

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Pedagogická fakulta – Katedra aplikované fyziky a techniky

**SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY NH₂ FUNKCIONALIZACE
POMOCÍ PLAZMATU**

Bakalářská práce

Vedoucí práce: Mgr. Pavel Černý

Autor: Jan Štědrý

Anotace

Bakalářská práce se zabývá problematikou cíleného navazování funkčních skupin na povrch ošetřovaných materiálů za použití plazmových technologií se zaměřením na NH_2 chemické funkční skupiny. Práce je rešeršního charakteru.

Cílem práce je přinést ucelený přehled dosavadních dosažených výsledků z dané vědní oblasti. Tato práce by měla sloužit jako podklad pro následné experimenty na pracovišti.

V první části jsou charakterizovány plazmové výboje a druhy plazmových technologií se zaměřením na funkcionalizaci. V druhé části je zpracovaná rešerše jednotlivých dosažených výsledků při experimentálním výzkumu.

Klíčová slova: NH_2 chemické funkční skupiny, plazmové technologie, funkcionalizace

Annotation

Bachelor thesis deals with the establishment of a targeted functional group on the surface of the treated materials by using plasma technology focusing on the NH_2 functional chemical groups. The work retrieval is character.

The aim is to provide a comprehensive overview of recent achievements of the scientific field. This work should serve as a basis for subsequent experiments in the laboratory.

The first section outlines the types of plasma discharges and plasma technology focusing on the functionalization. In the second part elaborates the research and their results in experimental research.

Keywords: NH_2 functional chemical groups, plasma technology, functionalization

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích dne 30. dubna 2016

podpis studenta

Zde bych chtěl poděkovat mému školiteli
panu Mgr. Pavlu Černému
za poskytnutí celé řady materiálů
a za podnětné rady a myšlenky,
bez kterých by tato práce nikdy nevznikla.
Také bych chtěl poděkovat své rodině
a přátelům za podporu a cenné rady.

Obsah

ANOTACE.....	2
OBSAH.....	5
ÚVOD.....	7
1 PLAZMA	8
1.1 DEFINICE PLAZMATU.....	8
1.2 PLAZMATICKÉ PARAMETRY	8
1.2.1 Debyeova stínící délka.....	8
1.2.2 Plazmatický parametr.....	9
1.2.3 Stupeň ionizace plazmatu	9
1.2.4 Plazmová frekvence	9
1.3 ROZDĚLENÍ PLAZMATU	10
1.3.1 Vysokoteplotní a nízkoteplotní plazma.....	10
1.3.2 Izotermické a neizotermické plazma	10
2 PLAZMOVÉ VÝBOJE.....	11
2.1 DRUHY VÝBOJŮ	11
2.1.1 Mikrovlnný výboj.....	11
2.1.2 Stejnoseměrný doutnavý výboj (DC)	12
2.1.3 Radiofrekvenční výboj	13
2.1.4 Korónový výboj.....	13
2.1.5 Plazmová tryska.....	14
2.1.6 Dielektrický bariérový výboj.....	14
3 ÚVOD DO PLAZMOVÝCH TECHNOLOGIÍ.....	15
3.1 PLAZMOVÁ FUNKCIONALIZACE.....	15
4 APLIKACE PLAZMOVÉ FUNKCIONALIZACE	17
4.1 TKÁŇOVÉ INŽENÝRSTVÍ.....	17
4.2 ADHEZE BUNĚK.....	17
5 REŠERŠE VYBRANÝCH ODBORNÝCH ČLÁNKŮ	19
5.1 POROVNÁNÍ ÚČINKU PŮSOBENÍ DUSÍKOVÝCH ČÁSTIC VZNIKLYCH V PLAZMATU S DUSÍKOVÝMI IONTY Z IONTOVÉHO DĚLA NA POVRCH POLYETYLENU	19
5.2 ZKOUMÁNÍ VLIVU PLAZMOVÉ FUNKCIONALIZACE KARBOXYLOVÝMI A AMINO SKUPINAMI NA POVRCHU FILMU KOLAGENU TYPU I.....	20
5.3 NAVÁZÁNÍ AMINOSKUPIN NA POVRCH UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIC.....	21
5.4 ZLEPŠENÍ INTERAKCE ANIONTOVÝCH BARVIV S POVRCHEM POLYETYLENOVÉ TKANINY	22
5.5 ZLEPŠENÍ FYZIKÁLNÍCH, CHEMICKÝCH A MORFOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ CHITOSANOVÝCH TENKÝCH VRSTEV A JEJICH NANOPOLYMERŇNÍCH SMĚSÍ.....	23
5.6 ÚČINEK PŮSOBENÍ NÍZKOTEPLNÍHO PLAZMATU NA POVRCH CHITOSANU	24

5.7	VLIV POVRCHOVÉ FUNKCIONALIZACE S DODEKANTHIOLEM A TRIOKTYLAMINEM NA VLASTNOSTI ZNO FILMŮ	25
5.8	IMPLANTACE PRIMÁRNÍCH AMINOSKUPIN DO POVRCHU AMORFNÍCH UHLÍKOVÝCH SUBSTRÁTŮ V NH ₃ PLAZMATU	26
5.9	BIOAKTIVACE POVRCHU TITANU POMOCÍ FUNKCIONALIZACE	27
5.10	NAVÁZÁNÍ FUNKČNÍCH SKUPIN NA POVRCH POLYSTYRENOVÝCH (PS) MEMBRÁN	28
5.11	VLIV NH ₃ /AR PLAZMATU NA FYZIKÁLNÍ A FOTOKATALITICKÉ VLASTNOSTI NANOPRÁŠKŮ OXIDU TITANIČITÉHO	29
5.12	ELEKTROCHEMICKÁ DETEKCE NITROAROMATICKÝCH SLOUČENIN NA UHLÍKOVÝCH NANOTRUBICÍCH PŘED A PO OŠETŘENÍ PLAZMATEM	30
5.13	ZAVEDENÍ DUSÍKOVÝCH FUNKČNÍCH SKUPIN NA POVRCH FILMŮ NÍZKOHUSTOTNÍHO POLYETYLENU (LDPE)	31
5.14	ÚPRAVA VLASTNOSTÍ POVRCHŮ NANOFILTRAČNÍCH TENKOVSTVÝCH KOMPOZITNÍCH MEMBRÁN ZAVEDENÍM DUSÍKOVÝCH FUNKČNÍCH SKUPIN V NH ₃ PLAZMATU	32
5.15	ZLEPŠENÍ FILTRAČNÍ UČINNOSTI POLYPROPYLENOVÝCH MIKROFILTRAČNÍCH MEMBRÁN POVRCHOVOU MODIFIKACÍ	33
5.16	VLIV MIKROVLNNÉHO PLAZMATU NA DETONAČNÍ NANODIAMANTY (DND) S NÍZKÝM OBSAHEM VODÍKU	34
5.17	VLIV PŮSOBENÍ NH ₃ PLAZMATU NA FOLIE Z POLYAMIDU 6 (PA6)	35
5.18	ZKOUMÁNÍ ZMĚN POVRCHOVÝCH VLASTNOSTÍ CELULÓZY VYVOLANÝCH DIELEKTRICKÝM BARIÉROVÝM VÝBOJEM (DBD) VE SMĚSI NH ₃ /N ₂ PLAZMATU	36
5.19	POVRCHOVÁ MODIFIKACE A ZAVEDENÍ DUSÍKOVÝCH FUNKČNÍCH SKUPIN DO POLYETYLENOVÉHO PRÁŠKU (LDPE) V NH ₃ A N ₂ PLAZMATU	37
5.20	POVRCHOVÁ MODIFIKACE MIKROPORÉZNÍCH MEMBRÁN (PPHFMMs) V MEMBRÁNOVÉM BIOREAKTORU (MBR) PRO ZLEPŠENÍ JEJICH VLASTNOSTÍ	38
	ZÁVĚR	39
	POUŽITÁ LITERATURA	41

Úvod

V dnešní době dochází k rychlému vývoji v oblasti povrchových úprav materiálů, speciálně v technologické oblasti využívající nízkoteplotní plazmový výboj.

Výzkum zaměřený na nízkoteplotní plazmový výboj přináší stále nové a nové poznatky, díky kterým bude možnost upravovat vlastnosti povrchu materiálu, vytvářet povlaky a vrstvy přesně určených parametrů, a především zdokonalovat a vyvíjet nové technologické postupy povrchových úprav materiálů. Díky nízkým nákladům a efektivitě této metody je nízkoteplotní plazmový výboj použit v celé řadě aplikací.

Aplikace nízkoteplotních plazmových výbojů je velmi široká. Ať už jde o použití v elektronice, optice, vakuové technice, laserové technice, nebo v automobilovém, leteckém, chemickém, kosmickém, strojírenském a textilním průmyslu, lze aplikovat nízkoteplotní plazmový výboj také v biologii a lékařství.

V biologii se pomocí nízkoteplotního plazmatu hubí bakterie pomocí sterilizace, což je mnohem méně nákladné, účinnější, rychlejší a bezpečnější způsob než např. velmi nákladnou sterilizací ohříváním vodní páry, nebo sterilizací za pomoci chemických a toxických činidel. V lékařství je především využívána metoda funkcionalizace povrchu materiálu. To je navazování funkčních skupin na povrch materiálu například za účelem navázání léčiv a jejich řízeného uvolňování, které se využívá při výrobě např. náplastí, implantátů, obvazů, umělých cév atd.

Plazmové výboje mají obrovský potenciál pro dosažení požadovaných vlastností v biomedicině, protože během jednoho procesu je materiál sterilizován a zároveň jsou na něj navázány potřebné funkční skupiny [1].

1 Plazma

Plazmové technologie se dostávají do popředí hlavně díky neustálému vývoji naší industriální společnosti. Objevují se například ve strojírenství, automobilové výrobě, optice, zdravotnictví, potravinářském a textilním průmyslu atd.

Zkoumání plazmatu se účastní několik významných oblastí vědy. Je to především astrofyzika, studium ionosféry, fyzika plazmatu a jaderná fyzika [2].

1.1 Definice plazmatu

„Plazma je kvazineutrální ionizovaný plyn, jehož částice vykazují kolektivní chování.“

Ionizovaný znamená, že došlo k oddělení minimálně jednoho elektronu z elektronového obalu. Plazma se stává elektricky vodivé díky volným elektrickým nábojům, které ho odlišují od neutrálních plynů.

Kvazineutralitou je definováno, že počet kladných a záporných částic by měl být stejný, aby se plazma chovalo elektricky neutrálně jako celek.

Kolektivním chováním je řečeno, že celek dokáže svým chováním vytvářet elektrická a magnetická pole a na tato pole dokáže následně také reagovat [3] [4] [5].

1.2 Plazmatické parametry

Plazmatické parametry jsou veličiny, které plazma charakterizují, a tím umožňují jeho popis a rozdělení. Jedny ze základních parametrů jsou například stupeň ionizace plazmatu, teplota, Debyeova stínící délka, tlak, hustota nabitých částic, plazmová frekvence, distribuční funkce energie elektronů atd.

1.2.1 Debyeova stínící délka

Debyeova stínící délka definuje vzdálenost nestíněných nábojů v plazmatu. U dvou elektricky nabitých částic v plazmatu, které na sebe vzájemně působí, je závislá na aktuální vzdálenosti mezi těmito dvěma částicemi. Pokud se částice nacházejí dostatečně blízko sebe, vzájemné působení probíhá podle Coulombova zákona. V plazmatu se však nacházejí volné nosiče náboje (ionty a elektrony), což způsobuje, že vzájemné působení podle Coulombova zákona je stíněno i za předpokladu zvětšení vzdálenosti dvou částic. To znamená, že se zvětšující se hustotou nabitých částic se Debyeova stínící délka zmenšuje a narůstá tím stínící schopnost plazmatu. Při vyšší teplotě naopak dochází k difuzi a Debyeova stínící délka se zvyšuje. Jako plazma můžeme ionizovaný plyn nazývat jenom v případě, když je hustota nábojů tak vysoká, že velikost systémů L je mnohem větší než Debyeova stínící délka.

Debyeova délka je definována vztahem:

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon_0 k T_e}{n e^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

- n - hustota nabitých částic
- e - náboj elektronu
- ε_0 - permitivita vakua
- k - Boltzmannova konstanta
- T_e - teplota plynu

1.2.2 Plazmatický parametr

Princip Debyeova stínění je platný za předpokladu, že je dostatečné množství nabitých částic pro stínění. Pokud jsou v systému například pouze dvě nabitě částice v oblasti stínící vrstvy, nemůžeme se podle principu Debyeova stínění řídit. Počet částic v Debyeově oblasti (koule s poloměrem λ_D) je dán vztahem:

$$N_D = n \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 = 1,38 \times 10^6 \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n^{\frac{1}{2}}}$$

Jako plazma může být ionizovaný plyn nazýván jenom v případě, pokud počet částic v Debyeově oblasti je o dost větší než jedna.

1.2.3 Stupeň ionizace plazmatu

Mezi jeden z nejdůležitějších parametrů, který popisuje plazma, patří stupeň ionizace plazmatu. Je to poměr množství celkového počtu částic vůči množství ionizovaných částic v daném systému. Stupeň ionizace plazmatu je převážně závislý na teplotě. Jeho hodnotu můžeme určit ze Sahovy rovnice:

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

- n_i - hustota ionizovaných částic
- n_n - celková hustota částic
- T - teplota plynu
- k - Boltzmannova konstanta
- U_i - ionizační energie plynu

1.2.4 Plazmová frekvence

Pokud je střední doba τ mezi srážkami s neutrálními atomy a frekvence přirozených oscilací plazmatu ω , pak musí být $\omega\tau$ větší než jedna, abychom dosáhli plazmatu a ne neutrálního plynu [6].

Požadavky pro plazma

Podle uvedených parametrů a definice plazmatu jsme schopni určit požadavky, které musí ionizovaný plyn splnit, aby byl považován za plazma.

1. Jako plazma můžeme Ionizovaný plyn nazývat jenom v případě, pokud je hustota nábojů tak vysoká, že velikost systému L je mnohem větší než Debyeova stínící délka.
2. Množství částic v Debyeově oblasti musí být větší než jedna.
3. Součin $\omega\tau$ musí být větší než jedna [6].

1.3 Rozdělení plazmatu

1.3.1 Vysokoteplotní a nízkoteplotní plazma

Plazma se velmi často dělí podle teploty, a proto v kontextu se střední kinetickou energií částic, na vysokoteplotní a nízkoteplotní, která je použita v experimentech. Překvapením je, že však u tohoto rozdělení nejsou žádné fyzikální důvody, které by stanovily objektivní hranici. Z praktického pohledu je plazma považováno za vysokoteplotní, pokud je střední energie nabitých částic větší než 100 eV, tomu náleží teploty větší než 1 MK. Na základě tohoto vymezení je plazma používané v plazmových technologiích charakterizováno jako nízkoteplotní, a to i za podmínek, kdy teplota elektronů je až 10^5 K. U nízkoteplotního plazmatu rozhoduje teplota a ionizační energie molekul plynu. Nízkoteplotní plazma je především velmi často silně ionizováno a to jak při vysokých, tak při nízkých teplotách [7].

1.3.2 Izotermické a neizotermické plazma

Do plazmatu je energie přiváděna primárně elektrickým polem. Pole nám vytváří kinetickou energii, která je předávána jednotlivým částicím. Tímto procesem částice získávají různou teplotu v závislosti na tom, jak na kterou pole působí. Podle teplotní rozdílnosti částic v plazmatu se plazma rozděluje na izotermické a neizotermické:

- izotermické $T_i \approx T_g \approx T_e$ (teplota iontů, neutrálního plynu a elektronů)
- neizotermické $T_i \neq T_g \neq T_e$ (většinou však platí, že $T_i \approx T_g$) [7].

2 Plazmové výboje

Existuje velké množství plazmových výbojů, které se neodlišují pouze svými vlastnostmi, ale i způsobem, kterým byly vytvořeny. Pro každou aplikaci je tedy možné vybírat z velkého počtu plazmových výbojů.

Plazma je v laboratoři generováno uměle, a to buď v plazmovém reaktoru za sníženého tlaku, nebo přímo za tlaku atmosférického za pomoci stejnosměrného (DC), nebo různých druhů časově proměnného elektrického pole. Podle toho je také plazma rozdělováno na nízkotlaké a atmosférické.

Způsob generování plazmatu je volen vždy podle toho, jakého cíle je požadováno dosáhnout. Je však zapotřebí respektovat některá technická a fyzikální omezení (požadovaná energie reaktivních částic, elektrická vodivost materiálu elektrod, tlak a složení pracovního plynu atd.) V následném přehledu je podrobněji charakterizován mikrovlnný výboj z důvodu jeho častého použití v laboratořích na katedře aplikované fyziky a techniky. Dále jsou stručně charakterizovány ostatní nejčastěji používané výboje. Nejde tedy o naprosto kompletní přehled. Kompletní přehled všech typů výbojů je možné najít v odborné literatuře [8].

2.1 Druhy výbojů

2.1.1 Mikrovlnný výboj

Mikrovlny jsou elektromagnetické vlny, které mají mnohem vyšší frekvenci než radiofrekvenční výboje. Plazma v mikrovlnném výboji má mnohem vyšší elektronovou teplotu ve srovnání s ostatními výboji. V řádech až desetkrát větší. Plazma tvořené mikrovlnným výbojem je odvozené ze širokého okruhu plynů a tlaků. Vzhledem k vysoké teplotě je množství ionizovaných částic mnohem vyšší, a to je velké plus pro chemické aplikace. Mikrovlnný výboj je úspěšně aplikován například v laserové technologii, a to především v lékařství, kde slouží jako iniciátor pro plynové lasery.

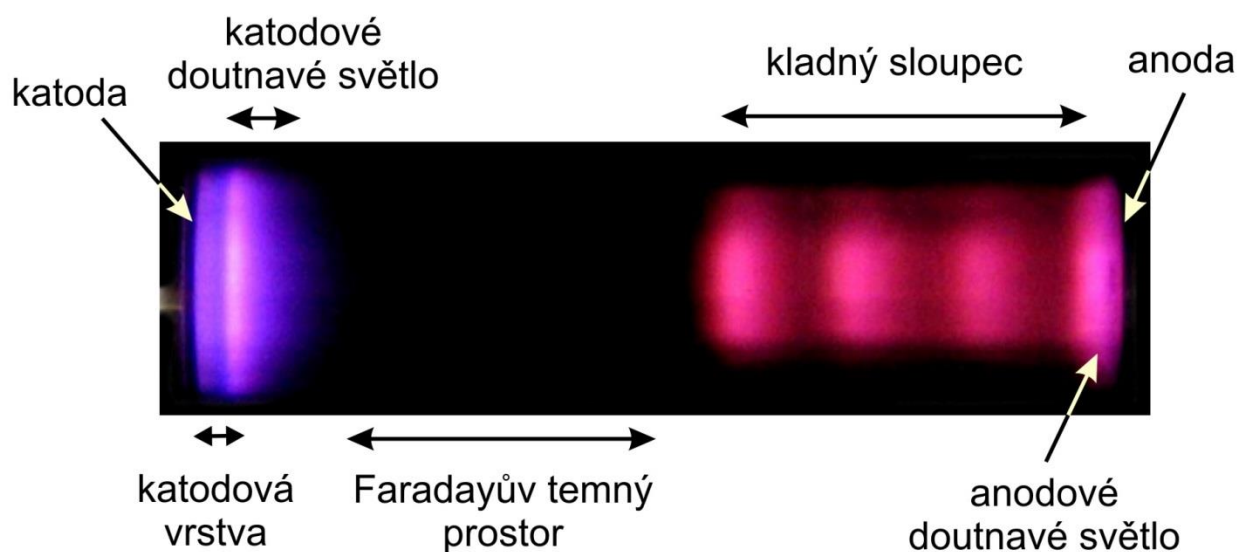
Pro úpravu povrchu materiálu se využívá plazmový systém s mikrovlnným zdrojem plazmatu. Tento plazmový systém s mikrovlnným zdrojem plazmatu generuje proud plazmatu, který účinně ovlivňuje povrch materiálu, tak aby materiál změnil své vlastnosti. Systém je vybaven zdrojem mikrovlnného záření, s něhož pomocí se generuje plazma za podpory elektronové cyklotronové rezonance (ECR). Princip generování plazmatu je založen na srážkách elektronů s neutrálními atomy plynu. Elektrony však musí mít dostatečnou energii pro ionizaci atomů při srážkách. Zkombinováním mikrovlnného záření a magnetického pole je při podmínkách ECR možné opravdu účinně předávat energii elektronům z mikrovlnného zdroje. V praxi využíváme magnetické pole o intenzitě 0,0875 T pro splnění podmínek ECR, což odpovídá frekvenci zdroje 2,45 GHz [9].



Obr. 1: Mikrovlnný výboj

2.1.2 Stejnoseměrný doutnavý výboj (DC)

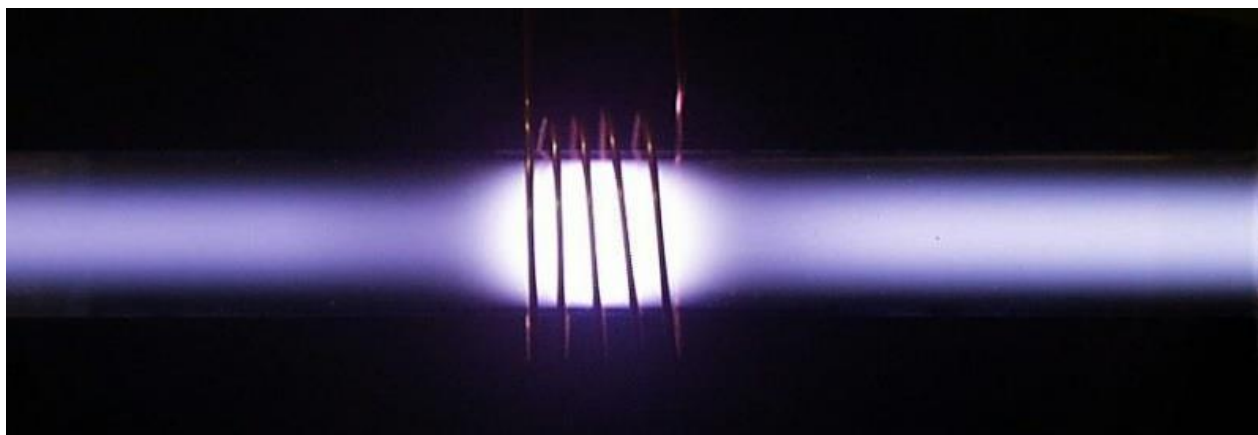
Stejnoseměrný doutnavý výboj je nejdéle využívaný typ plazmového výboje, který se používá při povrchových úpravách materiálu. Lze ho použít pouze tehdy, pokud jsou obě elektrody z elektricky vodivého materiálu. Využívá se pro depozici tenkých vrstev v materiálovém inženýrství, případně k nanášení dielektrických vrstev. Vlastnosti výboje jsou udávány vzdálenosti elektrod a tlakem, který má velmi široký rozsah (od 1 Pa až po stovky kPa) [5] [10].



Obr. 2: Fotografie doutnavého výboje s viditelnými typickými vrstvami [11]

2.1.3 Radiofrekvenční výboj

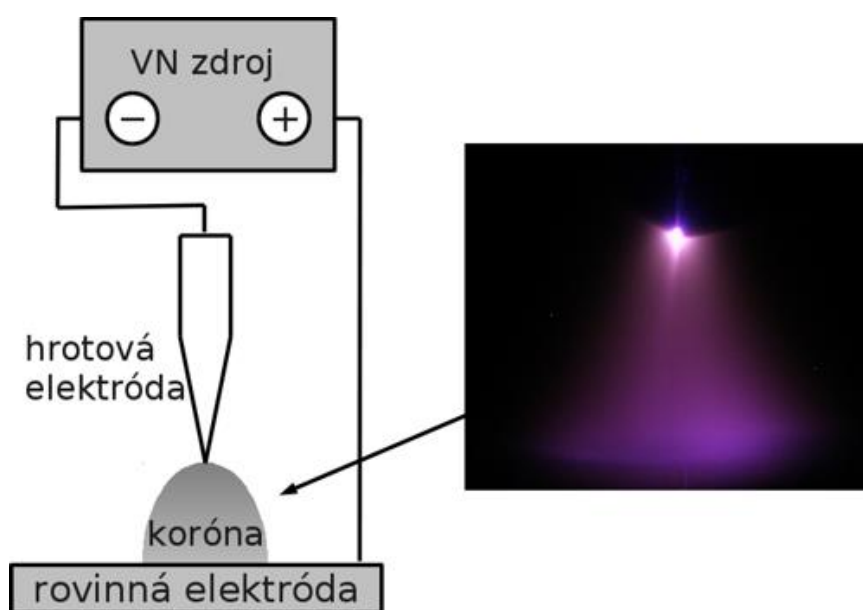
Radiofrekvenční výboj lze využít při naprašování dielektrických materiálů. Je zde možnost použití i elektrody z dielektrika. Podle uspořádání elektrod je výboj generován jako indukčně vázaný, nebo kapacitně vázaný. Při generování jsou použity frekvence od zhruba 100 kHz do 30 MHz. Pokud je použita budící frekvence z tohoto rozsahu, nejsou schopné těžké částice zareagovat na změny elektrického pole, díky tomu se snižuje tok iontu dopadajících na elektrodu [12].



Obr. 3: Radiofrekvenční výboj [13]

2.1.4 Korónový výboj

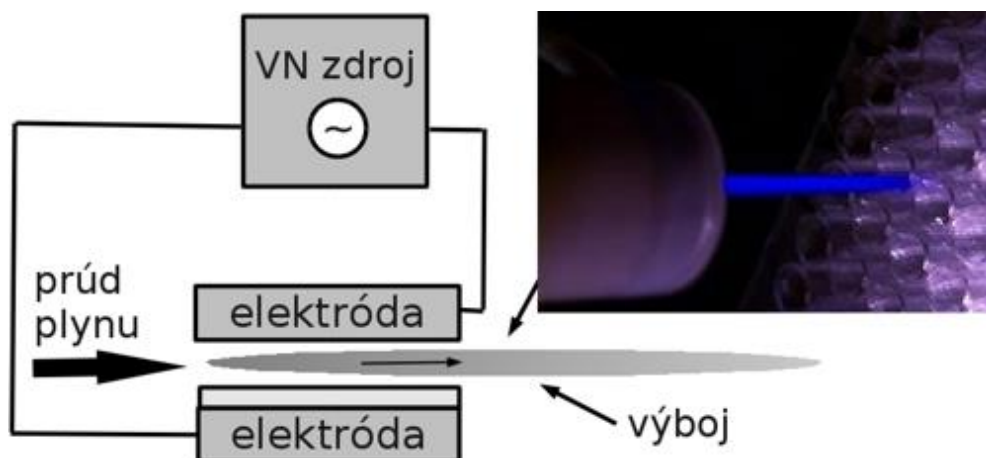
Korónový výboj je pozorovatelný v nehomogenním elektrickém poli, které vzniká mezi dvěma elektrodami, kde alespoň jedna má malý poloměr křivosti. Díky tomu se okolo elektrody vytváří silné elektrické pole a dochází k průrazu elektrody. Okolo elektrody vzniká ionizační oblast, která je vizuálně pozorovatelná, jako slabý svítící prostor okolo elektrody. Tento prostor bývá nazýván koróna [14].



Obr. 4: Schématické zapojení korónového výboje a jeho fotografie [14]

2.1.5 Plazmová tryska

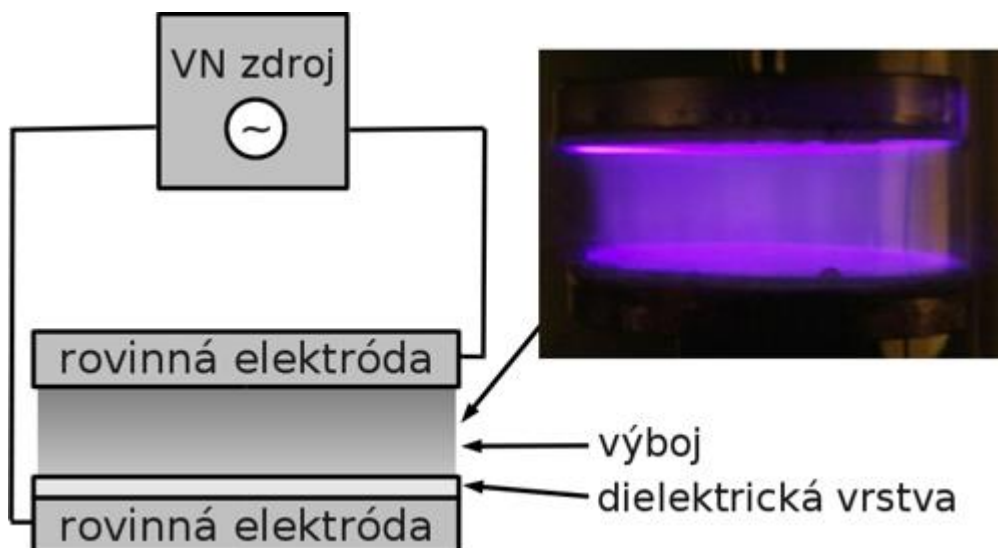
Zdrojem pro plazmovou trysku je plazmový hořák. Plazmový hořák můžeme popsat jako dvě elektrody postavené proti sobě. Mezi těmito elektrodami vzniká elektrický výboj. Při proudění plynu dochází ke strhávání částic plazmatu do prostoru, čímž se vytváří dojem plamene [14].



Obr. 5: Schématické zapojení plazmového hořáku a fotografie výboje [14]

2.1.6 Dielektrický bariérový výboj

Dielektrický bariérový výboj se vytváří mezi dvěma elektrodami napájenými střídavým napětím. Ovšem z názvu již vyplývá, že ještě mezi těmito elektrodami je umístěna vhodně zvolená dielektrická bariéra, která brání přechodu nabitých částic. Velmi se podobá korónovému výboji, ale na rozdíl od korónového výboje působí na větších plochách [14].



Obr. 6: Schématické zapojení dielektrického bariérového výboje a jeho fotografie [14]

3 Úvod do plazmových technologií

V posledních desetiletích se do výzkumu v oblasti plazmové fyziky investuje relativně dost finančních prostředků, a to hlavně z důvodu, že má v technické praxi široké zastoupení. S plazmatem je možnost se setkat ve zdrojích světla, u plazmových motorů, při biomedicínských aplikacích, při likvidaci kontaminované zeminy, u plazmových zbraní, při spektrochemii, při řezání materiálů atp. [10].

Ovšem největší technické uplatnění má plazma při povrchových úpravách materiálů. Plazma totiž obsahuje aktivní částice (elektrony, ionty, excitované atomy atd.). Ty mohou reagovat s povrchem materiálu vyvoláním chemických reakcí, kterých se mohou i samy účastnit, nebo vytvářením vrstev [1] [5].

Tato práce se výhradně zabývá tématem plazmové funkcionalizace, a to hlavně díky jejímu širokému využití. V práci je dále zmíněna konkrétně plazmové funkcionalizace a je uvedeno několik příkladů její aplikace.

3.1 Plazmová funkcionalizace

Při plazmové funkcionalizaci reagují částice přímo s povrchem materiálu, nikoliv mezi sebou, tím umožňují začlenit do povrchu nové funkční chemické skupiny. Ke změnám dochází na tenké povrchové vrstvě (v řádech nanometrů), která je vystavena plazmovému výboji.

Čistě fyzikální modifikaci povrchu (zesíťování, odprašování, větvení) způsobuje plazma inertního plynu (například argonu) za působení přímého a radiačního energetického přenosu. Nedojde však k vytvoření nové funkční skupiny. Začínají se pouze štěpit chemické vazby (C-H, C-C, C=C) a dochází ke generování volných radikálů na povrchu, které mezi sebou reagují. Zahajuje se proces odprašování, větvení, zesíťování, odstranění nízkomolekulárního materiálu, popřípadě jeho změna na vysokomolekulární. Můžeme dosáhnout změny drsnosti povrchu, povrchové energie, zvýšení povrchové tvrdosti, zlepšení adheze povrchu atd.

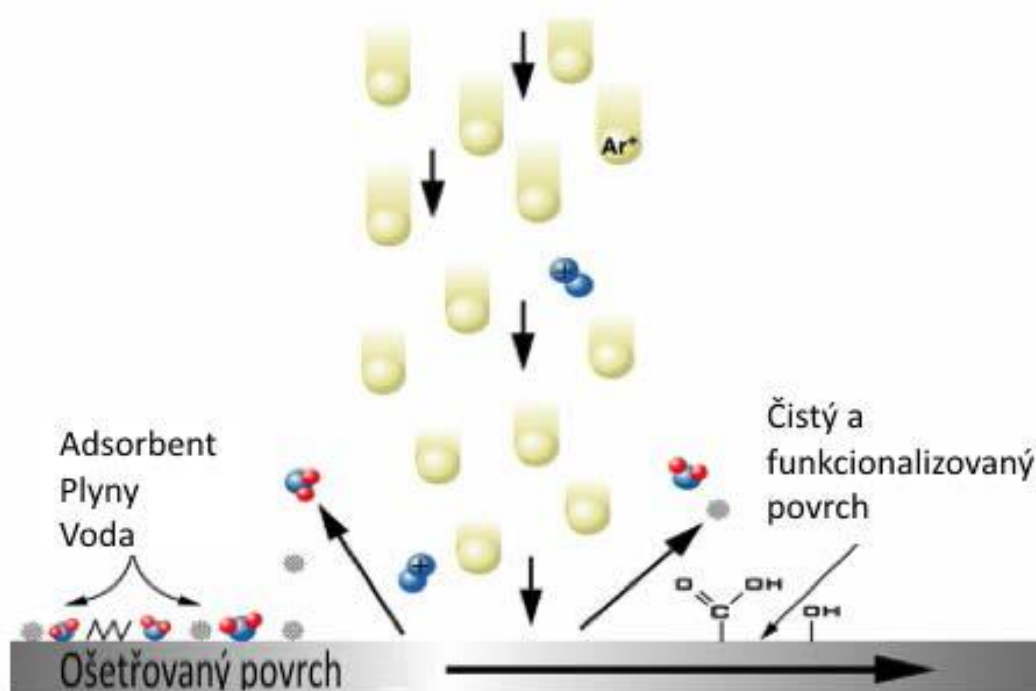
Díky tomu, že plazma obsahuje reaktivní plyny (O_2 , H, F) dochází v něm kromě předchozích procesů také k chemickým reakcím na povrchu (leptání, vznik nových funkčních skupin a jejich navazování).

S plazmatem obsahující kyslík (H_2O , CO_2 , O_2 , Ar- O_2 atd.) jsme schopni díky kyslíku reagovat s množstvím různých polymerů. Při reakcích kyslíku s prvky na povrchu polymeru dochází převážně k leptání, nebo k vytváření nových funkčních skupin (CO_3 , C-O, C-O-O, C=O, O-C=O, OH atd.). Dochází ke změně drsnosti povrchu a hydrofilizaci povrchu. Zvýšení povrchové energie ve velmi krátkém časovém intervalu jsme schopni dosáhnout právě atomárním kyslíkem.

Po rekombinaci O za vzniku O₂ dojde k uvolnění velkého množství energie, která rozštěpí všechny přítomné vazby.

V plazmatu, které obsahuje dusík (N₂, NH₃, NH₃ - Ar, NH₃ - N aj.) probíhá reakce dusíku s polymerem. Při této reakci dojde k vytvoření nových funkčních skupin jako imin (N=C) a amin (N-C), amid (N-C=O) a nitril (N≡C). Může také dojít k navázání kyslíku a jeho funkčních skupin s nově vzniklými funkčními skupinami NH₂. Může dojít ke zvýšení biokompatibility povrchu, ke změně hydrofilizace povrchu, nebo k imobilizaci některých biomolekul na povrchu.

V plazmatu s obsahem fluoru (CF₄, SF₆, C₂F₆ atd.) dochází k reakci radikálů CF_x a fluorových radikálů s povrchem. Dojde k zahájení procesu leptání a depozice se vznikem nových funkčních skupin. Výsledkem tedy může opět být změna drsnosti povrchu, nebo jeho hydrofilizace [1] [3].



Obr. 7: Proces plazmové funkcionalizace a modifikace [3]

4 Aplikace plazmové funkcionalizace

Plazmovou funkcionalizaci je možné aplikovat ve spoustě odvětvích. Při plazmovém ošetření se totiž změní povrchová energie materiálu, a tím může dojít ke zlepšení některých jeho mechanických, chemických, fyzikálních i elektromagnetických vlastností. Může dojít ke zlepšení tvrdosti, drsnosti povrchu, chemické odolnosti, barvitelnosti, tření, adheze, vzlínivosti, napětí, elektrické vodivosti, permitivity, permeability. Může být navýšena reaktivita povrchu a v neposlední řadě může být modifikován index lomu či barva [1] [3].

4.1 Tkáňové inženýrství

Tkáňové inženýrství je multidisciplinární obor. Je v něm zahrnuta část medicíny, biologie a některých technických oborů, a to zejména biotechnologií a materiálových věd. Tkáňové inženýrství je určeno pro přípravu biologicky ekvivalentních náhrad tkání a orgánů. Při konstrukci nosiče čerpá z poznatků nanotechnologie, při kolonizaci tohoto nosiče požadovanou populací buněk vychází z poznatků tkáňové fyziologie, molekulární a buněčné biologie. Uměle vytvořená tkáň je většinou vytvořena s pomocí genetického materiálu pacienta tak, aby vyhovovala jeho potřebám.

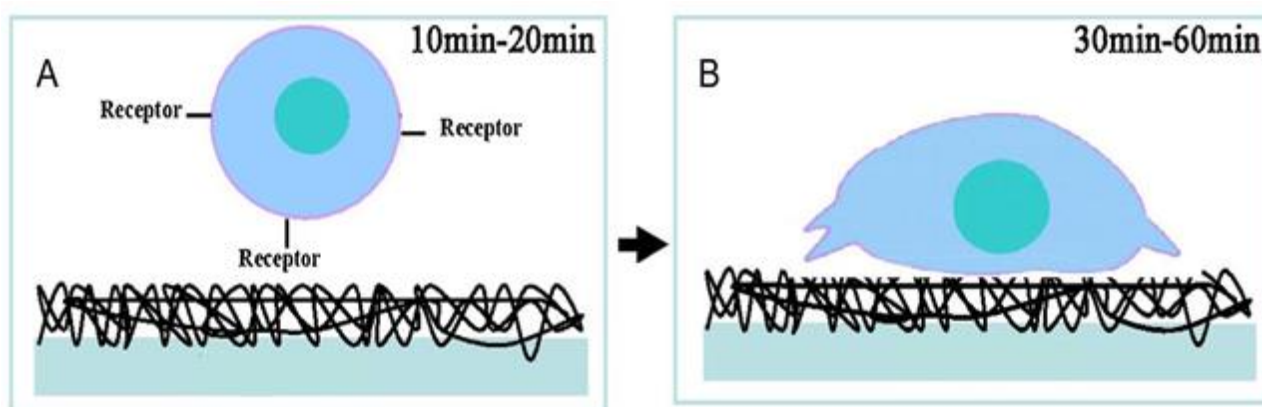
Pomocí tkáňového inženýrství se využívají nanovlákná ke konstrukci tkáňového nosiče (Scaffold). Scaffold je netoxická struktura, která je využívána jako mechanická podpora pro implementované buňky. Poskytuje jim vhodné podmínky pro jejich růst, proliferaci, adhezi a především jejich vlastní produkci. Tato struktura je především využívána pro její schopnost biodegradace, tj. schopnost absorbovat okolní tkáň bez nutnosti jejího odstranění. Tkáňový nosič je schopen nahradit chybějící extracelulární matrix, což je mezibuněčná hmota ukládající se v mezibuněčných prostorech. Slouží k uchycení buněk a k jejich mezibuněčné komunikaci. Na materiál pro tvorbu tkáňového nosiče jsou však kladeny velmi přísné nároky. Jeho biodegradace nesmí probíhat rychleji než vlastní syntéza extracelulárního matrixu. Materiál musí mít odpovídající mechanické vlastnosti a nesmí vyvolávat imunitní odpověď organismu. Zejména se používají materiály na přírodní bázi, a to chitosan, kolagen, fibroin, kyselina hyaluronová, ale mohou být použity i materiály syntetické, které bývají obvykle na bázi uhlíku [15] [16].

4.2 Adheze buněk

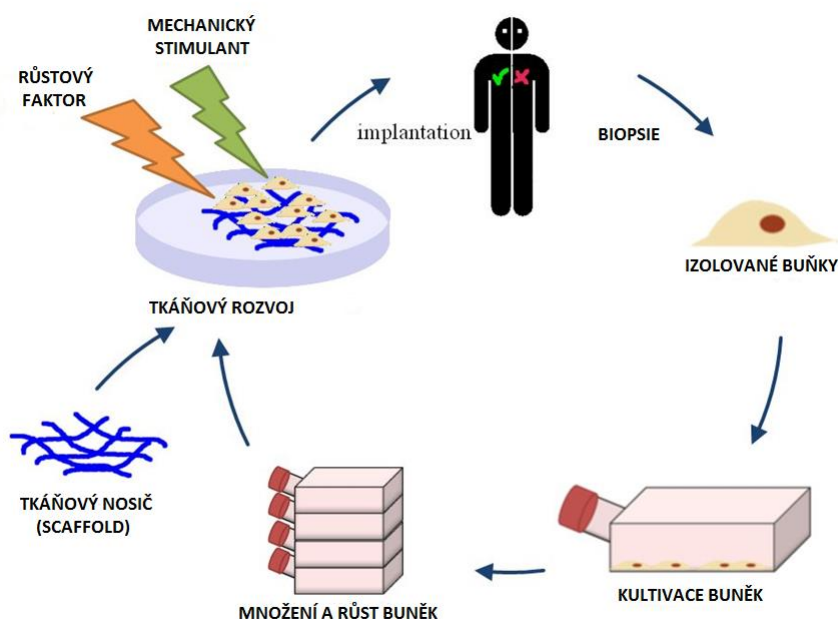
Většina syntetických biologicky odbouratelných polymerů pro klinické použití má scaffold, kde chybí bioaktivní signály pro rozpoznávání buněk. Povrch scaffoldu je také většinou hydrofobní. Existuje mnoho metod úpravy povrchu pro řešení těchto problémů. Mezi jednu ze slibných metod se řadí plazmová modifikace povrchu. V mnoha různých experimentech bylo prokázáno, že díky

plazmové modifikaci povrchu scaffoldu je možnost dosáhnout zlepšené povrchové hydrofilicity a zlepšené biokompatibility.

Tímto způsobem bylo také potvrzeno, že buněčná adheze k povrchu materiálu (účinnost zachycení buněk) hraje důležitou roli při růstu buněk, jejich šíření a rozmnožování. Buněčná adheze na povrch materiálu je především rozhodující ve tvorbě tkání v umělých podmínkách v laboratoři. Je však důležité vědět jak se mohou buňky integrovat na povrch materiálu i v reálných podmínkách například v živých organismech. Lepší znalost buněčné adheze na povrch materiálu a znalost počáteční fáze navázání buněk nám pomáhá při navrhování ideálního scaffoldu tkáňového inženýrství. Kromě toho znalost počáteční fáze navázání buněk přispívá k inovativnímu přístupu, k scaffoldu s obohacenou populací cílových buněk. Naočkování buněk přímo na scaffold v situaci na operačním sále tak může být realizovatelné, a to hlavně díky plazmové úpravě povrchu scaffoldu, díky které je zkrácena kultivační doba adheze buněk z několika hodin na 10 – 20 min [17].



Obr. 8: Buněčná adheze [17]



Obr. 9: Princip tkáňového inženýrství [16]

5 Rešerše vybraných odborných článků

5.1 Porovnání účinku působení dusíkových částic vzniklých v plazmatu s dusíkovými ionty z iontového děla na povrch polyetyleny

Cíl výzkumu

Cílem tohoto výzkumu bylo zkoumání vlivu reakcí směsi N_2^+/N^+ iontů generovaných iontovým dělem ve srovnání s reakcí dusíkových částic vzniklých v plazmatu s povrchem polyetyleny.

Procesní podmínky

SUBSTRÁT	PE (polyetylen)
PRACOVNÍ PLYN	N_2 (99,999%)
TLAK	26,66 Pa
PRŮTOK PRACOVNÍCH PLYNŮ	-
VÝKON ZDROJE	300 W
DOBA PROCESU	60 min
TYP PLAZMOVÉHO VÝBOJE	Doutnavý výboj

Závěr

V rámci výzkumu bylo zjištěno, že efektivnějšího navázání dusíku je dosaženo při působení dusíkových částic vzniklých v plazmatu, a to až na 14 %, oproti tomu při působení iontového děla se dosáhlo navázání pouhých 10,8 %. Maximální koncentrace dusíku se pohybovala mezi 10 – 20 %. Koncentrace kyslíku na povrchu polyetyleny byla u obou metod konstantní, pohybovala se na hodnotě 3 %. Proces navázání dusíku byl velmi závislý na použité metodě. Dále bylo zjištěno při použití metody navázání dusíku pomocí působení dusíkových částic vzniklých v plazmatu, že v průběhu navázání dusíkových částic dochází k postupnému snižování kontaktního úhlu smáčení vodou. Autoři předpokládají, že je to díky morfologickým změnám na povrchu polyetyleny [18].

5.2 Zkoumání vlivu plazmové funkcionalizace karboxylovými a aminoskupinami na povrchu filmu kolagenu typu I

Cíl výzkumu

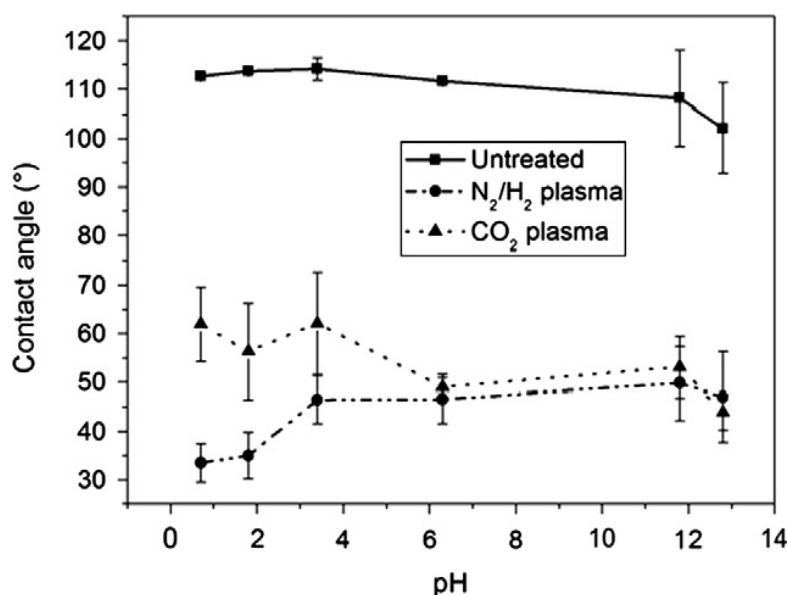
Cílem tohoto výzkumu bylo zkoumání vlivu funkcionalizace karboxylovou skupinou a aminoskupinou povrchu filmu kolagenu typu I pomocí plazmatu. Výsledky byly následně porovnávány s neošetřeným filmem.

Procesní podmínky

SUBSTRÁT	Kolagen typu I	
PRACOVNÍ PLYN	CO ₂	N ₂ :H ₂ (1:2)
TLAK	20 Pa	40 Pa
PRŮTOK PRACOVNÍCH PLYNŮ	-	
VÝKON ZDROJE	20 W	
DOBA PROCESU	4 min	
TYP PLAZMOVÉHO VÝBOJE	Radiofrekvenční výboj	

Závěr

V rámci výzkumu byla zjištěna zvýšená smáčivost v celém rozmezí pH hodnot pro ošetřené filmy v porovnání s neošetřenými. U ošetřených filmů v plazmatu s použitím plynu CO₂ byl zjištěn pokles kontaktního úhlu při zvýšení pH, naopak u procesního plynu N₂/H₂ při zvýšení pH došlo ke zvýšení kontaktního úhlu. Dále bylo zjištěno, že při ošetření procesním plynem N₂/H₂ dochází ke zvýšení koncentrace fluoru a chloru a při ošetření plynem CO₂ ke zvýšení koncentrace jódu na povrchu filmu. Naopak u zkoušek adheze, životnosti a buněčného složení ošetřených filmů nebyly zaznamenány žádné změny oproti filmům neošetřeným [19].



Obr. 10: Závislost kontaktního úhlu na pH vody [19]

5.3 Navázání aminoskupin na povrch uhlíkových nanotrubic

Cíl výzkumu

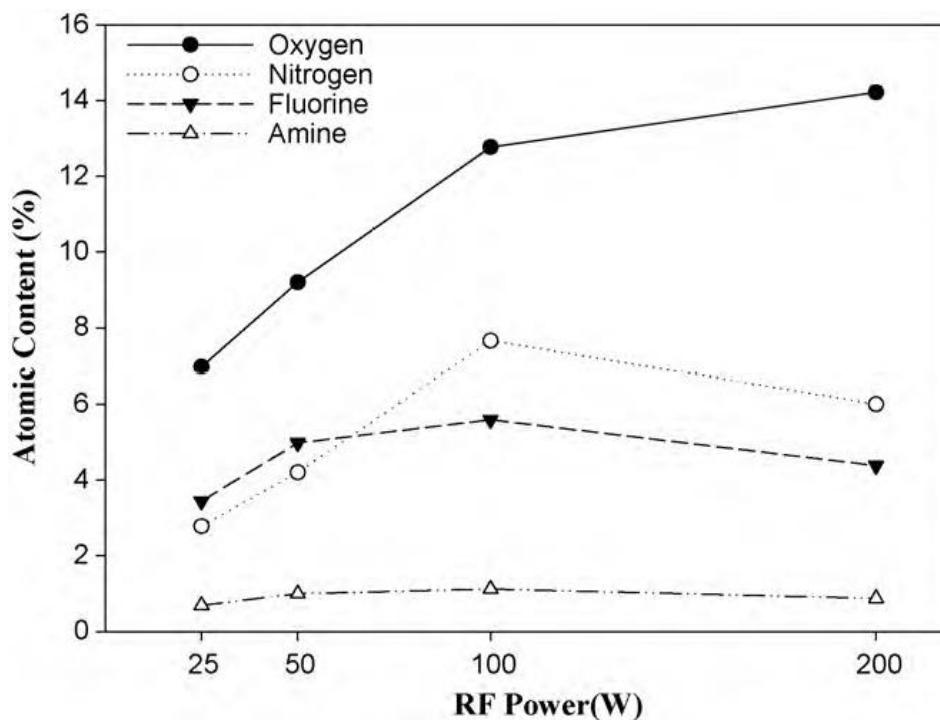
Cílem tohoto výzkumu bylo začlenění aminoskupin do povrchu uhlíkových nanotrubic prostřednictvím funkcionalizace v NH_3 plazmatu bez narušení jejich vysoké povrchové odolnosti.

Procesní podmínky

SUBSTRÁT	Uhlíkové nanotrubičky (CNT)	
PRACOVNÍ PLYN	NH_3	
TLAK	26,7 Pa	
PRŮTOK PRACOVNÍCH PLYNŮ	-	
VÝKON ZDROJE	50 W	100-200 W
DOBA PROCESU	20 min	
TYP PLAZMOVÉHO VÝBOJE	Doutnavý výboj	

Závěr

V rámci výzkumu bylo zjištěno, že při působení NH_3 plazmatu dochází k rozkladu amoniaku na povrchu nanotrubic, což je příznivé pro navázání aminoskupin. Výsledky bylo prokázáno, že se zvyšujícím se výkonem zdroje dochází ke snižování schopnosti navázání aminoskupin. Autoři se domnívají, že je to nejspíše způsobeno degradací povrchu nanotrubic při vysokém výkonu zdroje (100 - 200 W). Z výsledků výzkumu je patrné, že pro úspěšné zavedení aminoskupin je potřeba malý výkon zdroje (50 W) [20].



Obr. 11: Závislost atomových koncentrací prvků na povrchu uhlíkových nanotrubic v závislosti na RF výkonu [20]

5.4 Zlepšení interakce aniontových barviv s povrchem polyetylenové tkaniny

Cíl výzkumu

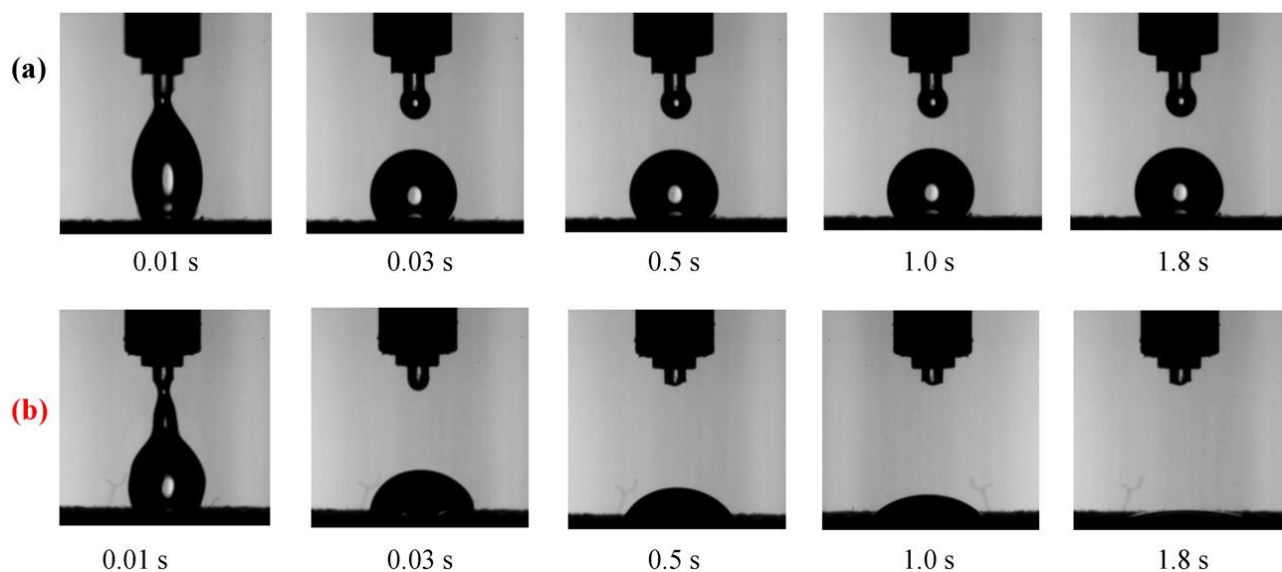
Cílem tohoto výzkumu bylo zavedení dostupných aminoskupin pomocí dvou postupů s využitím plazmatu pro zlepšení interakce aniontových barviv s povrchem polyetylenové tkaniny.

Procesní podmínky

SUBSTRÁT	Polyetylenová tkanina (165 g/m ²)	
PRACOVNÍ PLYN	NH ₃	O ₂
TLAK	0,7 Pa	14 Pa
PRŮTOK PRACOVNÍCH PLYNŮ	15 sccm	10 sccm
VÝKON ZDROJE	400 W	600 W
DOBA PROCESU	10 - 600 s	15s
TYP PLAZMOVÉHO VÝBOJE	Mikrovlnný výboj	

Závěr

Výzkum prokázal, že u obou dvou postupů byly úspěšně zavedeny aminoskupiny. V prvním postupu byl povrch polyetylenu vystaven přímo NH₃ plazmatu. U tohoto postupu bylo zjištěno, že se s prodlužující dobou působení plazmatu zvyšuje obsah dusíku a naopak snižuje obsah uhlíku na povrchu. U druhého postupu, jehož principem nebylo navazování aminových skupin, bylo působeno O₂ v plazmatu na polyetylen. To mělo za příčinu zavedení karboxylových skupin, které velice dobře posloužily ke zlepšení interakce s aniontovými barvivami [21].



Obr. 12: Absorpce kapky vody na neošetřeném povrchu polyetylenové tkaniny (a) a na ošetřeném povrchu polyetylenové tkaniny (b) [21]

5.5 Zlepšení fyzikálních, chemických a morfologických vlastností chitosanových tenkých vrstev a jejich nanopolymerních směsí

Cíl výzkumu

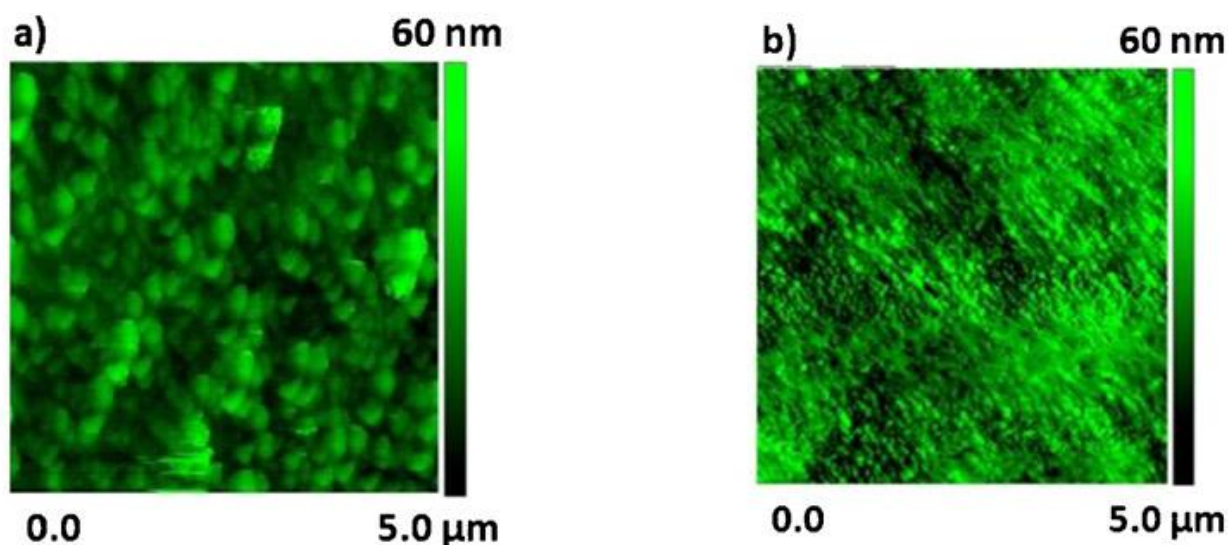
Cílem tohoto výzkumu bylo zlepšení fyzikálních, chemických a morfologických vlastností chitosanových tenkých vrstev pomocí plazmového mikrovlnného výboje se směsí plynů Ar/N₂/H₂.

Procesní podmínky

SUBSTRÁT	Chitosan
PRACOVNÍ PLYN	Ar/N ₂ /H ₂ (směs plynů)
TLAK	400 Pa
PRŮTOK PRACOVNÍCH PLYNŮ	1100 sccm (Ar: 1000 sccm; N ₂ : 50 sccm; H ₂ : 50 sccm)
VÝKON ZDROJE	150 - 450 W
DOBA PROCESU	50 - 300 s
TYP PLAZMOVÉHO VÝBOJE	Mikrovlnný výboj

Závěr

Ve výzkumu bylo zjištěno, že stabilita plazmové modifikace je závislá na okolních podmínkách během doby skladování. Vodíkové vazby mezi zavedenými skupinami se mohou po určité době vytrácet, a proto byly jako doplněk při funkcionalizaci zavedeny nanopolymer z lecitinů v biopolymeru. S pomocí XPS analýzy bylo zjištěno, že kombinace směsí plynů a nanopolymerů z lecitinů v biopolymeru má příznivý vliv na vlastnosti chitosanových tenkých vrstev. Došlo zde ke snížení kontaktního úhlu, zlepšení smáčivosti a zvýšení povrchové energie. Při úpravách poměru procesních plynů bylo zjištěno, že při zvýšené míře N₂ v plynné směsi byla zvýšena povrchová eroze a leptání, což nebylo považováno za příznivé [22].



Obr. 13: SPM analýza Chitosanu před plazmovou úpravou (a) a po plazmové úpravě (b) [22]

5.6 Účinek působení nízkoteplotního plazmatu na povrch chitosanu

Cíl výzkumu

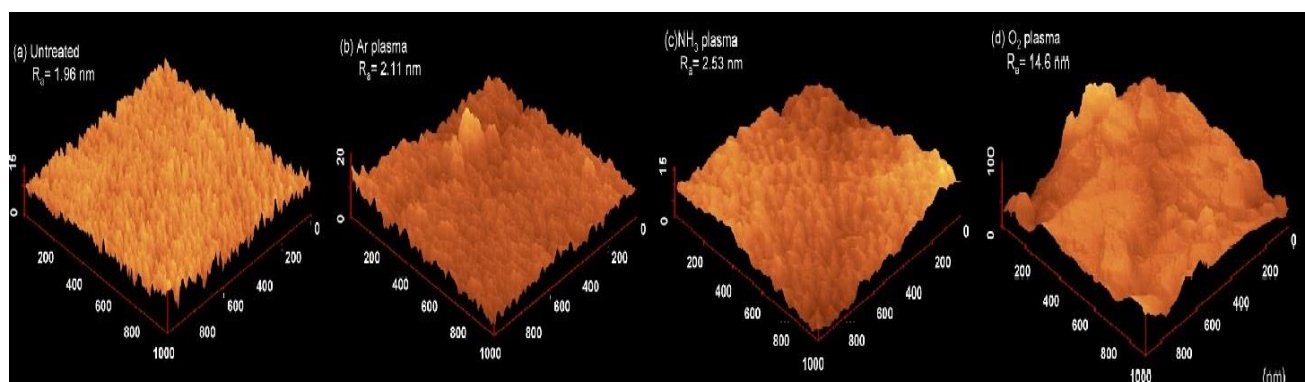
Cílem tohoto výzkumu bylo sledování účinku nízkoteplotního plazmatu na povrch chitosanu za použití mikrovlnného výboje a různých procesních plynů (Ar, O₂, NH₃, NH₃-He).

Procesní podmínky

SUBSTRÁT	Chitosan			
PRACOVNÍ PLYN	Ar	O ₂	NH ₃	NH ₃ -He
TLAK	13 Pa			
PRŮTOK PRACOVNÍCH PLYNŮ	100 sccm			
VÝKON ZDROJE	700 W			
DOBA PROCESU	3 min			
TYP PLAZMOVÉHO VÝBOJE	Mikrovlnný výboj			

Závěr

Ve výzkumu bylo pomocí X-ray fotoelektronové spektroskopie zjištěno, že po ošetření v NH₃ plazmatu s předběžnou Ar plazmovou úpravou vzorků došlo ke zvýšení atomového poměru N/C z 6,8 % na 14,7 %. Při ošetření vzorků v O₂ plazmatu byla zvýšena povrchová drsnost chitosanového filmu z 1,96 nm na 14,6 nm a po ošetření v NH₃-He plazmatu s předběžnou O₂ plazmovou úpravou vzorků byla snížena doba srážení krve oproti původním neupraveným vzorkům o 55,2 %. Výzkum tedy ukazuje, že působení nízkoteplotního plazmatu na povrch chitosanu může přispět k aktivaci procesu srážení krve [23].



Obr. 14: Topografické zobrazení chitosanového filmu pomocí AFM (a) neošetřeného plazmatem, (b) ošetřeného v Ar plazmatu, (c) v NH₃ plazmatu a (d) v O₂ plazmatu [23]

5.7 Vliv povrchové funkcionalizace s dodekanthiolem a trioktylaminem na vlastnosti ZnO filmů

Cíl výzkumu

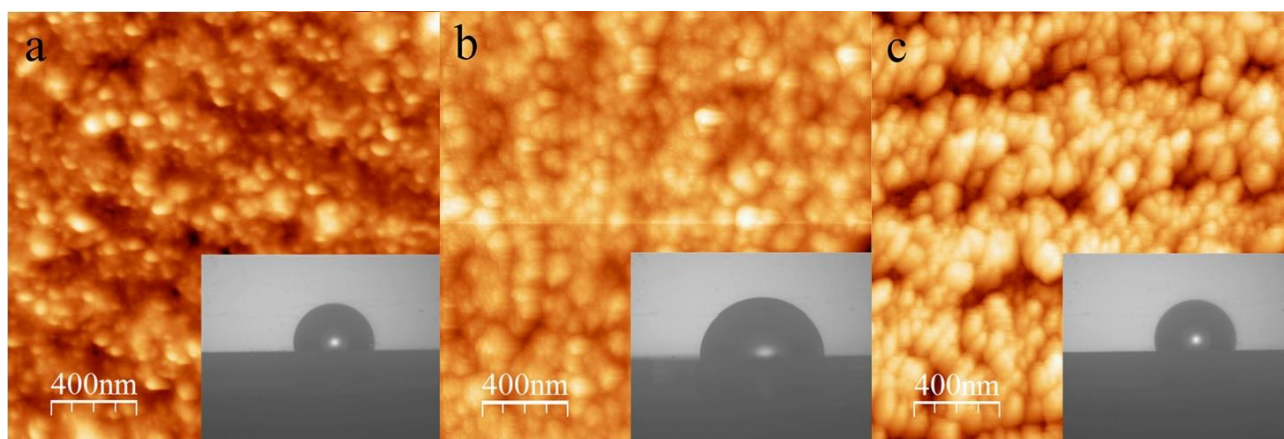
Cílem tohoto výzkumu bylo zkoumání vlivu působení thiolu (dodekanthiolu) a aminu (trioktylaminu) na vlastnosti ZnO filmů.

Procesní podmínky

SUBSTRÁT	thiol (dodekanthiol); amin (trioktylamin); ZnO film
PRACOVNÍ PLYN	Ar + O ₂
TLAK	20 Pa
PRŮTOK PRACOVNÍCH PLYNŮ	-
VÝKON ZDROJE	150 W
DOBA PROCESU	30 min (ZnO film); 1 min (thiol, amin)
TYP PLAZMOVÉHO VÝBOJE	-

Závěr

Výsledky obsahují analýzu pomocí fotoelektronové spektroskopie (XPS), mikroskopie atomárních sil (AFM), kontaktního úhlu a fotoluminiscenčního měření (PL). Chemické „lepení“ (gluing) thiolu a aminu s ZnO filmem bylo potvrzeno pomocí tvorby Zn-S a Zn-N XPS měřením. Měření AFM na ZnO filmu před a po povrchové funkcionalizaci s thiolem a aminem poskytlo důkazy o úspěšném zavedení na povrch. Měření kontaktního úhlu na ZnO filmu před a po povrchové funkcionalizaci s thiolem a aminem ukázalo zvýšení hydrofobního charakteru na povrchu u filmu po funkcionalizaci. V poslední řadě bylo provedeno PL měření, které vykazovalo zvýšení intenzity emisí UV záření [24].



Obr. 15: AFM (a) před povrchovou funkcionalizací, (b) po povrchové funkcionalizaci s thiolem a (c) aminem, doplněno zobrazením kontaktního úhlu [24]

5.8 Implantace primárních aminoskupin do povrchu amorfních uhlíkových substrátů v NH₃ plazmatu

Cíl výzkumu

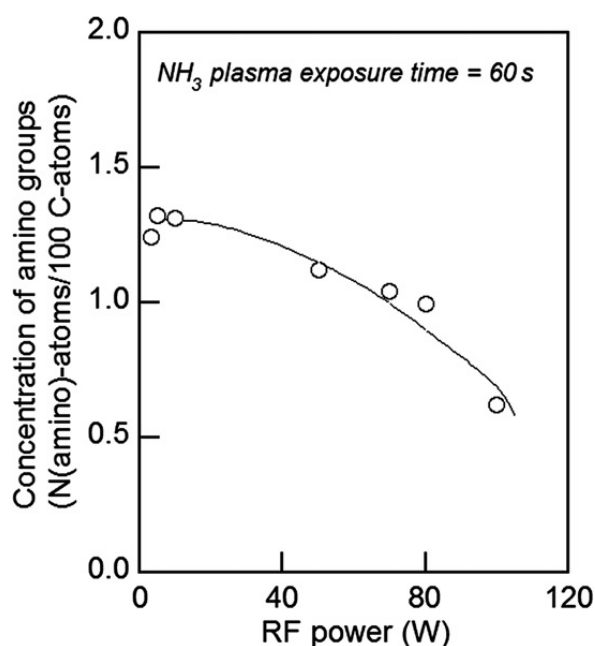
Cílem tohoto výzkumu bylo vytvoření aminoskupin na povrchu amorfních uhlíkových substrátů, zjištění optimálních podmínek pro tvorbu aminoskupin a určení jejich koncentrace na povrchu.

Procesní podmínky

SUBSTRÁT	Amorfní uhlíkový substrát
PRACOVNÍ PLYN	NH ₃
TLAK	13,3 Pa
PRŮTOK PRACOVNÍCH PLYNŮ	-
VÝKON ZDROJE	10 W
DOBA PROCESU	20-120 s
TYP PLAZMOVÉHO VÝBOJE	Mikrovlnný výboj

Závěr

Výsledky ukazují, že vlivem působení NH₃ plazmatu došlo ke snížení kontaktního úhlu vody na povrchu amorfního uhlíkového povrchu. Dusíkové a kyslíkové skupiny byly úspěšně implantovány do amorfního uhlíkového povrchu. Dusíkové skupiny byly úspěšně implantovány převážně za použití malého výkonu budícího zdroje (10 W) po dobu 60 s. Koncentrace aminoskupin na povrchu byla silně ovlivněna vysokofrekvenčním výkonem v NH₃ plazmatu. Bylo dosaženo hodnot 1,3 - 1,4 atomů dusíku / 100 atomů uhlíku [25].



Obr. 16: Koncentrace aminových skupin v závislosti na RF výkonu [25]

5.9 Bioaktivace povrchu titanu pomocí funkcionalizace

Cíl výzkumu

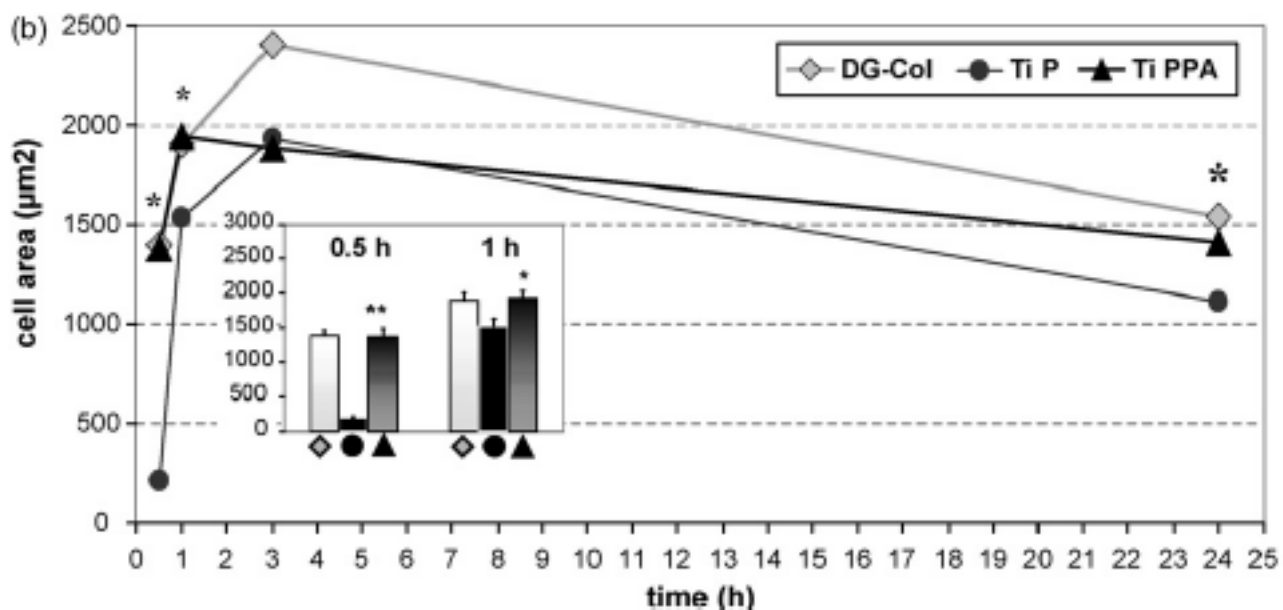
Cílem tohoto výzkumu byla bioaktivace povrchu titanu proteiny a peptidy pomocí funkcionalizace s pozitivně nabitými amino skupinami.

Procesní podmínky

SUBSTRÁT	Titan	
PRACOVNÍ PLYN	O ₂	Ar
TLAK	50 Pa	
PRŮTOK PRACOVNÍCH PLYNŮ	100 sccm	25 sccm
VÝKON ZDROJE	500 W	
DOBA PROCESU	2 s / pulz	
TYP PLAZMOVÉHO VÝBOJE	Mikrovlnný výboj	

Závěr

Výsledky ukázaly, že funkcionalizace titanu s pozitivně nabitými amino skupinami je dostatečná pro zlepšení procesu buněčného navázání na povrch materiálu. Ve výzkumu se domnívají, že by to mohlo být způsobeno přítomností negativně nabitého hyaluronanemu, který byl objeven Zimmermannem a Cohenem jako první iniciátor buněčné přilnavosti. Ke zlepšení přilnavosti a růstu buněk dochází převážně v prvních hodinách, což je způsobeno vhodnou volbou aminoskupiny obsahující plazmový polymer (Ti PPA), kterou byl leštěný titan potažen [26].



Obr. 17: Růst buněčného povrchu v závislosti na čase [26]

5.10 Navázání funkčních skupin na povrch polystyrenových (PS) membrán

Cíl výzkumu

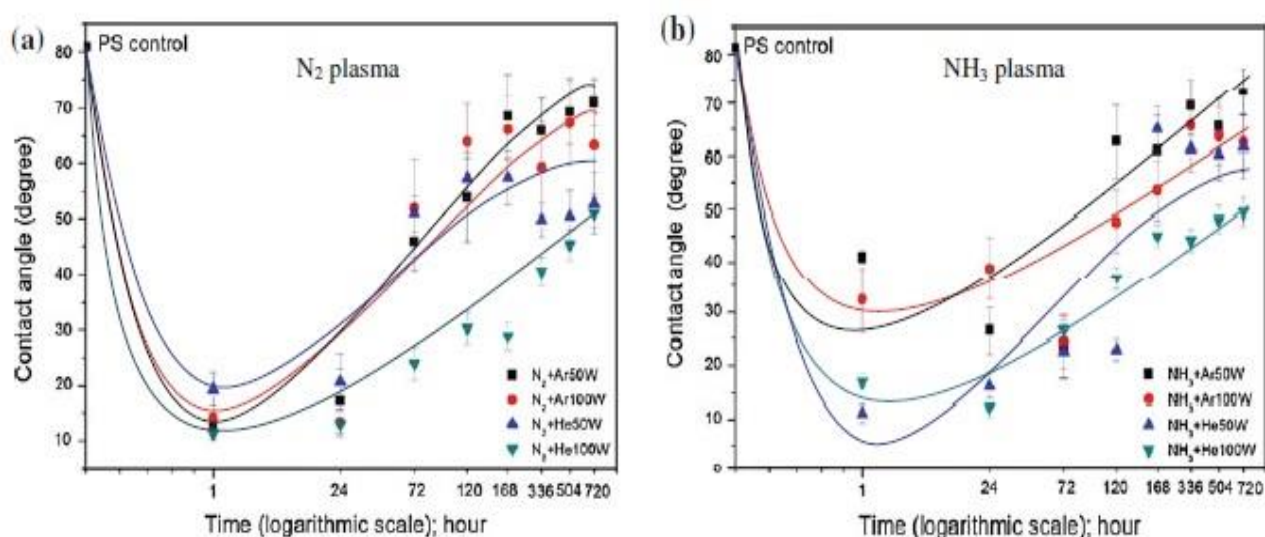
Cílem tohoto výzkumu byla modifikace vzorků pomocí různých druhů plynů v plazmatu pro zlepšení schopnosti navázání funkčních skupin na jejich povrch.

Procesní podmínky

SUBSTRÁT	Polyesterové (PS) membrány			
PRACOVNÍ PLYN	N ₂	Ar	He	NH ₃
TLAK	13,33 Pa			
PRŮTOK PRACOVNÍCH PLYNŮ	-			
VÝKON ZDROJE	50 - 100 W			
DOBA PROCESU	15 min			
TYP PLAZMOVÉHO VÝBOJE	Radiofrekvenční výboj			

Závěr

Výsledky ukazují, že při použití směsi plynů N₂ a NH₃ v kombinaci se směsí plynů Ar a He došlo ke zvýšení stability a přilnavosti buněk. Vzorky měly mnohem nižší kontaktní úhel po ošetření, a to konkrétně 20° oproti původním 82,8°, což ukazuje na dobré šíření vody na povrchu a malou nasákavost. Jako nejlepší varianta se jeví směs plynů N₂-He v poměru 1:10. Tento výzkum poskytl vodítko pro povrchovou modifikaci kultivačních nádob (PS) pro biomedicínské aplikace [27].



Obr. 18: Kontaktní úhel v závislosti na čase při různých výkonech budícího zdroje pro (a) N₂ plazma a pro (b) NH₃ plazma [27]

5.11 Vliv NH₃/Ar plazmatu na fyzikální a fotokatalytické vlastnosti nanoprášků oxidu titaničitého

Cíl výzkumu

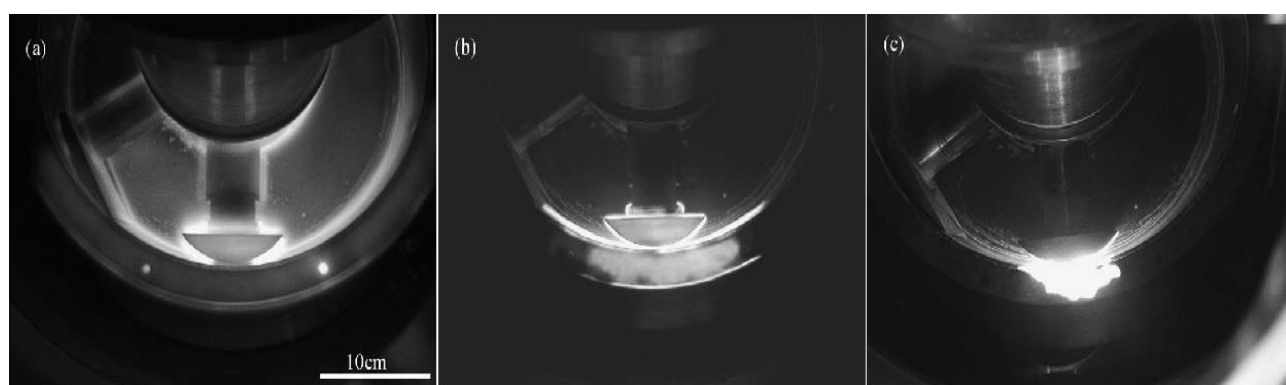
Cílem tohoto výzkumu bylo zkoumání vlivu NH₃/Ar plazmatu v poměru 1:10 na fyzikální a fotokatalytické vlastnosti nanoprášků oxidu titaničitého za použití různých tlaků (50, 300, 1000 Pa) pracovního plynu.

Procesní podmínky

SUBSTRÁT	TiO ₂ prášků		
PRACOVNÍ PLYN	NH ₃ -Ar		
TLAK	50 Pa	300 Pa	1000 Pa
PRŮTOK PRACOVNÍCH PLYNŮ	-		
VÝKON ZDROJE	30 W		
DOBA PROCESU	60 min		
TYP PLAZMOVÉHO VÝBOJE	Střídavý výboj		

Závěr

Výsledky ukazují, že bez ohledu na různé tlaky plynů a relativně vysoké specifické plochy povrchu větší než 200 m²/g nedošlo k žádným krystalickým změnám ve struktuře prášku. Dále bylo zjištěno, že při modifikaci v NH₃-Ar plazmatu u tlaku 300 Pa je vidět patrné zlepšení fotokatalytických vlastností. Výsledky ukázaly, že aplikovaná plazmová úprava je schopna zlepšit fotokatalytické vlastnosti úpravou TiO₂ prášků bez velké redukce specifického povrchu, která je například vidět při modifikaci se žíháním [28].



Obr. 19: NH₃-Ar plazma při tlaku (a) 50 Pa, (b) 300 Pa, (c) 1000 Pa [28]

5.12 Elektrochemická detekce nitroaromatických sloučenin na uhlíkových nanotrubicích před a po ošetření plazmatem

Cíl výzkumu

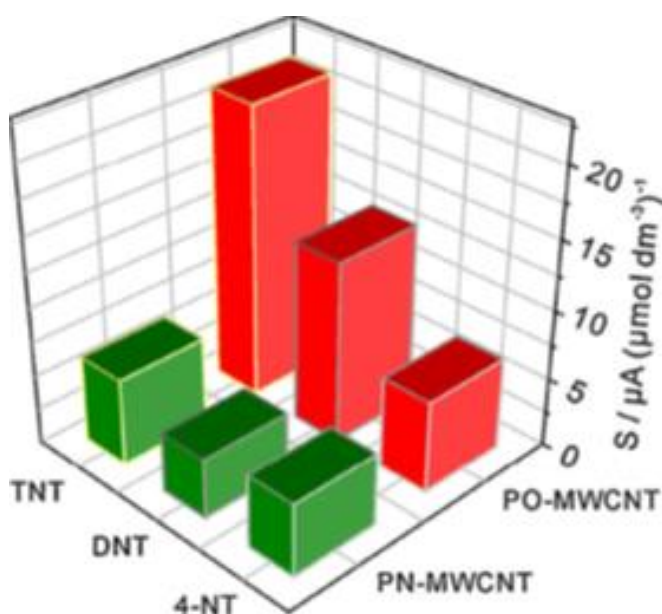
Cílem tohoto výzkumu bylo zkoumání vlivu O_2 a NH_3 -Ar plazmatu na uhlíkové nanotrubice, pozorování jejich elektrochemického chování a porovnávání s neošetřenými trubicemi.

Procesní podmínky

SUBSTRÁT	Uhlíkové nanotrubice	
PRACOVNÍ PLYN	NH_3 -Ar	O_2
TLAK	5 Pa	
PRŮTOK PRACOVNÍCH PLYNŮ	70 sccm	
VÝKON ZDROJE	700 W	50 W
DOBA PROCESU	30 min	
TYP PLAZMOVÉHO VÝBOJE	Mikrovlnný výboj	

Závěr

Při zkoumání byly použity dva plyny O_2 a NH_3 -Ar pro elektrochemickou reakci povrchu uhlíkových nanotrubic a nitroaromatických (NAC) sloučenin. Při bližším zkoumání bylo zjištěno, že různý počet dusíkových skupin může způsobit různou citlivost NAC s povrchem neošetřených a ošetřených uhlíkovými nanotrubic. Elektrochemický výkon byl srovnáván u tří různých NAC (2,4,6-trinitrotoluenu (TNT), 2,4-dinitrotoluenu (2,4-DNT) a 4-nitrotoluenu (4-NT)) Bylo zjištěno, že u modifikovaných uhlíkových nanotrubic došlo k silnému absorpčnímu účinku, který vyvolaly účinné interakce mezi jejich funkčními skupinami a molekulami NAC. [29].



Obr. 20: Graf citlivosti NAC s povrchem upravených uhlíkových nanotrubic v NH_3 -Ar plazmatu (PN-MWCNT) a v O_2 plazmatu (PO-MWCNT) [29]

5.13 Zavedení dusíkových funkčních skupin na povrch filmů nízkohustotního polyetylenu (LDPE)

Cíl výzkumu

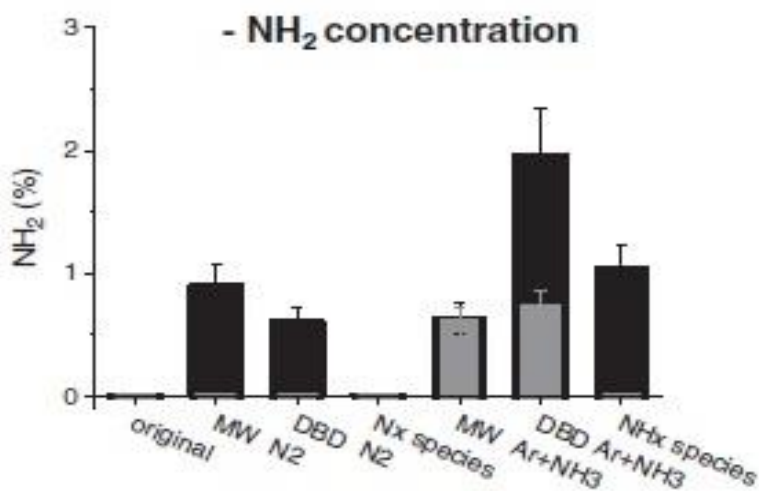
Cílem tohoto výzkumu bylo ošetření filmů nízkohustotního polyetylenu (LDPE) sycením povrchu různými plyny obsahující dusík za použití mikrovlnného a dielektrického bariérového výboje. Součástí výzkumu byla také analýza jejich povrchového napětí.

Procesní podmínky

SUBSTRÁT	Polyetylenové filmy s nízkou hustotou (LPDE)			
PRACOVNÍ PLYN	NH ₃ -Ar + NH ₃	N ₂	NH ₃ -Ar	N ₂
TLAK	40 Pa			
PRŮTOK PRACOVNÍCH PLYNŮ	40 + 1,2 sccm	17 sccm	76 sccm	47 sccm
VÝKON ZDROJE	60 W		30 W	
DOBA PROCESU	1 min			
TYP PLAZMOVÉHO VÝBOJE	Mikrovlnný výboj		DBD výboj	

Závěr

Z výsledků vyplynulo, že sycení povrchu nízkohustotního polyetylenu (LDPE) NH₃-Ar za použití dielektrického bariérového výboje je účinnější způsob pro zavedení dusíkových funkčních skupin na povrch. Při použití jak mikrovlnného a dielektrického bariérového výboje dochází nejen k zavedení dusíkových funkčních skupin na povrch, ale i ke zvýšení koncentrace kyslíku v nejbližších povrchových oblastech ošetřených polymerů. Při výzkumu bylo zjištěno, že pro začlenění dusíkových funkčních skupin na povrch bez zvýšení koncentrace kyslíku, je nutné použít paprsek neutrálních částic obsahující dusík. Výsledky prokázaly, že aplikace různých forem dusíku nemá žádný vliv na povrchové napětí funkcionalizovaných polymerů. Díky přítomnosti některých kyslíkových funkčních skupin vytvořených na vnějším povrchu filmu došlo k poklesu kontaktního úhlu s vodou [30].



Obr. 21: Koncentrace NH₂ skupin v povrchu v závislosti na druhu plazmového výboje [30]

5.14 Úprava vlastností povrchů nanofiltračních tenkovrstvých kompozitních membrán zavedením dusíkových funkčních skupin v NH₃ plazmatu

Cíl výzkumu

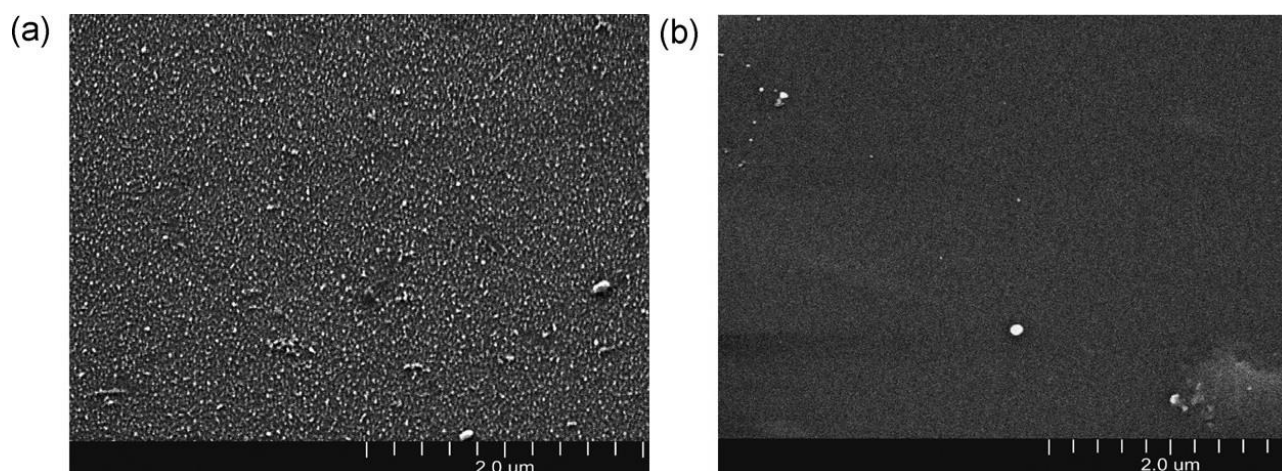
Cílem tohoto výzkumu bylo zavedení dusíkových funkčních skupin v NH₃ plazmatu na povrch nanofiltračních tenkovrstvých kompozitních membrán za účelem úpravy jejich vlastností pro zvýšení průtočného výkonu.

Procesní podmínky

SUBSTRÁT	NF TFC membrány
PRACOVNÍ PLYN	NH ₃
TLAK	6,7 Pa
PRŮTOK PRACOVNÍCH PLYNŮ	-
VÝKON ZDROJE	10 - 90 W
DOBA PROCESU	1 - 10 min
TYP PLAZMOVÉHO VÝBOJE	Radiofrekvenční výboj

Závěr

Studie ukázala, že desetiminutové ošetření při výkonu 90 W v NH₃ plazmatu je ideální pro vytváření membránových povrchů se zlepšenými průtočnými výkony. Ve výzkumu byly testovány čtyři druhy membrán (NF270, NF90, TFC-S a TFC-SR2), z nichž nejlépe vyšla TFC-S, kde bylo dosaženo nejlepších výsledků. Došlo ke zvýšení povrchové hydrofility a množství odfiltrované soli. Bylo zjištěno, že průtočné množství je závislé na povrchové drsnosti membrány. U hydrofilního a hladkého povrchu membrán (ošetřený povrch) dochází k menšímu zanášení nečistotami, což má příznivý vliv na celkovou životnost membrán [31].



Obr. 22: SEM - detailní pohled na (a) neošetřenou membránu a (b) ošetřenou membránu [31]

5.15 Zlepšení filtrační účinnosti polypropylenových mikrofiltračních membrán povrchovou modifikací

Cíl výzkumu

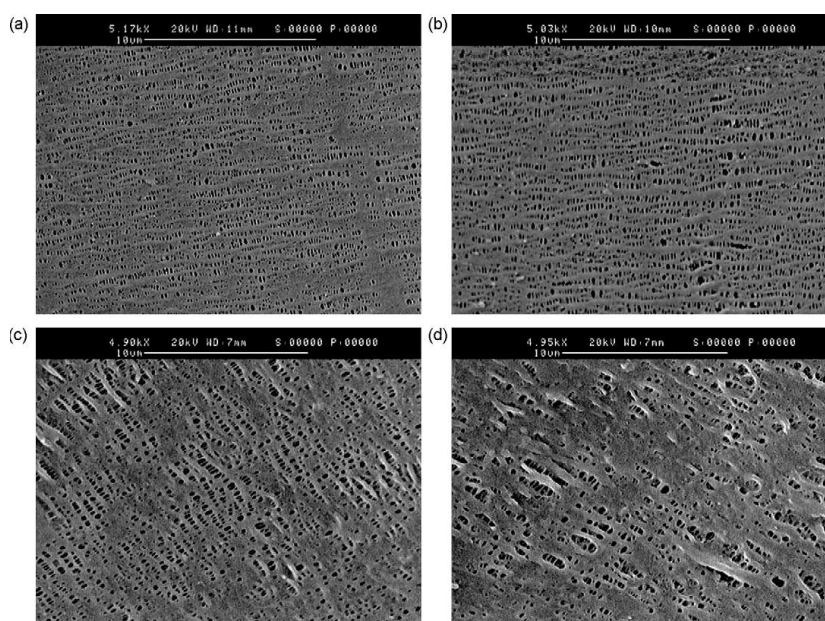
Cílem tohoto výzkumu byla úprava vlastností polypropylenových mikrofiltračních membrán (PPMMs) za účelem snížení jejich zanášení a tím dosažení lepší filtrovatelnosti.

Procesní podmínky

SUBSTRÁT	Polypropylenové mikrofiltrační membrány (PPMMs)
PRACOVNÍ PLYN	NH ₃
TLAK	10 Pa
PRŮTOK PRACOVNÍCH PLYNŮ	-
VÝKON ZDROJE	30 W
DOBA PROCESU	0 - 8 min
TYP PLAZMOVÉHO VÝBOJE	Radiofrekvenční výboj

Závěr

Polypropylenové mikrofiltrační membrány (PPMMs) byly povrchově modifikovány v NH₃ plazmatu. Poté byly charakterizovány strukturní a morfologické změny na povrchu membrány. Bylo zjištěno, že působením NH₃ plazmatu se zvýšila hydrofilita. Dále byl pro posouzení znečištění membrán použit bovinní sérový albumin (BSA). Výsledky prokázaly, že absorpce bovinního sérového albuminu (BSA) byla významně potlačena působením NH₃ plazmatu. Nečistot, které neprošly přes modifikovanou membránu, bylo o 60,7 % více než u nemodifikovaných membrán [32].



Obr. 23: SEM - 5000x zvětšené zobrazení polypropylenové mikrofiltrační membrány (a) nemodifikované (b-d) modifikované s dobou působení (b) 1 min, (c) 4 min, (d) 8 min [32]

5.16 Vliv mikrovlnného plazmatu na detonační nanodiamanty (DND) s nízkým obsahem vodíku

Cíl výzkumu

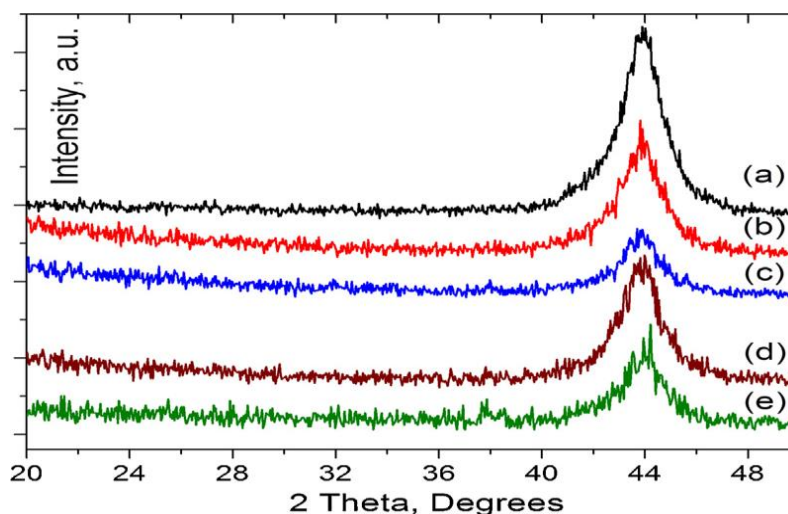
Cílem tohoto výzkumu bylo zkoumání změn vlastností detonačních nanodiamantů (DND) s nízkým obsahem vodíku. Výzkum byl zaměřen na pozorování povrchových změn a struktury jádra.

Procesní podmínky

SUBSTRÁT	Detonační nanodiamanty (DND)				
PRACOVNÍ PLYN	H ₂	N ₂	O ₂	H ₂ /O ₂	H ₂ /N ₂
TLAK	3600 Pa	2000 Pa	2000 Pa	2666 Pa	3600 Pa
PRŮTOK PRACOVNÍCH PLYNŮ	500 sccm	36 sccm	10 sccm	10/12 sccm	10/36 sccm
VÝKON ZDROJE	600 W				
DOBA PROCESU	45 min				
TYP PLAZMOVÉHO VÝBOJE	Mikrovlnný výboj				

Závěr

Detonační nanodiamanty (DND) byly vystaveny mikrovlnnému plazmatu generovanému v čistých plynech H₂, N₂ a O₂ a jejich směsích. Při výzkumu nebyla zjištěna žádná povrchová změna a struktura jádra DND zůstala ve většině případů stejná. Při výzkumu bylo zjištěno, že hlavní účinky O₂ plazmatu jsou oxidace povrchu a leptání, zatímco při působení N₂ plazmatu došlo k zavedení amidových a nitrilových skupin na povrch za použití vyšších teplot. Znatelná grafitizace struktury DND jádra byla detekována pouze v N₂ plazmatu, při teplotě substrátu okolo 1103 K. Tyto výsledky poukazují na možnost širokého ladění rozsahu funkčnosti povrchu DND částic, bez výrazné změny jejich počáteční struktury, s přiměřenou úrovní kontroly pomocí různého složení plynů v mikrovlnném výboji v plazmatu [33].



Obr. 24: Spektra pro (a) nemodifikovaný nanodiamant a modifikované nanodiamanty v (b) H₂ T_s = 923 ± 10 K, (c) O₂ T_s = 703 ± 10 K, (d) N₂ T_s = 1048 ± 25 K, a (e) N₂ T_s = 1128 ± 25 K [33]

5.17 Vliv působení NH₃ plazmatu na folie z polyamidu 6 (PA6)

Cíl výzkumu

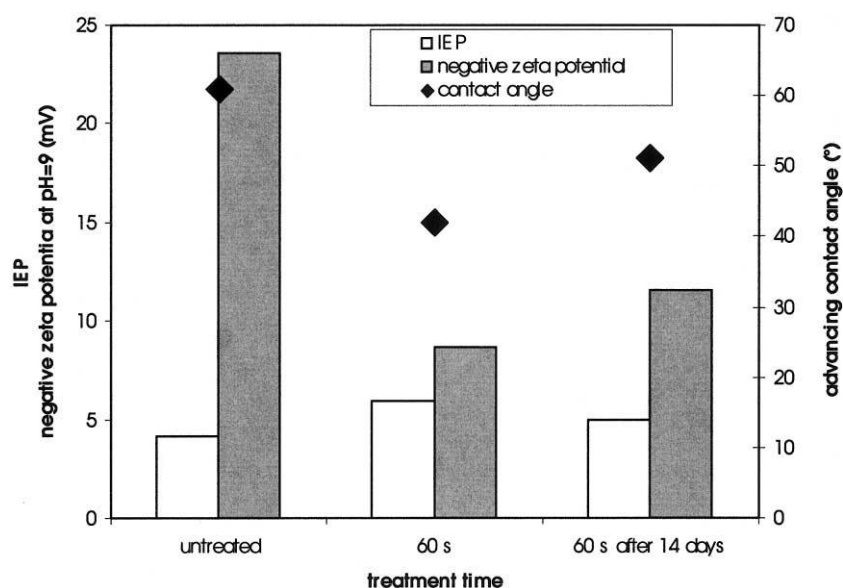
Cílem tohoto výzkumu bylo snížení hydrofobity a povrchová úprava folií z polyamidu 6 působením NH₃ plazmatu z důvodu rozšíření jejich použití. Polyamid 6 je považován za hydrofobní materiál, a proto je jeho použití omezené.

Procesní podmínky

SUBSTRÁT	Folie z polyamidu 6 (PA6)
PRACOVNÍ PLYN	NH ₃
TLAK	3,8 x 10 ⁻⁶ Pa
PRŮTOK PRACOVNÍCH PLYNŮ	15 sccm
VÝKON ZDROJE	600 W
DOBA PROCESU	7 - 540 s
TYP PLAZMOVÉHO VÝBOJE	Mikrovlnný výboj

Závěr

Po delším zkoumání bylo zjištěno, že působení NH₃ plazmatu na folie z PA6 je efektivní způsob pro dosažení méně hydrofobního povrchu a snížení kontaktního úhlu. Dochází také ke zvýšení drsnosti povrchu vlivem působení plazmatu. Výsledky ukazují, že zavedení dusíkových funkčních skupin se zvyšuje s delší dobou ošetření pouze do určité míry. Účinek ošetření plazmatem silně závisí na době působení. Až po čtrnácti dnech je efekt plazmového ošetření stabilní s konstantními izoelektrickými body, kdy konkrétní molekula s určitou hodnotou pH nese žádný elektrický náboj. Dojde k ustálení hodnot kontaktního úhlu a izoelektrických bodů [34].



Obr. 25: Závislost izoelektrických bodů a kontaktního úhlu na čase [34]

5.18 Zkoumání změn povrchových vlastností celulózy vyvolaných dielektrickým bariérovým výbojem (DBD) ve směsi NH₃/N₂ plazmatu

Cíl výzkumu

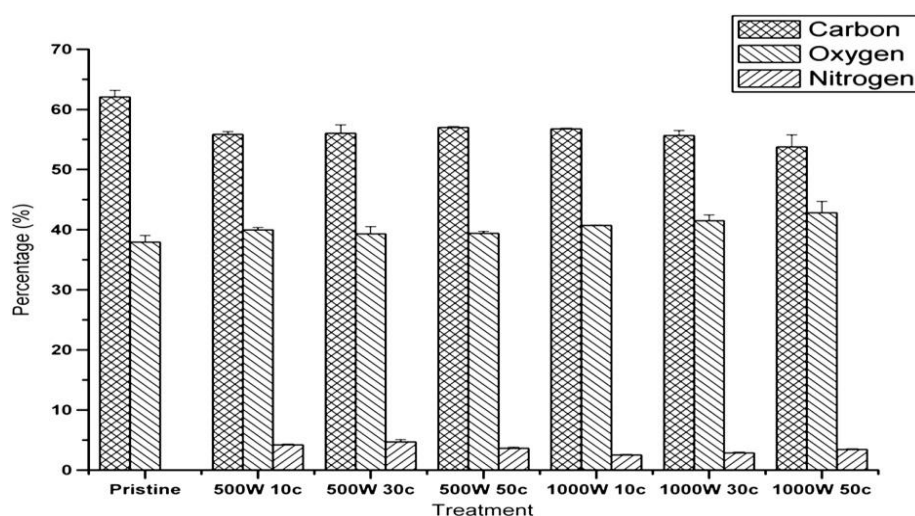
Cílem tohoto výzkumu byla úprava povrchu a pozorování povrchových změn celulózy vyvolaných výbojem dielektrickou bariérou (DBD) ve směsi NH₃/N₂ plazmatu a vzduchu v poměru 1:9 (10% - NH₃; 90% - N₂).

Procesní podmínky

SUBSTRÁT	Celulóza (film – tloušťka 0,042 mm)
PRACOVNÍ PLYN	směs NH ₃ (10%) /N ₂ (90%) + vzduch
TLAK	Atmosférický tlak
PRŮTOK PRACOVNÍCH PLYNŮ	-
VÝKON ZDROJE	500 W; 1000 W
DOBA PROCESU	5 min
TYP PLAZMOVÉHO VÝBOJE	Dielektrický bariérový výboj

Závěr

Povrchová úprava filmu celulózy byla provedena za použití DBD výboje pracujícího za atmosférického tlaku a při pokojové teplotě ve vzduchu za použití směsi plynů NH₃/N₂ a vzduchu. Bylo zjištěno, že k povrchovým změnám dojde v každém případě. Zpracování ve vzduchu se projevuje mírnou oxidací povrchu a významným zdrsněním povrchu. To je závislé na výkonu zdroje a počtu cyklů. Při ošetření v prostředí bez přítomnosti vzduchu není patrná taková změna drsnosti povrchu oproti předešlému testování se směsí plynů a vzduchu. Ve výzkumu bylo zjištěno, že za pomoci povrchové úpravy celulózy ve směsi plynů NH₃/N₂ a vzduchu lze vytvořit povrch podporující buněčnou adhezi [35].



Obr. 26: Zastoupení uhlíku, kyslíku a dusíku na povrchu celulózy v závislosti na použitých parametrech ošetření [35]

5.19 Povrchová modifikace a zavedení dusíkových funkčních skupin do polyetylenového prášku (LDPE) v NH₃ a N₂ plazmatu

Cíl výzkumu

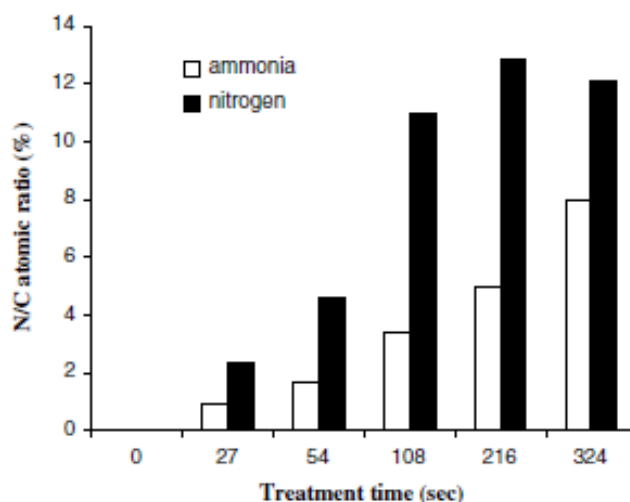
Cílem tohoto výzkumu bylo zavedení dusíkových funkčních skupin na povrch polyetylenových prášků (LDPE) úpravou povrchu za použití radiofrekvenčního výboje v NH₃ a N₂ plazmatu.

Procesní podmínky

SUBSTRÁT	Polyetylenový prášek (LDPE)	
PRACOVNÍ PLYN	NH ₃	N ₂
TLAK	50 Pa	
PRŮTOK PRACOVNÍCH PLYNŮ	30 sccm	
VÝKON ZDROJE	5 W	
DOBA PROCESU	200 s	
TYP PLAZMOVÉHO VÝBOJE	Radiofrekvenční výboj	

Závěr

Povrchové změny byly vyšetřovány měřením kontaktního úhlu a XPS analýzou. Při měření kontaktního úhlu bylo zjištěno, že jak dusík, tak amoniak v plazmatu způsobují zvýšení hydrofilního charakteru povrchově upravených LPDE prášků. Bylo zjištěno, že čím je hydrofilita větší, tím dochází k lepší absorpci dusíku na povrch v závislosti na době ošetření. Bylo také zjištěno, že při postupném stárnutí se hydrofilita vytrácí. XPS analýza ukázala začlenění nových funkčních skupin na povrch ošetřených prášků. Ve výzkumu bylo prokázáno, že modifikace v N₂ plazmatu je lepší pro zavedení dusíkových funkčních skupin na povrch ve srovnání s NH₃ plazmatem [36].



Obr. 27: Zastoupení N/C atomového poměru na povrchu LDPE v závislosti na době procesu v N₂ a NH₃ plazmatu [36]

5.20 Povrchová modifikace mikroporézních membrán (PPHFMMs) v membránovém bioreaktoru (MBR) pro zlepšení jejich vlastností

Cíl výzkumu

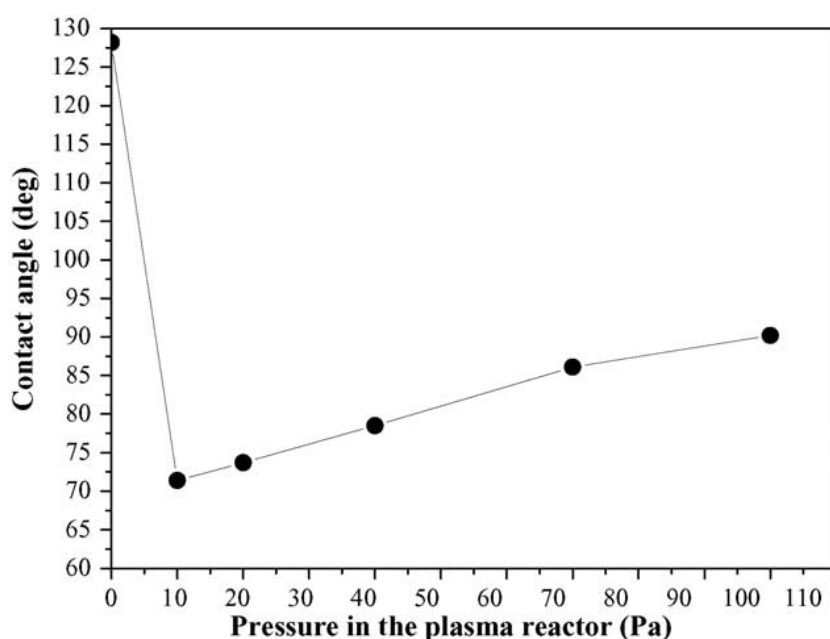
Cílem tohoto výzkumu bylo zlepšení filtrační účinnosti a odolnosti mikroporézních membrán (PPHFMMs) proti hnilobě za použití membránového bioreaktoru (MBR).

Procesní podmínky

SUBSTRÁT	Mikroporézní membrány (PPHFMMs)		
PRACOVNÍ PLYN	NH ₃		
TLAK	10 Pa	40 Pa	100 Pa
PRŮTOK PRACOVNÍCH PLYNŮ	10 sccm		
VÝKON ZDROJE	-		
DOBA PROCESU	-		
TYP PLAZMOVÉHO VÝBOJE	Byl použit membránový bioreaktor (MBR)		

Závěr

XPS studie potvrdila, že dusík a kyslík byly zavedeny na povrch mikroporézních membrán (PPHFMMs) při působení NH₃ plazmatu. Kontaktní úhel vody upravené membrány se snižuje s poklesem výchozího tlaku NH₃ v plazmovém reaktoru. Výsledky ukázaly, že ošetřené mikroporézní membrány (PPHFMMs) vykazovaly lepší filtrační chování v membránovém bioreaktoru (MBR) než neošetřené. To bylo připisováno zlepšením hydrofilních vlastností. Výzkumný tým se domnívá, že by to mohlo zlepšit výkon filtrace a zvýšit účinnost regenerace membrán [37].



Obr. 28: Kontaktní úhel vody v závislosti na použitém tlaku v plazmovém reaktoru [37]

Závěr

- Z rešerší vybraných článků vyplývá, že nejčastěji se při NH_2 funkcionalizaci používá mikrovlnný výboj, a to hlavně z důvodu jeho vysoké efektivity díky schopnosti vygenerovat větší množství elektronů s vyšší energií při porovnání s jinými výboji. Dále byl ve větší míře použit také radiofrekvenční výboj z důvodu jeho schopnosti operovat s izolujícími materiály a možností umístění elektrod mimo plazmový reaktor. Ojediněle se v člancích objevuje dielektrický bariérový výboj a doutnavý výboj.
- Jako procesní plyn je nejčastěji v člancích použit amoniak (NH_3). Častěji je také využíván kyslík (O_2), dusík (N_2) a směs plynů amoniaku a argonu ($\text{NH}_3 - \text{Ar}$). Ojediněle je využíván oxid uhličitý (CO_2), vodík (H_2), helium (He), směsi plynů vodíku a dusíku ($\text{H}_2 - \text{N}_2$), vodíku, dusíku a argonu ($\text{H}_2 - \text{N}_2 - \text{Ar}$), amoniaku a helia ($\text{NH}_3 - \text{He}$), argonu a kyslíku ($\text{Ar} - \text{O}_2$), vodíku a kyslíku ($\text{H}_2 - \text{O}_2$) a amoniaku a dusíku ($\text{NH}_3 - \text{N}$).
- Doba ošetření u atmosférických výbojů se pohybuje v intervalu od 1 min do 60 min. U nízkotlakých výbojů se doba ošetření pohybuje v intervalu od 2 s do 45 min.
- Procesní tlaky u nízkotlakých výbojů ležely v intervalu od 0,7 Pa do 3600 Pa.
 - U mikrovlnného výboje byly použity tlaky 0,7 Pa – 3600 Pa, přičemž nejčastěji v rozmezí 5 Pa – 50 Pa.
 - U radiofrekvenčního výboje se tlaky pohybovaly v rozmezí od 6,7 Pa do 50 Pa.
- Průtok pracovních plynů se v jednotlivých člancích pohyboval v intervalu od 10 sccm do 1100 sccm, přičemž nejčastěji v rozmezí 10 sccm až 100 sccm. Vysoký průtok pracovních plynů byl aplikován u aparatur s velkým objemem vakuové komory.
- Výkon budícího zdroje se v člancích, kde byl použit mikrovlnný výboj, pohyboval v rozmezí od 10 W do 700 W. U radiofrekvenčních výbojů se pohyboval v rozmezí od 5 W do 100 W a u ostatních použitých výbojů se pohyboval v rozmezí od 30 W do 1000W.
- Chemické složení modifikovaných vzorků bylo nejčastěji analyzováno prostřednictvím fotoelektronové spektroskopie (XPS), v menší míře byly vzorky analyzovány mikroskopií atomárních sil (AFM), analýzou skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM), mikroskopií skenující sondy (SPM) a fotoluminiscenčním měřením (PL).
- V člancích je často použito měření kontaktního úhlu za pomoci kapkové metody k určení smáčivosti a povrchové energie na povrchu substrátu pro zjištění, zdali došlo k navázání funkčních skupin na povrch.
- Data vydání článků uvedených v této práci se pohybují v rozmezí od roku 1999 do roku 2015, z nichž interval mezi lety 2010 a 2012 je v této práci zastoupen nejvíce. Od roku 2010

se počet vydaných článků s tímto tématem stále každý následující rok navyšuje. V roce 2015 bylo na toto téma publikováno zhruba 1500 článků.

Použitá literatura

- [1] PETRÁŇ, Aleš. *Využití plazmových procesů v biologii a lékařství*. Liberec, 2012. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní. Vedoucí práce Ing. Marta Horáková Ph.D.
- [2] LIBRA, Martin a Zdeněk Kluiber. Plazma je všude kolem nás. *Světlo* [online]. 2001 [cit. 2016-01-30]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/svetlo/casopis/tema/plazma-je-vsude-kolem-nas--16959>
- [3] TROUP, František. *Povrchová funkcionalizace materiálů s využitím plazmových technologií*. České Budějovice, 2014. Diplomová práce. Jihočeská univerzita, Pedagogická fakulta, Katedra aplikované fyziky a techniky. Vedoucí práce Ing. Marta Horáková Ph.D.
- [4] CHEN, F.F. *Úvod do fyziky plazmatu*. Praha: Academia, 1984. ISBN neuvedeno.
- [5] ČERNÝ, Pavel. *Plazmová modifikace práškových materiálů*. České Budějovice, 2011. Diplomová práce. Jihočeská univerzita, Pedagogická fakulta, Katedra aplikované fyziky a techniky. Vedoucí práce Doc. RNDr. Petr Bartoš Ph.D.
- [6] ÚSTAV FYZIKY A MATERIÁLNÉHO INŽENÝRSTVÍ. *Definice plazmatu, základní charakteristiky plazmatu* [online]. [cit. 2016-02-01]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/plazmochemie/PCH_02.pdf
- [7] ZEMÁNEK, Nikola. *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na bronzi*. Brno, 2008. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Doc. RNDr. František Krčma Ph.D.
- [8] MILEY, G. H. *Industrial Plasma Engineering, Volume 1: Principles and Volume 2: Application to Nonthermal Plasma Processing, by J. Reece Roth*. IOP Publishing, 2001. ISBN 750308257.£ 35, \$65. 2002.
- [9] KUPSKÁ, Ivana. *Vliv mikrovlnného plazmatu vzduchu na smáčivost povrchů syntetických polymerů*. Zlín, 2010. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. Vedoucí práce Prof. Ing. Lubomír Lapčík Ph.D.

- [10] BARTOŠ, Petr. *Využití plazmových procesů v oblasti úpravy povrchu materiálů*. Praha, 2011. Habilitační práce. České vysoké učení technické.
- [11] *Nízkoteplotní plazma IV – doutnavý výboj* [online]. Praha: AGA & Štefánikova hvězdárna v Praze, 2012, **10**(42) [cit. 2016-02-02]. ISSN 1214-1674. Dostupné z: http://www.aldebaran.cz/bulletin/2012_42_pla.php
- [12] HLADÍK, Jan. *Aplikace plazmových technologií pro úpravy a zušlechťování*. Liberec, 2007. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní.
- [13] PlazmaPoint. *Chempoint* [online]. Brno: Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, 2016 [cit. 2016-02-02]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/plazmapoint>
- [14] *Nízkoteplotná plazma I: Čo je to* [online]. Praha: AGA & Štefánikova hvězdárna v Praze, 2012, **10**(22) [cit. 2016-02-02]. ISSN 1214-1674. Dostupné z: http://www.aldebaran.cz/bulletin/2012_22_pla.php
- [15] VASITA, R. a D. S. KATTI. Nanofibers and their applications in tissue engineering. *Int J Nanomedicine*. [online]. 2006, vol. 1, no. 1, s. 15-30, dostupné také z <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2426767/?tool=pubmed>. ISSN 1176-9114.
- [16] KOLEKTIV, Autorů, et al. *Tissue Engineering : From Wikipedia, the free encyclopedia* [online]. Wikipedia, ©2016. Poslední revize 2016-02-28, [cit. 2016-03-12]. <http://en.wikipedia.org/wiki/Tissue_engineering>.
- [17] LIU, Wei, et al. *Effects of plasma treatment to nanofibers on initial cell adhesion and cell morphology*. místo neznámé :Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2014, 113: 101-106.
- [18] WAGNER, A. J., FAIRBROTHER, D. H. a RENIERS, Francois. *A Comparison of PE Surfaces Modified by Plasma Generated Neutral Nitrogen Species and Nitrogen Ions*. místo neznámé : Plasmas and polymers, 2003. 8.2: 119-134.

- [19] TARABALLI, F., et al. *Amino and carboxyl plasma functionalization of collagen films for tissue engineering applications*. místo neznámé : Journal of colloid and interface science, 2013. 394: 590-597.
- [20] YOON, Ju Young, JUN, Jaeho a KWAK, Soonjong. *Amino functionalization of carbon nanotube surfaces with NH₃ plasma treatment*. místo neznámé : Applied Surface Science, 2010. 256.23: 6941-6944.
- [21] SALEM, Tarek, et al. *Different plasma-based strategies to improve the interaction of anionic dyes with polyester fabrics surface*. místo neznámé : Applied Surface Science, 2013. 264: 286-296.
- [22] ZHANG, H. Y., et al. *Effects of Ar-H₂-N₂ microwave plasma on chitosan and its nanoliposomes blend thin films designed for tissue engineering applications*. místo neznámé : Carbohydrate polymers, 2013. 93.2: 401-411.
- [23] OGINO, Akihisa, et al. *Effects of low-temperature surface-wave plasma treatment with various gases on surface modification of chitosan*. místo neznámé : Applied Surface Science, 2008. 255.5: 2347-2352.
- [24] JAYALAKSHMI, G., SARAVANAN, K. a BALASUBRAMANIAN, T. *Impact of thiol and amine functionalization on photoluminescence properties of ZnO films*. místo neznámé : Journal of Luminescence, 2013. 140: 21-25.
- [25] INAGAKI, Norihiro, et al. *Implantation of amino functionality into amorphous carbon sheet surfaces by NH₃ plasma*. místo neznámé : Carbon, 2007. 45.4: 797-804.
- [26] NEBE, Barbara, et al. *Improved initial osteoblast functions on amino-functionalized titanium surfaces*. místo neznámé : Biomolecular engineering, 2007. 24.5: 447-454.
- [27] TUNMA, Somruthai, et al. *Improving the attachment and proliferation of umbilical cord mesenchymal stem cells on modified polystyrene by nitrogen-containing plasma*. místo neznámé : Cytotechnology, 2013. 65.1: 119-134.

- [28] ABE, Hiroya, KIMITANI, Tsukasa a NAITO, Makio. *Influence of NH₃/Ar plasma irradiation on physical and photocatalytic properties of TiO₂ nanopowder*. místo neznámé : Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006. 183.1: 171-175.
- [29] YANG, Ran, et al. *Make it different: The plasma treated multi-walled carbon nanotubes improve electrochemical performances toward nitroaromatic compounds*. místo neznámé : Electrochimica Acta, 2012. 76: 354-362.
- [30] LÓPEZ-SANTOS, Carmen, et al. *Nitrogen plasma functionalization of low density polyethylene*. místo neznámé : Surface and Coatings Technology, 2011. 205.11: 3356-3364.
- [31] KIM, Eun-Sik, YU, Qingsong a DENG, Baolin. *Plasma surface modification of nanofiltration (NF) thin-film composite (TFC) membranes to improve anti organic fouling*. místo neznámé : Applied Surface Science, 2011. 257.23: 9863-9871.
- [32] YAN, Meng-Gang, et al. *Plasma surface modification of polypropylene microfiltration membranes and fouling by BSA dispersion*. místo neznámé : Chemical Engineering Journal, 2008. 145.2: 218-224.
- [33] STANISHEVSKY, Andrei V., WALOCK, Michael J. a CATLEDGE, Shane A. *Surface modification and stability of detonation nanodiamonds in microwave gas discharge plasma*. místo neznámé : Applied Surface Science, 2015. 357: 1403-1409.
- [34] TUŠEK, Lidija, et al. *Surface characterisation of NH₃ plasma treated polyamide 6 foils*. místo neznámé : Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001. 195.1: 81-95.
- [35] FLYNN, C. N., BYRNE, C. P. a MEENAN, B. J. *Surface modification of cellulose via atmospheric pressure plasma processing in air and ammonia–nitrogen gas*. místo neznámé : Surface and Coatings Technology, 2013. 233: 108-118.
- [36] BRETAGNOL, F., et al. *Surface modification of polyethylene powder by nitrogen and ammonia low pressure plasma in a fluidized bed reactor*. místo neznámé : Reactive and functional polymers, 2004. 61.2: 221-232.

- [37] YU, Hai-Yin, et al. *Surface modification of polypropylene microporous membranes to improve their antifouling property in MBR: NH₃ plasma treatment*. místo neznámé: Separation and Purification Technology, 2005. 45.1: 8-15.