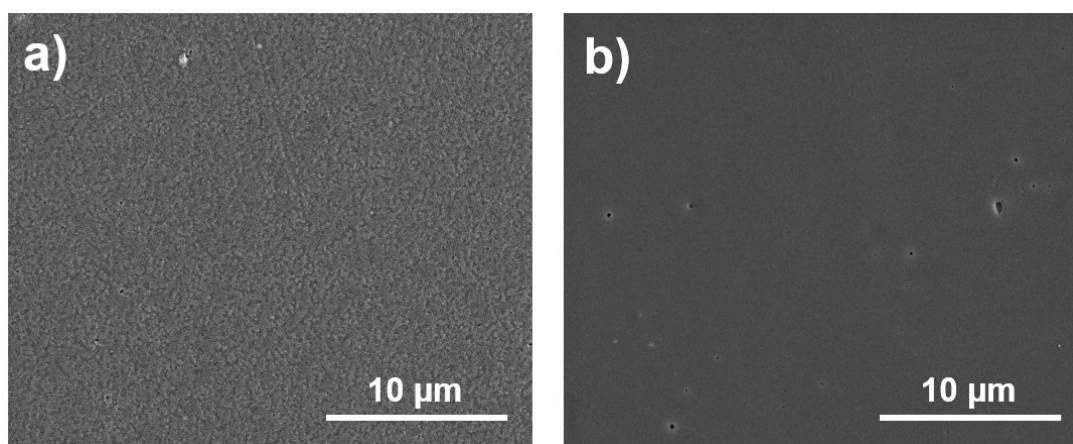
Autorský podiel uchádzača: **35 %**

V publikovanej práci sa venujeme porovnávacej štúdii zameranej na posúdenie účinnosti dvoch rôznych atmosférických zdrojov plazmy pri povrchovej úprave polyamidovej fólie (PA12). Konkrétne boli použité priemyselná koróna firmy Ahlbrandt System GmbH, Nemecko a DCSBD. Výskum bol motivovaný záujmom firmy *Sporten, a.s., Nové Město na Moravě*, ktorá je výrobcou bežeckých a zjazdových lyží. Polyamidová fólia sa využíva ako vrchná ochranná vrstva lyží. Pred jej aplikovaním sa musí podrobiť potlači s cieľom vytvorenia požadovaných dizajnerských vzorov a motívov. Problémom je nedostatočná adhézia farbiva ku povrchu fólie, preto musí byť povrchovo upravená. Vo firme *Sporten* túto úpravu realizovali pomocou propán-butánového plameňa. Úprava však nebola dostatočná, preto hľadali možnosť využitia vhodnej plazmovej technológie. Ponúkli sme im možnosť využiť pri úprave plazmu generovanú DCSBD. S rovnakým

problémom centrum CEPLANT kontaktovala aj firma *Isosport Eisenstadt, Rakúsko*. Motivovaní záujmom z priemyselnej sféry sme pristúpili spolu s mojou doktorandkou Ing. Mgr. Janou Krškovou k výskumu plazmovej úpravy PA12 fólií. Aby bolo možné porovnať výsledný efekt obidvoch testovaných plazmových zdrojov, prevádzkovali sme ich pri rovnakej plošnej hustote výkonu $2,6 \text{ W/cm}^2$. Úprava bola uskutočnená v obyčajnom vzduchu. Priemyselná koróna umožňovala kontinuálnu úpravu PA12 fólií. Úpravu DCSBD plazmou sme uskutočnili viac-menej v statickom režime, kedy vzorka fólie bola opracovaná v efektívnej vzdialenosti 0,3 mm od keramiky DCSBD za súčasného jemného posunovania nad keramikou výboja. Vtedajšia prístrojová vybavenosť nám totiž neumožňovala úpravu flexibilných materiálov DCSBD plazmou v kontinuálnom režime. V obidvoch prípadoch boli vzorky opracované pri troch rôznych expozičných časoch 5, 10, a 15 s. Povrchové zmeny boli študované meraním kontaktného uhla vody ihneď po úprave. Aby bolo možné posúdiť jej stálosť, kontaktný uhol bol meraný aj po 1, 5, 10, 14 dňoch a 2 mesiacoch. Vzhľadom na to, že adhézia predstavuje komplexný problém, zvýšenie zmáčavosti nemusí jednoznačne znamenať aj jej zlepšenie. Preto sme adhézne vlastnosti fólií po úprave posudzovali meraním sily potrebnej na odlepenie testovacej pásky z ich povrchu metódou nazývanou „peel test“. Zaujímali nás aj zmeny v chemickom zložení na povrchu, preto bol povrch vzoriek podrobený XPS analýze.

Meranie kontaktného uhla vody pre vzorky opracované 5 s preukázalo takmer rovnaký účinok obidvoch plazmových zdrojov. Úprava spôsobila pokles kontaktného uhla z hodnoty $63,3^\circ$ na hodnotu približne 32° . Väčší rozptyl hodnôt, z ktorých bola stanovená priemerná hodnota uhla, však poukazuje na nehomogénnejšiu úpravu použitím koróny. Môže to byť dôsledkom filamentárneho charakteru generovanej plazmy. V priebehu prvých 24 hodín sa prejavil výraznejší ageing efekt. Kontaktný uhol sa zvýšil na hodnoty z rozsahu $40-47^\circ$ s výnimkou úpravy korónou pre expozičný čas 5 s, pre ktorú hodnota zostala takmer bez zmeny. Po 5 dňoch od úpravy bol pozorovaný len veľmi malý nárast kontaktného uhla pre vzorky opracované DCSBD. Z dlhodobého hľadiska sa dosiahla stabilnejšia úprava pomocou DCSBD, čo dokazuje hodnota kontaktného uhla po 2 mesiacoch od úpravy na úrovni $56,0^\circ$ pre všetky vyšetované expozičné časy. Podobne ako v prípade úpravy PPNT si túto skutočnosť vysvetľujeme výraznejším účinkom difúznej plazmy DCSBD v porovnaní s filamentárnou plazmou priemyselnej koróny. Túto skutočnosť ilustrujú aj snímky zhotovené pomocou

elektrónového mikroskopu na obr. 2.1. Je na nich zaznamenaný povrch polypropylénovej fólie, ktorej úpravu sme študovali rovnako pomocou priemyselnej koróny a DCSBD. Táto fólia bola podstatne tenšia a hladšia ako polyamidová fólia. Preto účinok plazmy na jej povrch bol ľahšie pozorovateľný mikroskopom. Na snímkach je možné zreteľne vidieť, že povrch fólie opracovanej priemyselnou korónou je výrazne poškodený v dôsledku horúcich mikrofilamentov horiacich kolmo voči povrchu. V prípade použitia DCSBD povrch fólie nebol nijako deštruovaný, dokonca ani pri dlhších expozičných časoch ako 5 s. Možno predpokladať, že rovnaký účinok by bol pozorovaný aj v prípade PA12 fólií.



Obr. 2.1: SEM snímky povrchu plazmou opracovanej (5 s) polypropylénovej fólie: a) pomocou priemyselnej koróny, b) pomocou DCSBD.

Adhézia úzko súvisí s povrchovou energiou, drsnosťou a chemickou povahou materiálu. Vo všetkých vyšetovaných prípadoch bolo pozorované výrazné zvýšenie adhézných vlastností plazmou upravených PA12 fólií. Úprava korónou sa však opäť ukázala ako menej účinná pre časy opracovania 5 s a 10 s. Pre tieto časy úpravy použitie DCSBD umožnilo dosiahnuť zvýšenie sily potrebnej na odlepenie testovacej pásky z fólie 7-krát, resp. až 12-krát. Nižšia účinnosť úpravy v prípade priemyselnej koróny bola potvrdená aj výsledkami XPS analýzy. Pozoroval sa napr. nižší pomer atomárneho zastúpenia O/C pre všetky expozičné časy v porovnaní s DCSBD ihneď po úprave. Tento trend sa zachoval rovnako aj na vzorkách analyzovaných 1, 5 ale aj 14 dní neskôr. Na základe získaných výsledkov možno konštatovať, že DCSBD je účinnejším plazmovým zdrojom v porovnaní s priemyselnou korónou pri úprave PA12 fólií.

4. J. Ráhel', M. Černák, D. Kováčik, *Device for plasma surface treatment of material being selected from the group comprising film, paper, fabric, non-woven fabric, CZ 28677 U1, 2015.*

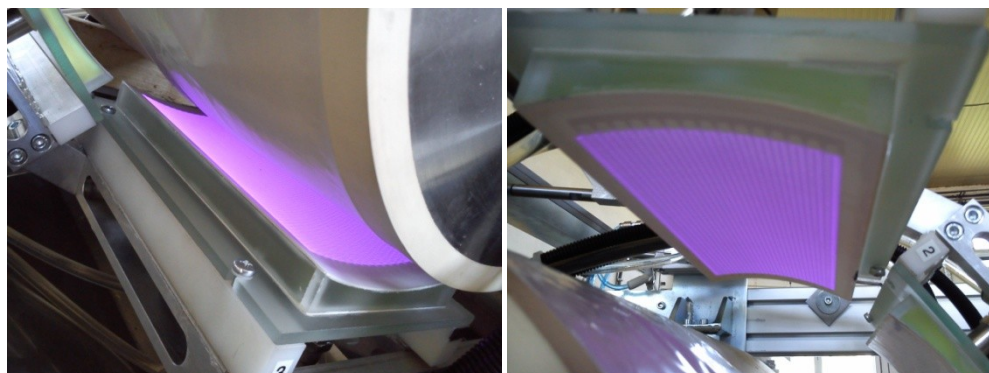
Autorský podiel uchádzača: **30 %**

Z predchádzajúcej analýzy je zrejmé, že DCSBD sa javí ako vhodný plazmový zdroj aj na úpravu polymérnych fólií, dokonca s účinnejším efektom ako priemyselná koróna. Prirodzene preto vzišla požiadavka modifikovať existujúci plazmový zdroj a prispôbiť ho na použitie pri povrchovej úprave fólií. Toto technické riešenie je chránené komentovaným úžitkovým vzorom, a je ho možné použiť aj pri úprave netkaných textílií, papiera a ďalších tenkých materiálov.

Zásadným rozdielom pri úprave poréznych materiálov, ako sú netkané textilie alebo napr. papier, a materiálov bez pórov, napr. polymérne fólie, je spôsob vedenia opracovávaného materiálu. Zatiaľ čo v prípade porézneho materiálu ho vedieme priamo po povrchu keramickej platničky DCSBD, a plazma je generovaná v jeho póroch, v prípade fólií je situáciu komplikovanejšia. Fóliu je potrebné viesť v efektívnej vzdialenosti od keramiky ($\sim 0,3$ mm) s vysokou presnosťou vzhľadom na tenkú vrstvu generovanej plazmy. Prítomnosť fólie na keramike by mala za následok zhášanie plazmy. Predstavovala by totiž prídavné dielektrikum, v dôsledku čoho by došlo k zvýšeniu zápalného napätia a výboj by zhášal. V prípade veľmi tenkej fólie by bolo možné pozorovať horenie plazmy na povrchu fólie. Keďže ide o flexibilný materiál, vhodným riešením by bolo viesť fóliu po povrchu vodiaceho valca v presnej vzdialenosti $\sim 0,3$ mm od konkávne zakrivenej keramiky DCSBD s polomerom $R_2 = R_1 + \Delta h + s$ (R_1 - polomer vodiaceho valca, Δh - šírka štrbiny medzi vodiacim valcom a keramikou, s - hrúbka opracovávaného materiálu). Zariadenie môže byť doplnené odvíjacím a navíjacím zariadením zosynchronizovaným s vodiacim valcom, čo predstavuje konfiguráciu roll-to-roll. Vodiaci valec môže byť nevodivý, ale aj elektricky vodivý s nanosenou vrstvou gummy (viď obr. 2.2). Nastavenie presnej vzdialenosti fólie od keramiky je možné pomocou dvoch mikrometrických skrutiek. Pre prípad predĺženia expozičného času jednostrannej úpravy môžu byť okolo vodiaceho valca usporiadané aspoň dva DCSBD plazmové zdroje. V prípade potreby obojstrannej úpravy sú potrebné aspoň dva vodiace valce, s opačným smerom otáčania, a rovnako dva DCSBD plazmové

zdroje usporiadané na opačných stranách vodiacich valcov. Zariadenie umožňuje odklopenie plazmových zdrojov do servisnej polohy.

Výhodou tohto zariadenia je presné vedenie polymérnej fólie v tesnej blízkosti keramiky DCSBD, aby mohlo dôjsť k požadovanej expozícii v plazme aj pri vyšších rýchlostiach odvíjania materiálu. Takáto DCSBD plazmová úprava flexibilných materiálov bola úspešne použitá napr. pri úprave ITO/PET fólií pred atramentovou tlačou pri príprave TiO_2 flexibilných fotoanód [24]. Okrem toho bolo skonštruovaných aj niekoľko plazmových reaktorov (obr. 2.2) na povrchovú úpravu flexibilných materiálov, ktoré sa využívajú na viacerých výskumných pracoviskách [25].



Obr. 2.2: Fotografie ilustrujúce plazmovú linku na úpravu flexibilných polymérnych materiálov s detailnými zábermi na DCSBD plazmový zdroj s konkávne zakrivenou keramikou polomeru R_2 a vodiaci valec.

3. Povrchové úpravy kovov využitím plazmy generovanej pri atmosférickom tlaku

Povrchová úprava kovov je dôležitá v mnohých odvetviach priemyslu. Predstavuje významný technologický krok napr. pri produkcii rozmanitých, dekoračne zdobených výrobkov z kovov, ďalej výrobkov, ktoré sa musia vyznačovať vysokou odrazivosťou, tvrdosťou, odolnosťou voči poškodeniu oderom alebo koróziou. Povrch kovových platní a fólií sa počas výroby maže rôznymi lubrikantami a ochrannými olejmi, ktoré sa pred ďalším spracovaním musia z povrchu odstrániť. Existuje niekoľko spôsobov odstraňovania takéhoto znečistenia, napr. mechanické (stieranie, zoškrabovanie, vystavenie silnému prúdu vzduchu alebo vody), fyzikálne (ultrazvukové čistenie), fyzikálnochemické (rozpúšťanie) alebo chemické. Niektoré z týchto metód však nie sú dostatočne účinné, kovy sa musia dočisťovať alebo je potrebné použitie agresívnych chemikálií. Preto aj v tejto oblasti je dopyt po nových, účinnejších a environmentálne vhodných metódach povrchových úprav.

3.1 Súčasný stav problematiky

Je známe, že úprava povrchov plazmou spolu s plazmovým čistením sú jednými z najvýznamnejších možností aplikačného využitia neizotermickej plazmy. Podobne ako v prípade úprav materiálov s nízkou pridanou hodnotou aj pri úprave kovov sú pre priemysel atraktívne plazmové technológie realizované pri atmosférickom tlaku. Vo vedeckej literatúre je možné nájsť práce, ktoré pri povrchovej úprave kovov využívali rôzne atmosférické plazmové zdroje a zariadenia. Môžem spomenúť napr. rádiofrekvenčnú plazmovú fakľu, plazmové pero, plazmové jety, alebo priemyselnú korónu [26][27][28][29]. Hlavnou nevýhodou použitia plazmových jetov alebo pier je fakt, že generujú plazmu vo veľmi malom objeme. Pri úprave a čistení kovov väčších rozmerov ich potrebujeme v počte niekoľkých kusov (multi-plazmové systémy), aby bolo možné účinne opracovať požadovaný povrch. S tým priamo súvisia aj podstatne dlhšie časy opracovania. Ďalšou nevýhodou je potreba prúdiaceho pracovného plynu, častokrát obohateného o inertné plyny. Úprava korónou sa vyznačuje rovnakými nevýhodami, ktoré už boli diskutované pri úprave PPNT a fólií. V prípade úpravy kovov má filamentárny charakter plazmy za následok zdrsnenie povrchu a viditeľné stopy

spôsobené výbojovým prúdom. Keďže DCSBD má v porovnaní s korónou viaceré výhody, rozhodli sme sa overiť jeho účinok pri úprave a čistení hliníka a ocele.

3.2 Komentár ku publikovaným prácam

5. L. Bónová, A. Zahoranová, D. Kováčik, M. Zahoran, M. Mičušík, M. Černák, *Atmospheric pressure plasma treatment of flat aluminum surface, Appl. Surf. Sci.* 331 (2015) 79-86. doi:10.1016/j.apsusc.2015.01.030.

Autorský podiel uchádzača: 20 %

Pri úprave povrchu kovov pomocou neizotermickej plazmy generovanej DCSBD je potrebné dodržať určité zásady. Keďže sa jedná o materiál bez pórov, podobne ako pri úprave fólií, musí byť vzorka vedená v efektívnej vzdialenosti od rovinatej dielektrickej platničky, zvyčajne nie väčšej ako 0,5 mm. Kovy predstavujú elektricky vodivý materiál, preto je možné počas ich úpravy pozorovať okrem povrchovej DCSBD plazmy aj parazitné mikrofilamenty horiace kolmo voči kovu ako je to bežné pri priemyselnej koróne (kov sa správa ako elektróda s plávajúcim potenciálom). Vyskytujú sa však s výrazne nižšou hustotou a pri optimálnej vzdialenosti je ich možné potlačiť na minimálnu úroveň, resp. úplne eliminovať [30].

V komentovanom článku sa venujeme povrchovej úprave a čisteniu hliníkových vzoriek využitím DCSBD plazmy. Pri úprave bol použitý laboratórny reaktor umožňujúci kontinuálnu úpravu rovinných vzoriek prostredníctvom pohyblivého vozíka na koľajničkách, ku ktorému sa vzorky prichytávajú zospodu. Pomocou skrutiek so stúpaním závitov 1 mm/otáčka sme boli schopní presne nastaviť vzdialenosť 0,3 mm vzorky od keramiky DCSBD. Počas celej úpravy sa vzorky hliníka (30 mm x 60 mm x 0,6 mm) pohybovali v nastavenej vzdialenosti nad keramikou DCSBD v tenkej vrstve plazmy. Rýchlosť pohybu zodpovedala skúmaným expozičným časom 1, 3, 5, 7, a 10 s. Reálna hodnota výkonu dodávaného do plazmového zdroja (330 W) bola určená výpočtom na základe nameraných okamžitých hodnôt napätia a prúdu. Z hľadiska zmáčavosti boli povrchové zmeny analyzované meraním kontaktného uhla vody a povrchovej energie. Študovali sme starnutie úpravy a vplyv skladovacích podmienok na jej stálosť. Časť vzoriek bola uskladnená na vzduchu, časť vo vode. Okrem vzduchu bol ako pracovný plyn použitý aj kyslík, čo nám umožnilo posúdiť ich vplyv na

dosiahnutý stupeň úpravy. Čistiaci efekt DCSBD plazmy bol overený opracovaním vzoriek hliníka, ktorých povrch bol predtým kontaminovaný olejom Wisura-Akamin rozpusteným v toluéne. Chemické zmeny na povrchu hliníka sme analyzovali metódou XPS. Olejom kontaminované vzorky pred a po čistení plazmou boli študované metódami EDX a ATR-FTIR.

Získané výsledky merania kontaktného uhla a povrchovej energie dokazujú, že plazma generovaná DCSBD spôsobuje pri interakcii s povrchom hliníka výrazné zvýšenie jeho zmáčavosti. Dosahuje sa jej pri veľmi krátkom expozičnom čase 1 s, kedy dochádza dokonca už aj k saturácii. Z pôvodnej hodnoty 93° pre referenčnú vzorku klesol kontaktný uhol po úprave vo vzduchu na hodnotu $5,7^\circ$, použitie kyslíka viedlo k o čosi vyšším hodnotám. Porovnaním zmien disperznej a polárnej zložky povrchovej energie sme zistili, že jej nárast bol spôsobený nárastom polárnej zložky. Dokazuje to, že na povrchu hliníka vznikli účinkom plazmy polárne skupiny, čo potvrdzujú aj výsledky XPS analýzy. Plazmová úprava hliníka nie je stála, zmáčavosť povrchu s časom klesá. Nárast kontaktného uhla vody bol najvýraznejší po 5 hodinách od opracovania. Táto skutočnosť môže byť limitujúcim faktorom pre použitie v priemysle. Zaujímavým pozorovaním bolo, že nárast kontaktného uhla bol pomalší pre vzorky opracované vo vzduchu (úprava bola stálejšia). Z hľadiska získaného hydrofilného charakteru povrchu úprava v kyslíku viedla k príprave menej stabilných vzoriek. Na druhej strane, vzorky, ktoré boli uskladnené vo vode, si zachovali hydrofilné vlastnosti takmer bez zmeny. Z výsledkov XPS analýzy je zrejmé, že po úprave hliníka došlo k zníženiu zastúpenia uhlíka za súčasného nárastu obsahu hydroxidu a oxyhydroxidu hlinitého, ktoré sú zodpovedné za nárast hydrofilnosti opracovaných vzoriek. Výsledky analýz EDX a FTIR dokazujú, že plazma generovaná pomocou DCSBD v kyslíku je účinnejším nástrojom (v porovnaní so vzduchom) na čistenie a odstraňovanie zostatkových olejov, lubrikantov a iných uhl'ovodíkov z povrchu hliníka, ktorými je počas spracovania znečistený.

Dostatočná zmáčavosť a čistota povrchu hliníka je nevyhnutnou podmienkou k dosiahnutiu lepšej adhézie ochranných povlakov pred koróziou. Presentované výsledky, spolu s nízkou spotrebou elektrickej energie na prevádzku DCSBD ($0,03 \text{ kWh/m}^2$) pri úprave hliníka, naznačujú, že tento typ výboja môže konkurovať ostatným atmosférickým plazmovým systémom fungujúcim na základe objemového DBD.

6. J. Kršková, D. Skácelová, **D. Kováčik**, J. Ráhel, J. Prešo, M. Černák, *Enhancement of carbon-steel peel adhesion to rubber blend using atmospheric pressure plasma*, *EPJ Appl. Phys.* 75 (2016) 24714. doi:10.1051/epjap/2016150593.

Autorský podiel uchádzača: **25 %**

V uvedenej práci prezentujeme výsledky výskumu týkajúceho sa úpravy povrchu ocele využitím DCSBD s cieľom zvýšenia jej adhézie ku gume. Výskum bol motivovaný záujmom firmy *VIPO a.s., Partizánske, Slovensko*, pre ktorú nedostatočná adhézia ocele ku gume predstavuje zásadný problém. Firma sa zaoberá výrobou a zahraničným exportom priemyselných liniek používaných pri výrobe oceľových kordov pre výstuž v automobilových pneumatikách. Dôležitým technologickým krokom v takýchto linkách je pogumovanie oceľokordov, ktoré však nedosahuje dostatočnú kvalitu. So žiadosťou o pomoc pri riešení uvedeného problému, s možnosťou využitia vhodnej plazmovej technológie, kontaktovala firma VIPO centrum CEPLANT. Vzhľadom na viaceré výhodné vlastnosti DCSBD sme sa začali zaoberať možnosťou plazmovej úpravy ocele práve použitím tohto plazmového zdroja.

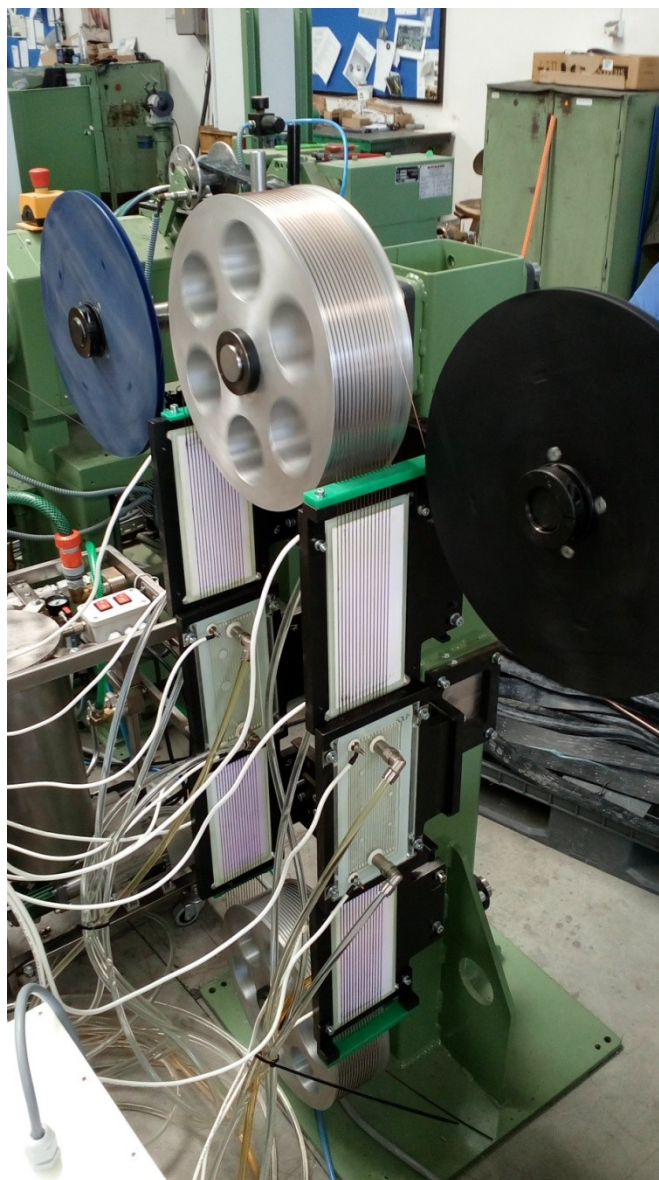
Oceľový kord je svojím tvarom podobný hrubšiemu drôtu s priemerom do 1 mm. DCSBD umožňuje jednoduchšie opracovanie rovinných vzoriek. Preto nám firma VIPO poskytla pre laboratórne experimenty vzorky študovanej ocele v podobe platničiek s rozmermi 59 mm x 29 mm. Rovinný tvar vzoriek umožnil nielen jednoduchšiu manipuláciu počas plazmovej úpravy, ale aj väčšiu plochu na analyzovanie povrchových zmien. Vzorky boli pred úpravou od mechanických nečistôt očistené jednoduchým pretretím papierovou utierkou navlhčenou v acetóne. Úpravu sme realizovali pomocou klasického DCSBD plazmového zdroja s rovinnou elektródou. Počas úpravy sme k manipulácii so vzorkami ocele využili programovateľné robotické rameno so 4 stupňami voľnosti, ktoré zabezpečovalo kontinuálny pohyb vzorky v optimálnej vzdialenosti od dielektrickej platničky výboja počas požadovaného expozičného času [31]. Úpravu sme uskutočnili pri dvoch rôznych výkonoch, 400 W a 470 W, dodávaných do DCSBD a nasledovných expozičných časoch: 2, 4, 6, 8 a 10 s. Zmenu zmáčavosti sme vyšetrovali štandardným meraním kontaktného uhla vody a stanovením povrchovej energie. Adhézne vlastnosti boli analyzované priamo vo firme VIPO realizáciou peel testu. Merala sa sila potrebná na odlúpenie vzorky z prírodnej gummy od oceľovej

platničky pod uhlom 180° . Morfológia a topológia oceľových vzoriek po úprave plazmou bola vyšetovaná analytickými metódami SEM a AFM.

Podobne, ako v prípade úpravy hliníka, sme zistili, že plazmová úprava vedie k zvýšeniu zmáčavosti študovaných vzoriek ocele. Meraním kontaktného uhla na vzorkách opracovaných v rôznej vzdialenosti od dielektrickej platničky DCSBD sa nám podarilo optimalizovať jej hodnotu. Najúčinnějšíu úpravu sme dosiahli pri vzdialenosti 0,4 mm. Zo študovaných expozičných časov bola úprava pri nižšom výkone 400 W najefektívnejšia pre čas opracovania 6 s, pri vyššom výkone 470 W pre čas 4 s. Výrazný efekt úpravy bol však pozorovaný už i pri kratšom čase 2 s. Najlepšie hodnoty kontaktného uhla a povrchovej energie, ktoré sa nám podarilo dosiahnuť pri optimálnych podmienkach DCSBD plazmovej úpravy, sú $24,8^\circ$, $73,9 \text{ mJ/m}^2$ (6 s, 400 W) a $29,8^\circ$, $71,4 \text{ mJ/m}^2$ (4 s, 470 W). V priebehu prvých 6 hodín bola plazmová úprava pomerne stabilná, starnutie sa prejavilo výraznejšie až po 24 hodinách a pokračovalo aj počas nasledujúcich dní. Po týždni sa hodnoty kontaktného uhla pohybovali v rozmedzí 68° - 72° pre úpravy pri obdivoch študovaných výkonoch. Výsledky merania adhézie potvrdili výrazný, až 20-násobný nárast pevnosti spoja guma-ocel', pre vzorky opracované DCSBD plazmou pri výkone 400 W s expozičným časom 6 s. Tento záver je v priamej zhode s výsledkami merania kontaktného uhla a povrchovej energie, kde bola najúčinnějšía hydrofílna úprava dosiahnutá pri tých istých podmienkach. SEM snímky povrchu oceľových vzoriek nepreukázali zásadné zmeny v morfológii povrchu. Analýzou AFM sme však pozorovali na povrchu jemné stopy po parazitných mikrovýbojoch, ktoré horeli náhodne voči opracovávanej, elektricky vodivej vzorke.

Vďaka sľubným výsledkom spolupráca s firmou VIPO pokračovala aj ďalej. V roku 2016 sme v rámci zmluvného výskumu uskutočnili vo firme VIPO testy kontinuálnej plazmovej úpravy oceľových kordov priamo na výrobnnej linke. Ako je možné vidieť na obr. 3.1 počas testov sme použili špeciálnu aparatúru, ktorá pozostávala zo 6-tich DCSBD plazmových zdrojov. Ich zrkadlové uchytenie, v špeciálne skonštruovanom držiaku, zabezpečovalo úpravu kordu trojicou elektród vždy z jednej strany. Druhá strana bola opracovaná plazmou generovanou zvyšnými tromi zdrojmi. Keďže úprava bola testovaná pri vysokej rýchlosti odťahu kordu ($\sim 10 \text{ m/min}$, a $\sim 100 \text{ m/min}$), dosiahnutie optimálneho času úpravy 6 s pri výkone 400 W/DCSBD zdroj, vyplývajúceho z laboratórnych testov, bolo zabezpečené viacnásobným prechodom

kordu v jednotlivých plazmových poliach. Výsledky testov úpravy kordov v reálnych priemyselných podmienkach boli úspešné. Podarilo sa nám pripraviť kordy, ktoré sa vyznačovali rovnako dobrými adhéznymi vlastnosťami ako v prípade laboratórnych testov. Okrem toho sa potvrdilo, že DCSBD plazmové zdroje sú vďaka svojej robustnosti schopné bezproblémovej prevádzky aj v reálnych priemyselných podmienkach.



Obr. 3.1: Fotografia ilustrujúca kontinuálnu plazmovú úpravu oceľových kordov priamo na výrobnéj linke vo firme VIPO a.s.

Okrem povrchovej úpravy ocele a hliníka [32] bol DCSBD plazmový zdroj úspešne použitý napr. aj pri plazmovej úprave medi [33].

4. Plazmou asistovaná kalcinácia anorganických nanovlákien využitím DCSBD

V súčasnosti nanotechnológie predstavujú jednu z najrýchlejšie sa rozvíjajúcich oblastí priemyslu. Nanoštruktúry ako nanočastice, nanovlákná alebo nanotrubky nachádzajú využitie v elektronike, strojárstve, zdravotníctve, ale aj v potravinárskom, textilnom a automobilovom priemysle. Keramické nanovlákná na submikrónovej úrovni sa vyznačujú výbornými mechanickými vlastnosťami, predovšetkým vysokou pevnosťou, výbornými tepelnými a elektrickými vlastnosťami, dobrou chemickou inertnosťou. Jedna z metód, ktorou je možné pripraviť anorganické mikro- a nanovlákná, je založená na tepelnej úprave kompozitných organokovových vlákien. Základ týchto vlákien predstavuje nosný polymér (base polymer) a prekursor, ktorý slúži ako zdroj anorganického materiálu. Metódou electro- alebo forcespinningu sú z takéhoto roztoku následne pripravované organokovové vlákná. Ďalší krok v procese výroby predstavuje tepelná kalcinácia, počas ktorej sa odstraňuje nosný polymér za súčasného formovania anorganických, submikrónových vlákien.

4.1 Súčasný stav problematiky

Tepelná kalcinácia je energeticky a časovo náročný proces. K úspešnému odstráneniu nosného polyméru je potrebná vysoká teplota (500-1000 °C). Nárast teploty na požadovanú hodnotu musí prebiehať veľmi pomaly (1 °C/min), rovnako aj jej znižovanie po ukončení celého procesu. Tepelná kalcinácia preto trvá veľmi dlhý čas (5-10 hod). Potreba vysokej teploty navyše neumožňuje prípravu vlákien z mnohých teplocitlivých substrátov. Výskum v danej oblasti sa preto prirodzene zameriava na hľadanie nových, energeticky výhodnejších postupov a metód na prípravu anorganických nanovlákien, ktoré by bolo možno realizovať pri nižších teplotách a za podstatne kratší čas. Možným riešením uvedeného problému by mohlo byť použitie plazmy. Predpokladáme, že plazma generovaná vo vhodnom plyne, s vysokými oxidačnými schopnosťami ako má napr. vzduch alebo kyslík, by mohla účinne odstraňovať nosný polymér v kompozitných organokovových vláknach. Potvrdzujú to aj niektoré vedecké práce [34][35]. Tejto problematike sme sa začali venovať na základe podnetu firmy *Pardam, s.r.o., Roudnice nad Labem*, ktorá prejavila záujem o inovatívne

riešenie problémov, súvisiacich s tepelnou kalcináciou, práve využitím plazmy pri atmosférickom tlaku.

4.2 Komentár ku publikovaným prácam

7. V. Medvecká, D. Kováčik, A. Zahoranová, M. Stupavská, M. Černák, *Atmospheric pressure plasma assisted calcination of organometallic fibers, Mater. Lett. 162 (2016) 79-82. doi:10.1016/j.matlet.2015.09.109.*

Autorský podiel uchádzača: **20 %**

V uvedenej práci prezentujeme možnosť využitia DCSBD ako zdroja neizotermickej plazmy pre plazmou asistovanú kalcináciu kompozitných vlákien používaných pri výrobe CeO₂ vlákien. Týmto vláknam na submikrónovej úrovni sa venuje pozornosť v súvislosti s výrobou palivových článkov, ich použitím ako katalyzátorov, pri čistení vzduchu a vody. Ďalej sa využívajú v plynových senzoroch ako optické aditíva alebo absorpčné materiály pre UV oblasť.

Vzorky CeO₂ kompozitných vlákien nám poskytla firma Pardam. Boli pripravené metódou forcespinning na podložných mikroskopických sklíčkach. Ako nosný polymér bol použitý polyvinylpyrolidón. Úpravu vzoriek sme uskutočnili použitím reaktora, v ktorom bol ako zdroj plazmy použitý DCSBD. Mikroskopické sklíčko so substrátom bolo uchytené zospodu k pohyblivému vozíku, ktorý umožňoval periodický lineárny pohyb vzorky vo vzdialenosti 0,3 mm od dielektrickej platničky z jednej strany reaktora na druhú. Pracovným plynom bol vzduch, výkon dodávaný do výboja sme udržiavali na hodnote 400 W. Predpokladali sme náročnejšie odstraňovanie polyvinylpyrolidónu, preto sme sa rozhodli pre expozičné časy z rozsahu 1-60 min. Aby sme boli schopní posúdiť účinnosť odstraňovania nosného polyméru v dôsledku pôsobenia plazmy, a chemické zloženie vzoriek, podrobili sme ich po úprave analýzám FTIR, EDX a XPS. Snímky získané pomocou SEM nám umožnili získať predstavu o štruktúre kompozitných vlákien pred a po úprave.

Analýzou FTIR spektier sme zistili, že po úprave plazmou v trvaní 10 min došlo k zníženiu intenzity charakteristických píkov prislúchajúcich nosnému polyméru, čo naznačuje pokles jeho obsahu. Aj výsledky EDX poukazujú na nižšie zastúpenie atómov uhlíka, kyslíka a dusíka po expozícii v plazme, pričom obsah céria sa nezmenil. Pomer atomárneho zastúpenia C/Ce po úprave plazmou v trvaní 10 min poklesol o 53 %. Pre

plazmovú úpravu v trvaní 60 min tento úbytok predstavoval 67 %. Výsledky XPS poukazujú na pokles pomeru atomárneho zastúpenia C/Ce o 89 % a O/Ce o 71 % už po 10 minútach plazmou asistovanej kalcinácie. SEM snímky plazmou upravených vlákien naznačujú zmenšenie priemeru vlákien, avšak ich dĺžka zostala prakticky bez zmeny (viac ako 100 μm). Odstraňovanie nosného polyméru plazmou spôsobuje nárast porézności vlákien. Táto skutočnosť by mohla mať význam pri využití CeO_2 nanovláknien v aplikáciách, kde zohráva dôležitú úlohu ich veľký špecifický povrch v pomere k ich objemu. Vďaka difúznemu charakteru plazmy generovanej pomocou DCSBD nedošlo k poškodeniu ani pretrhnutiu vlákien.

8. V. Medvecká, D. Kováčik, Z. Tučeková, A. Zahoranová, M. Černák, Atmospheric pressure plasma assisted calcination of composite submicron fibers, EPJ Appl. Phys. 75 (2016) 24715. doi:10.1051/epjap/2016150585.

Autorský podiel uchádzača: **10 %**

Podobne ako predchádzajúca práca, aj táto sa zaoberá možnosťou plazmou asistovanej kalcinácie pri príprave ďalších, z pohľadu aplikačného využitia veľmi populárnych, Al_2O_3 nanovláknien. 1-rozmerné štruktúry Al_2O_3 sa využívajú pri výrobe tepelných motorov, v leteckom priemysle, ako plynové senzory alebo katalyzátory. Aj pri ich príprave bol ako prekursor použitý polyvinylpyrolidón, ale na rozdiel od CeO_2 vlákien tieto boli pripravené metódou electrospinning. Ako zdroj plazmy bol rovnako použitý DCSBD pri výkone 400 W, úprava bola realizovaná v rôznych pracovných plynch: laboratórny vzduch, syntetický vzduch, kyslík a dusík v prietokovom režime s hodnotou prietoku 5 l/min. Vzďialenosť medzi vzorkami na mikroskopických sklíčkach a dielektrickou platničkou bola 0,3 mm.

Aj v prípade Al_2O_3 nanovláknien sa opäť potvrdilo, že difúzna plazma, generovaná DCSBD plazmovým zdrojom, je účinná pri odstraňovaní nosného polyméru organického pôvodu. Výsledky EDX analýzy na vzorkách po úprave plazmou v trvaní 10 min poukazujú na približne rovnaký úbytok uhlíka, reprezentovaný poklesom pomeru atomárneho zastúpenia C/Al, po úprave plazmou v laboratórnom vzduchu, kyslíku a dusíku (36 %, 37 % a 39 %). Po expozícii v plazme počas 30 min tento pomer pre vzorky opracované v laboratórnom vzduchu a kyslíku poklesol o 64 %, resp. 73 %, zatiaľ čo pre dusík sa už výrazne nezmenil v porovnaní s expozičným časom 10 min. Účinnjšie odbúravanie polyvinylpyrolidónu plazmou v laboratórnom vzduchu, v

porovnaní so syntetickým vzduchom, pripisujeme jeho vyššej vlhkosti. Použitie kyslíka ako pracovného plynu malo za následok účinné odbúravanie nosného polyméru. Ako je však možné vidieť na snímkach z elektrónového mikroskopu plazma generovaná v kyslíku mala v dôsledku účinného odstraňovania nosného polyméru deštrukčné účinky na Al_2O_3 vlákna. Plazmová úprava v ostatných plynch takéto poškodenie nespôsobovala. Problematike plazmou asistovanej kalcinácie, využitím DCSBD ako zdroja neizotermickej plazmy, sa stále aktívne venujeme. Výsledky ďalších štúdií je možné nájsť v publikovaných prácach [36][37].

Záver

Na základe publikovaných vedeckých prác v prílohe habilitačnej práce, a jednotlivých komentárov, ktorými sú doplnené, možno konštatovať, že neizotermická plazma generovaná pri atmosférickom tlaku predstavuje účinný nástroj povrchovej úpravy širokého spektra materiálov. Plazma difúzneho koplánárneho povrchového bariérového výboja má viaceré výhodné vlastnosti, ktorého ho predurčujú na priemyselné využitie predovšetkým pri povrchových úpravách materiálov s nízkou pridanou hodnotu ako sú napr. netkané textílie a polymérne fólie.

Zoznam bibliografických odkazov

- [1] REACH legislative. Available:
<https://echa.europa.eu/regulations/reach/understanding-reach>.
- [2] B. K. Kayaoğlu, Plasma Surface Treatments of Nonwovens, *Non-woven Fabr. Book, Chapter 9*, Publisher: InTech (2016) 215–232.
- [3] R. Väänänen, P. Heikkilä, M. Tuominen, J. Kuusipalo, and A. Harlin, Fast and Efficient Surface Treatment for Nonwoven Materials by Atmospheric Pressure Plasma, *AUTEX Res. J.* **10** (2010) 8–13.
- [4] S. Kaplan, Plasma Processes for Wide Fabric, Film and Non-wovens, *Surf. Coatings Technol.* **186**, no. 1–2 (2004) 214–217.
- [5] J. Ráhel, M. Šimor, M. Černák, Hydrophilization of Polypropylene Nonwoven Fabric Using Surface Barrier Discharge, *Surf. Coatings Technol.* **170** (2003) 604–608.
- [6] K. Samanta, M. Jassal, A. K. Agrawal, Atmospheric Pressure Glow Discharge Plasma and its Applications in Textile, *Indian J. Fibre Text. Res.* **31** (2006) 83–98.
- [7] S. Brzeziński, S. Połowiński, D. Kowalczyk, I. Karbownik, G. Malinowska, Effect of the Corona Discharge Treatment of Polyester Fabrics on their Adhesive Properties, *FIBRES Text. East. Eur.* **17**, no. 4 (75) (2009) 98–102.
- [8] G. Borcia, C. A. Anderson, N. M. D. Brown, Dielectric Barrier Discharge for Surface Treatment: Application to Selected Polymers in Film and Fibre Form, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** (2003), 335–344.
- [9] X. Sun, B. Zang, B. Sun, Surface Modification of Polyethylene in Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasma Under Atmospheric- Pressure, *Int. J. Eng. Innov. Res.* **5**, no. 2 (2016) 2277–5668.
- [10] E. Aldea, P. Peeters, H. De Vries, M. C. Van De Sanden, Atmospheric Glow Stabilization. Do We Need Pre-ionization?, *Surf. Coatings Technol.* **200**, no. 1–4 (2005) 46–50.

- [11] R. B. Tyata, D. P. Subedi, A. Huczko, C. S. Wong, Surface Modification of Polymers and Textiles by Atmospheric Pressure Argon Glow Discharge, *Int. J. Sci. Eng. Appl. Sci.* **2** (2016). 2395–3470.
- [12] A. A. Salem, N. N. Morgan, Modification of Polyester and Polyamide Fabrics by Atmospheric Pressure Glow Discharge Plasma, *Polym. from Renew. Resour.*, **5**, no. 3 (2014) 115-138.
- [13] S. Kropke, Y. S. Akishev, A. Hollander, Atmospheric Pressure DC Glow Discharge for Polymer Surface Treatment, *Surf. Coatings Technol.* **142–144** (2001) 512–516.
- [14] E. Temmerman, Y. Akishev, N. Trushkin, C. Leys, J. Verschuren, Surface Modification with a Remote Atmospheric Pressure Plasma: De Glow Discharge and Surface Streamer Regime, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **38**, no. 4 (2005), 505–509.
- [15] M. Šimor, J. Ráhel', P. Vojtek, M. Černák, A. Brablec, Atmospheric-pressure Diffuse Coplanar Surface Discharge for Surface Treatments, *Appl. Phys. Lett.* **81**, no. 15 (2002) 2716–2718.
- [16] M. Černák, D. Kováčik, J. Ráhel', P. Sťahel, A. Zahoranová, J. Kubincová, A. Tóth, E. Černáková, Generation of a High-density Highly Non-equilibrium Air Plasma for High-speed Large-area Flat Surface Processing, *Plasma Physics and Controlled Fusion* **53**, no. 12 (2011) 124031.
- [17] M. Černák, J. Ráhel', D. Kováčik, M. Šimor, A. Brablec, P. Slavíček, Generation of Thin Surface Plasma Layers for Atmospheric-pressure Surface Treatments, *Contrib. to Plasma Phys.* **44**, no. 5–6 (2004) 492–495.
- [18] F. Massines, G. Gouda, N. Gherardi, M. Duran, E. Croquesel, The Role of Dielectric Barrier Discharge Atmosphere and Physics on Polypropylene Surface Treatment, *Plasmas Polym.* **6**, no. 1–2 (2001) 35–49.
- [19] E. Černáková, M. Černák, A. Tóth, M. Mikulášová, M. Tomašková, D. Kováčik, Chitosan Immobilization to the Polypropylene Nonwoven after Activation in Atmospheric–pressure Nitrogen Plasma, *Open Chem.* **13**, no. 1 (2014), 457–466.
- [20] D. Erben, V. Hola, J. Jaros, J. Rahel, Bacterial Growth on Chitosan-Coated

- Polypropylene Textile, *ISRN Microbiol.* **2012** (2012) 1–5.
- [21] S. Farris, S. Pozzoli, P. Biagioni, L. Duó, S. Mancinelli, L. Piergiovanni, The Fundamentals of Flame Treatment for the Surface Activation of Polyolefin Polymers - A review, *Polymer* **51** (2010), 3591–3605.
- [22] R. Wolf, A. C. Sparavigna, Role of Plasma Surface Treatments on Wetting and Adhesion, *Engineering* **2** (2010) 397–402.
- [23] M. Heise, W. Neff, O. Franken, P. Muranyi, J. Wunderlich, Sterilization of Polymer Foils with Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure, *Plasmas Polym.* **9**, no. 1 (2004) 23–33.
- [24] T. Homola, M. Shekargoftar, P. Dzik, R. Krumpolec, Z. Ďurašová, M. Veselý, M. Černák, Low-temperature (70 °C) Ambient Air Plasma-fabrication of Inkjet-printed Mesoporous TiO₂ Flexible Photoanodes, *Flex. Print. Electron* **2** (2017) 35010.
- [25] Cepoma. Available: <http://www.cepoma.sk/index.php?page=vybavenie-linka-na-kontinualne-opracovanie-plosnych-materialov-plazmou>. [Accessed: 03-Dec-2017].
- [26] S. Tang, O.J. Kwon, N. Lu, H.S. Choi, Surface Characteristics of AISI 304L Stainless Steel After an Atmospheric Pressure Plasma Treatment, *Surf. Coatings Technol.* **195**, no. 2–3 (2005) 298–306.
- [27] H. Saito, H. Shiki, K. Tsujii, S. Oke, Y. Suda, H. Takikawa, T. Okawa, S. Yamanaka, Removal of Machine Oil from Metal Surface by Mesoplasma Jet under Open Atmosphere, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, no. 8 (2009) 08HH03.
- [28] O. Goossens, E. Dekempeneer, D. Vangeneugden, R. Van de Leest, C. Leys, Application of Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharges in Deposition, Cleaning and Activation, *Surf. Coatings Technol.* **142–144** (2001) 474–481.
- [29] M. Jariyaboon, P. Møller, R. E. Dunin-Borkowski, S.-I. In, I. Chorkendorff, R. Ambat, The Effect of Atmospheric Corona Treatment on AA1050 aluminium, *Corros. Sci.* **52** (2010) 2155–2163.
- [30] T. Homola, J. Matoušek, V. Medvecká, A. Zahoranová, M. Kormunda, D.

- Kováčik, M. Černák, Atmospheric Pressure Diffuse Plasma in Ambient Air for ITO Surface Cleaning, *Appl. Surf. Sci.* **258**, no. 18 (2012) 7135–7139.
- [31] LOW-COST PLASMA | CEPLANT. Available: <http://www.ceplant.cz/low-cost-plasma.html>. [Accessed: 03-Dec-2017].
- [32] V. Prysiazhnyi, P. Vasina, N. R. Panyala, J. Havel, M. Cernak, Air DCSBD Plasma Treatment of Al Surface at Atmospheric Pressure, *Surf. Coatings Technol.* **206**, no. 11–12 (2012), 3011–3016.
- [33] V. Prysiazhnyi, M. Cernak, Air Plasma Treatment of Copper Sheets Using Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge, *Thin Solid Films* **520**, no. 21 (2012) 6561–6565.
- [34] Y. Li, P. Kuai, P. Huo, C.-J. Liu, Fabrication of CuO nanofibers via the plasma decomposition of Cu(OH)₂, *Mater. Lett.* **63** (2009) 188–190.
- [35] H.-U. Lee, K. Ahn, S.-Y. Jeong, C.-R. Cho, J.-P. Kim, J.-S. Bae, H.-G. Kim, S.-H. Kwon, H. W. Lee, Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanobarbed Fibers Treated with Atmospheric Pressure Plasma Using O₂ gas, *Appl. Phys. Lett.* **97**, no. 22 (2010) 223111.
- [36] E. Mudra, M. Streckova, D. Pavlinak, V. Medvecka, D. Kovacik, A. Kovalcikova, P. Zubko, V. Girman, Z. Dankova, V. Kova, J. Duzsa, Development of Al₂O₃ Electrospun Fibers Prepared by Conventional Sintering Method or Plasma Assisted Surface Calcination, *Appl. Surf. Sci.* **415** (2017) 90–98.
- [37] V. Medvecká, D. Kováčik, A. Zahoranová, M. Černák, Atmospheric Pressure Plasma Assisted Calcination by the Preparation of TiO₂ Fibers in Submicron Scale, *Appl. Surf. Sci.* **428** (2018) 609–615.

Príloha

Kópie komentovaných vedeckých prác