

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA

Studijní program: N 4101 Zemědělské inženýrství

Studijní obor: Zemědělská a dopravní technika

Katedra: Katedra zemědělské, dopravní a manipulační techniky

Vedoucí katedry: doc. RNDr. Petr Bartoš, Ph.D.

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Speciální technické řešení pro úpravu přírodních substrátů pomocí
atmosférického plazmového výboje

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Petr Bartoš, Ph.D.

Konzultant diplomové práce: Mgr. Pavel Černý, Ph.D.

Autor diplomové práce: Bc. Tomáš Šofronič

České Budějovice, 2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš ŠOFRONIČ**

Osobní číslo: **Z16293**

Studijní program: **N4101 Zemědělské inženýrství**

Studijní obor: **Zemědělská a dopravní technika**

Název tématu: **Speciální technické řešení pro úpravu přírodních substrátů pomocí atmosférického plazmového výboje**

Zadávací katedra: **Katedra zemědělské dopravní a manipulační techniky**

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

Cíl práce:

Student se v rámci této diplomové práce bude zabývat návrhem a konstrukcí speciálního technického řešení pro atmosférickou plazmovou aparaturu založenou na plazmovém výboji typu Gliding Arc. Účelem navrženého zařízení bude povrchová úprava přírodních a biologických substrátů včetně zemědělských plodin sofistikovaným procesem s využitím přidaných prekurzorů. Diplomant zařízení zkonstruuje a ověří jeho činnost pomocí konkrétních měření.

Struktura hlavní části práce může být následující:


1. Stručný úvod do problematiky plazmových technologií
2. Výboj Gliding Arc
3. Návrh realizovaného technické řešení včetně dokumentace
4. Ověření funkčnosti
5. Výsledky měření
6. Diskuse
7. Závěr

Součástí práce může být soubor fotografií či videodokumentace, který bude přiložen na datovém nosiči.


Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Rozsah pracovní zprávy: **minimum 60 stran**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:

HORÁKOVÁ, Marta, a kol.: The synergistic effect of advanced oxidation processes to eliminate resistant chemical compounds. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.10.068. ISBN 10.1016/j.surfcoat.2013.10.068. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897213010025>
KRISHNA, Syam, a kol.: Degradation of Verapamil hydrochloride in water by gliding arc discharge. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.083. ISBN 10.1016/j.chemosphere.2016.02.083. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653516302442>
RICCI CASTRO a kol.: Deposition of thin films using argon/acetylene atmospheric pressure plasma jet. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.036. ISBN 10.1016/j.surfcoat.2016.07.036. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897216306284>
MORITZ, Maike, Claudia WIACEK, Martin KOETHE, Peggy G. BRAUN, Konstantin G. KOSTOV a Petr SPATENKA. Atmospheric pressure plasma jet treatment of Salmonella Enteritidis inoculated eggshells. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2017.01.004. ISBN 10.1016/j.ijfoodmicro.2017.01.004. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168160517300041>
interní zdroje, bakalářské a diplomové práce obhájené na pracovišti a na KAFT PF JU, internet

Vedoucí diplomové práce: **doc. RNDr. Petr Bartoš, Ph.D.**
Katedra zemědělské dopravní a manipulační techniky
Konzultant diplomové práce: **Mgr. Pavel ČERNÝ**
Katedra aplikované fyziky a techniky
Datum zadání diplomové práce: **16. února 2017**
Termín odevzdání diplomové práce: **30. dubna 2018**


prof. Ing. Miloslav Šoch, CSc., dr. h. c.
děkan


**JIHOČESKÁ UNIVERZITA
V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA**
studijní oddělení
Studentůvská 1868, 370 05 České Budějovice


doc. RNDr. Petr Bartoš, Ph.D.
vedoucí katedry

V Českých Budějovicích dne 17. února 2017

Prohlášení

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.

Datum a místo:

Podpis studenta

V Českých Budějovicích dne:.....

.....

Bc. Šofronič Tomáš

Poděkování

Rád bych poděkoval panu doc. RNDr. Petru Bartošovi, Ph.D. a panu Ing. Pavlu Černému, Ph.D. za cenné rady a připomínky, které mi pomohly při zpracování této práce. Dále děkuji panu prof. RNDr. Petru Špatenkovi, CSc. za poskytnutí přístrojů, které mi umožnily vypracování této práce.

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá návrhem a následnou konstrukcí speciálního hermetického boxu pro úpravu biologických substrátů za pomoci plazmového výboje Gliding Arc. Teoretická část se věnuje shrnutím základních informací týkajících se návrhu hermetického boxu, plazmatu, hexamethydisiloxanu jako užitého prekurzoru a dřeva jako lignocelulózového substrátu. Experimentální část práce je zaměřena na provedení pilotních měření, při kterých docházelo k ošetření vzorků smrkového dřeva za pomoci plazmatu a hexametyldisiloxanu. Dále byl za pomoci kapkové metody zkoumán vliv ošetření na hydrofobitu povrchu substrátu a za pomoci SEM analýzy sledovány účinky modifikace na morfologii povrchu.

Klíčová slova: plazma, depozice, hexametyldisiloxan, dřevo, SEM analýza

Abstract

The thesis deals with the design and subsequent construction of a special hermetic box for the treatment of biological substrates with the help of plasma discharge Gliding Arc. In the theoretical part of the thesis there is a summary of the basic information concerning the design of hermetic box, plasma, hexamethyldisiloxane as a precursor and wood as a lignocellulosic substrate. The experimental part of the thesis is focused on pilot measurements in which specimens were treated plasma and hexamethyldisiloxane. Furthermore, the effect of the treatment on the hydrophobic of the surface was investigated with the drop method. With the help of SEM microscopy was investigated the effect of modification on surface morphology

Keywords: plasma, deposition, hexamethyldisiloxane, wood, SEM analysis

Obsah

ÚVOD	9
1 LITERÁRNÍ PŘEHLED	10
1.1 Konvenční hydrofobní úpravy.....	10
1.2 Plazma a plazmové technologie	11
1.2.1 Definice plazmatu	11
1.2.2 Výboj Gliding Arc	12
1.2.3 Plazmová funkcionalizace	13
1.3 Dřevo jako lignocelulózový substrát	15
1.4 Celulóza	19
2 CÍLE PRÁCE	20
3 POUŽITÉ METODY A MATERIÁLY	21
3.1 Použité materiály	21
3.1.1 Polykarbonát (PC).....	21
3.1.2 PLA (kyselina polymléčná)	22
3.1.3 Profi3DMaker	22
3.1.4 Hexamethyldisiloxan	23
3.1.5 Smrkové dřevo	23
3.2 Metody	23
3.2.1 3D tisk.....	23
3.2.2 Měření smáčivosti kapkovou metodou	24
3.2.3 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	25
3.2.4 Ošetření substrátu výbojem Gliding Arc (GA)	29
4 PRAKTICKÁ ČÁST	30
4.1 Hermetický box pro ošetření substrátu výbojem GA v parách kapalných prekurzorů 30	
4.1.1 Návrh hermetického boxu a jeho výroba	30
4.1.2 Uvedení hermetického boxu do provozu	37
4.2 Ošetření lignocelulózového substrátu výbojem GA.....	38

4.2.1 Příprava vzorků smrkového dřeva	39
4.2.2 Optimalizace procesních parametrů	40
4.2.3 Měření smáčivosti smrkového dřeva	42
4.2.4 SEM analýza morfologie povrchu	44
5 DISKUZE DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ	46
6 APLIKAČNÍ POTENCIÁL PROVEDENÝCH ÚPRAV	49
ZÁVĚR	50
NÁVRH PRO DALŠÍ VÝZKUM	51
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY:	52
SEZNAM OBRÁZKŮ	55
SEZNAM TABULEK	57

Úvod

V současnosti jsou ve všech odvětvích průmyslu kladeny vysoké nároky na materiály z hlediska kvality, užitnosti i míry ekologického dopadu. Podstatnou roli v úpravách materiálů stále hraje ekonomický faktor. Díky tomuto tlaku jsou velice často využívány úpravy materiálů, které jsou neekologické a mají zásadní dopad na životní prostředí. V posledních letech se věda i výzkum ubírají cestou hledání alternativních, ekologických metod, které by byly pro průmysl ekonomicky přijatelné a tím pomohly zredukovat jeho dopad na životní prostředí. Jednou z takových možností jsou právě plazmové modifikace materiálů. Jejich hlavními přednostmi jsou ekologičnost, efektivita, nezávadnost a trvanlivost těchto úprav.

Plazmové úpravy dřeva jakožto přírodního substrátu mají v současné době velký význam. Dřevo jako obnovitelný, přírodní materiál se využívá v mnoha oborech napříč všemi spektry. Důvody masového využití dřeva vycházejí především z jeho vlastností. Snadná zpracovatelnost, výborné tepelně izolační vlastnosti a poměr hmotnosti vůči pevnosti tohoto přírodního materiálu jsou nenahraditelné. Vlastnosti dřeva jsou určeny zejména druhem dřeviny, její anizotropií a vlhkostí, neboť vlastnosti dřeva se s měnící relativní vlhkostí dřeva výrazně mění. Při využití dřeva je kladen velký důraz na trvanlivost ochrany. Zcela zásadním faktorem ovlivňující využití dřeva je schopnost jeho konzervace a zamezení prostupu vody do jeho struktury. Plazmové úpravy se zdají být vhodným nástupcem za přípravky na bázi organických těkavých rozpouštědel. Důvodem je tlak na snížení emitovaných emisí VOC (Volatile Organic Compound) v rámci trvale udržitelného rozvoje, který je zařazen k signifikantním nárokům současné doby v IPPC (Směrnice Evropského parlamentu a Rady o integrované prevenci a omezování znečišťování Integrated Pollution Prevention and Control) [1-4].

1 Literární přehled

1.1 Konvenční hydrofobní úpravy

Konvenční hydrofobní úpravy spočívají z velké části v úpravě povrchu za pomoci vytvoření vrstvy nátěrové hmoty. Pro dřevozpracující průmysl má z praktických důvodů pohyb vody ve dřevě zásadní význam. Může ovlivnit další zpracování dřeva, jako je sušení, plastifikace, impregnace apod. Tento pohyb je iniciován celou řadou faktorů, jako jsou například: osmotický tlak, kapilární tlak a difuze.

Konvenční metody hydrofobizace nabízí produkty například WAPPprotect od firmy NANObala. Jedná se směs s organických rozpouštědel se speciálními přísadami. Aplikace se provádí nátěrem nebo nástřikem. Z důvodu snahy o minimalizaci podílu organických sloučenin v nátěrových hmotách není toto řešení výhodné. Další možností by mohla být jedno komponentní hydrofobní ochrana dřeva IG 662 od firmy IMPAGUARD, která slouží také jako preventivní ochrana proti hnilobě. Vytváří na povrchu ultratenkou hydrofobní neviditelnou vrstvu na bázi křemíku s hydrofobním a samočisticím účinkem. Vytvořená vrstva znemožňuje život bakteriím, mechu, plísním a řasám, vytváří velmi hygienický povrch. Ochranné hydrofobní nátěry dřeva také nabízí firma NANOTEAM, která vyrábí takéž produkt na bázi křemíku s názvem PMshildWOOD. U firmy IMPAGUAR a NANOTEAM není dostupná informace o nosiči aktivních látek. Všechny tyto tři příklady vytváří na povrchu materiálu transparentní vrstvu, která má za následek ochranu dřeva před vnějšími vlivy jako je UV záření a erozivní účinky vody [1-4].

1.2 Plazma a plazmové technologie

1.2.1 Definice plazmatu

Často se říká, že 99 % hmoty ve vesmíru se nachází v podobě plazmatu. Plazma je soubor neutrálních i nabitých částic v různých kvantových stavech, u kterého lze předpokládat, že jeho prostorový náboj je přibližně roven nule. Tento odhad se zdá býti přiměřený se zřetelem na skutečnost, že nitra i atmosféry hvězd, většina mezihvězdného vodíku, plynné mlhoviny tvoří plazma. Pojem plazma lze vymezit, jako ionizovaný kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování. Kolektivním chováním se rozumí vzájemné ovlivňování jednotlivých částic v plazmatu a to jak v bezprostřední blízkosti, tak i ve vzdálenějších oblastech plazmatu. Pohyb nabitých částic vytváří v jejich okolí elektromagnetické pole, které ovlivňuje i částice v plazmatu vzdálené. Kvazineutralitu lze definovat poměrem zastoupení pozitivně a negativně nabitých částic. Plazma, jevíci neutrální chování má poměr těchto částic v průměru stejný.

V nejbližším sousedství najdeme plazma, jakmile opustíme zemskou atmosféru, a to ve Van Allenových radiačních pásech a ve slunečním větru. Plazma se vyskytuje v přírodě, ale může být také efektivně generována laboratorně či průmyslově. Plazmochemie je dnes rychle se rozvíjejícím vědním oborem a počet aplikací strmě roste od miniaturizace v elektronickém průmyslu, nanášení ochranných povlaků v letectví, úpravy polymerních filmů a tenkých vrstev před barvením až po lékařskou kauterizaci k zastavení krvácení a ošetřování ran, produkci ozónu či výrobě plazmových obrazovek [5-7].

Jednou z možností, jak vytvořit v plynu elektricky nabitě částice, je výboj započatý elektrickým průrazem vzduchu v důsledku silného elektrického pole mezi elektrodami připojenými na vysokonapěťový zdroj. Ten má za následek, že se molekuly vzduchu štěpí na kladné ionty, záporné ionty a elektrony, které se účinkem elektrického pole mezi elektrodami začnou pohybovat k opačně nabitým elektrodám.

Tento děj se nazývá ionizace. Je to děj, při kterém se vnějším zásahem z molekuly plynu uvolňují elektrony a tvoří se kladné ionty. Elektrony se mohou také zachytit na neutrálních molekulách a vzniknou záporné ionty [6-7].

1.2.2 Výboj Gliding Arc

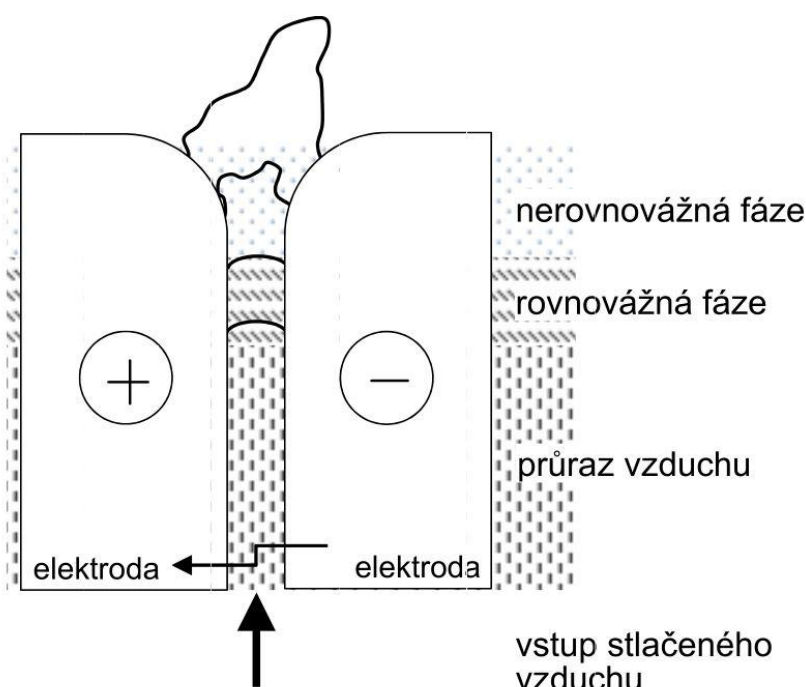
Výboj Gliding Arc, v češtině někdy také označovaný jako tzv. klouzavý výboj, patří do skupiny výbojů provozovaných za běžného atmosférického tlaku. Jedná se o slabě ionizované plazma. Typické schéma elektrického zapojení tohoto výboje obsahuje vysokonapěťový zdroj, který je schopen generovat elektrické napětí až 5 kV, a sekundární vysokonapěťový zdroj s elektrickým napětím až 1 kV, který je schopen dodat elektrický proud o velikosti až 60 A. Dále elektrický obvod obsahuje proměnný rezistor (0-25 Ω) v sérii zapojený s indukčností s typickou hodnotou 25 mH. Existuje však více možných konfigurací, například střídavý AC Gliding Arc výboj, tzv. třífázový Gliding Arc výboj a konfigurace s několika paralelními či sériovými elektrodami [7, 8].

Počátek výboje spočívá v proražení vzduchové bariéry elektrickým proudem v důsledku silného elektrického pole mezi elektrodami připojenými na vysokonapěťový zdroj.

Rovnovážného stavu je dosaženo při zformování stabilního plazmového kanálu mezi elektrodami. Rychlost vzduchu vystupujícího z trysky se pohybuje okolo 10 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Délka výboje narůstá s elektrickým napětím. Elektrický proud narůstá až k maximální hodnotě (přibližně 40 A). V tomto okamžiku se stav výboje označuje jako kvazi-rovnovážný.

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

Nerovnovážný stav vzniká, dojde-li k dosažení mezní hodnoty délky výboje (viz obrázek č. 1). Tepelné energetické ztráty z výboje jsou vyšší než energie, kterou jsou schopné dodat napájecí zdroje, přičemž již není možné udržet výboj v termodynamicky rovnovážném stavu. Oblast výboje se rapidně ochlazuje, zatímco vodivost plazmatu je udržována na vysoké hodnotě díky vysoké teplotě přítomných elektronů. Tento stav výboje je podobný doutnavému výboji. Následně dochází k novému průrazu mezi elektrodami a celý proces se opakuje [9].



Obrázek č. 1: Fáze výboje Gliding Arc [7]

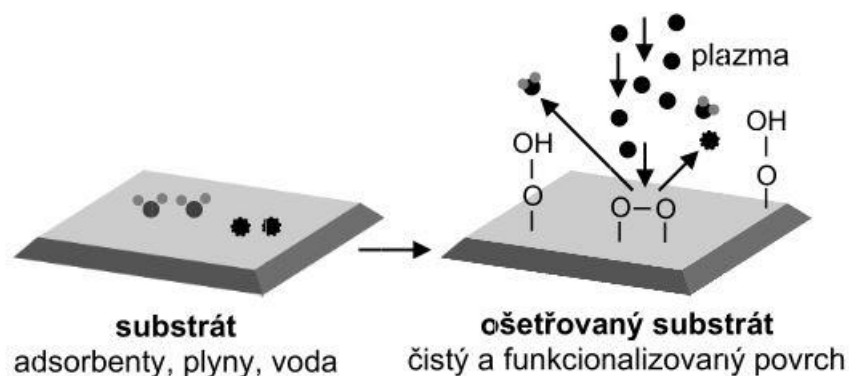
1.2.3 Plazmová funkcionalizace

V plazmatu vznikají, důsledkem různých typů srážek částic, různé typy aktivních částic. Mezi ně patří ionty, elektrony, excitované atomy, radikály atd. Tyto částice mohou ovlivňovat chemické reakce či se jich aktivně účastnit a zároveň mohou ulpívat na povrchu substrátu. To umožňuje funkcionalizaci materiálů, u kterých může dojít k změnám povrchových vlastností ošetřovaných ploch [10].

Podstata plazmové funkcionalizace spočívá ve vytváření aktivních funkčních skupin na povrchu substrátu. Toto chování je zjevné z obrázku č. 2. Zásadní vliv na funkcionalizaci povrchu má složení procesního plynu. Podle toho, jaký plyn využijeme, mohou vznikat funkční skupiny, jako například aldehydové, aminové, esterové, hydroxylové, karboxylové, peroxidové a karbonylové. Často využívanými plyny jsou O_2 , He, Ar, CO_2 , N_2 a vzduch [10,11].

Pokud jsou při procesu funkcionalizace využity inertní plyny, způsobují úpravy převážně fyzikální změny. Nedochozí však k navazování nových chemických skupin. Naopak pokud v rámci modifikace využijeme reaktivní plyn např. kyslík, mohou

během reakce vznikají nové funkční skupiny. Vznik nových funkčních skupin je doprovázen změnou povrchové energie, která má za následek změnu smáčivosti povrchu [12].



Obrázek č. 2: Schéma principu plazmové funkcionalizace [13]

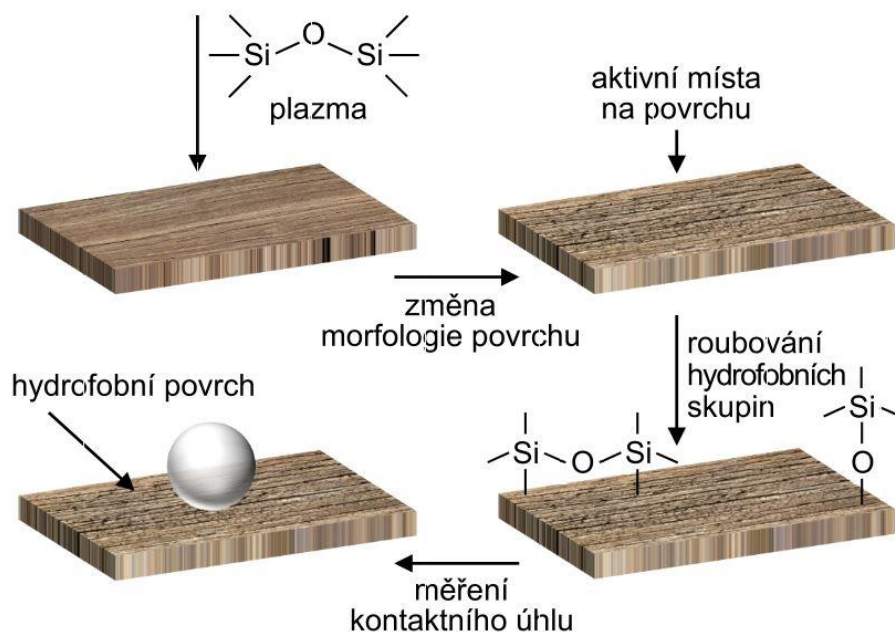
Interakce plazmatu s povrchy materiálů se používá za účelem modifikace ošetřovaného povrchu. Modifikovat lze téměř všechny povrchy kovů, polymerů, keramických i kompozitních materiálů. Nejčastěji se však používá u polymerů. Možnými důvody modifikace jsou například zvýšení povrchové energie materiálů, úprava smáčivosti, adheze, barvitelnosti, chemické odolnosti, snížení tření, změna tvrdosti nebo indexu lomu [10,14-16].

1.2.3.1 Hydrofobizace povrchu

Hydrofobizací se rozumí fyzikálně-chemická změna vlastností ošetřovaného materiálu, která má za následek zhoršení smáčivosti ošetřovaného materiálu. Díky tomuto jevu dochází ke zvětšení takzvaného úhlu smáčení [17].

Vazby karboxylových a hydroxylových a aminových skupin vedou převážně, ke zvýšení hydrofility ošetřených povrchů. Zcela opačný jev můžeme sledovat při vázání organosiloxanových skupin. Využití organosiloxanů spočívá obzvláště v tvorbě hydrofobních povlaků. Funkcionalizované povrchy obsahující siloxanové skupiny se vyznačují hydrofobními až superhydrofobními vlastnostmi. V případě užití hexametyldisiloxanu vznikají obvykle hydrofobní povrchy [18-22].

Mechanismus hydrofobizace povrchu lignocelulózového substrátu prostřednictvím plazmové funkcionalizace v parách HMDSO je patrný z obrázku č. 3. Nejčastěji užívanými prekurzory jsou hexametyldisiloxan (HMDSO) a tetraethylortosilikát (TEOS). V obou případech našly oba tyto prekurzory využití v procesech chemické depozice oxidu křemičitého z fáze plynné, plazmatem podporované chemické depozice plynné fáze v procesech plazmové polymerace [23].



Obrázek č. 3: Mechanismus hydrofobizace povrchu lignocelulózového substrátu prostřednictvím plazmové funkcionalizace v atmosféře obsahující páry HMDSO [24]

1.3 Dřevo jako lignocelulózový substrát

Hlavními stavebními složkami dřeva jsou celulóza, hemicelulóza, lignin spolu s dalšími doprovodnými složkami.

Celulóza je nejvíce rozšířená sloučenina na zemském povrchu. V dřevinách je obsažena v buněčných stěnách. S narůstajícím podílem celulózy ve dřevě vzrůstá jeho pevnost v tahu a hustota. Jedná se o chemickou sloučeninu nerozpustnou ve vodě a ze dřeva se získává separací od ostatních složek, které slouží pro výrobu buničiny. Z buničiny se dále vyrábí papír.

Hemicelulóza je látka velice blízká celulóze. Není však natolik stabilní a má jinou stavbu řetězce. Podle výskytu se dá z větší části rozdělit na hexozany obsažené především v listnatém dřevě a pentozany obsažené naopak hlavně v dřevě jehličnatém. Hemicelulóza slouží k výrobě krmných kvasnic, lepidel a plastů.

Lignin ve dřevě slouží jako pojící prvek mezi hemicelulózou a celulózou. Zpevňuje buněčné stěny a ovlivňuje tím mechanickou pevnost dřeva a zvyšuje tím jeho tuhost. Po celulóze je lignin druhou nejrozšířenější sloučeninou na zemském povrchu. Využití nachází při výrobě lepidel, acetylenu a fenolu. Obsah celulózy, hemicelulózy a ligninu v jednotlivých dřevinách je patrný z tabulky č. 1. Jelikož je celulóza natolik významnou složkou dřevin, bude podrobněji popsána v kapitole 1.4.

Doprovodné látky obsažené ve dřevě se dělí na organické a anorganické. Nacházejí se zejména v mezibuněčných prostorách, lumenech a buněčných stěnách. Takovéto látky propůjčují dřevinám tyto vlastnosti: barvu, vůni, odolnost, schopnost sušení a opracování [1, 25, 26].

Hlavní složky	Listnaté dřeviny [%]	Jehličnaté dřeviny [%]
Celulóza	46 až 48	48 až 56
Hemicelulóza	26 až 35	23 až 25
Lignin	15 až 28	26 až 35

Tabulka č. 1: Obsah hlavních stavebních složek dřevin [26]

Smrkové dřevo

V České republice je smrk nejvíce průmyslově zpracovávaná dřevina. Využití nachází při výstavbě dřevěných staveb. Například: srubů, sloupů, lešení, stožárů a mostů. Pro nábytkářský průmysl se využívají smrkové dýhy a desky. V rámci chemického zpracování se jedná o zpracování buničiny.

Smrkové dřevo má žlutobílou až žlutohnědou barvu. Poměrně snadno se opracovává, ale bohužel se velmi obtížně konzervuje. Trvanlivost neošetřeného smrkového dřeva je velmi malá. Dřevo jen obtížně odolává škůdcům a snadno podléhá oxidaci způsobující takzvané černání. Impregnaci by mělo předcházet chemické nebo enzymatické ošetření. Hustota a pevnost kolísají v závislosti na stanovišti, přičemž hustota výrazně stoupá při podílu tlakového dřeva nad 40 % objemu. Materiál má nažloutle až načervenalé bílou barvu a málo dekorativní, slabě lesklou texturu, která je na tangenciálním řezu fládovaná a vzácně i lískovcová, na radiálním řezu

pruhovaná [1, 26]. Poměr hlavních stavebních složek smrkového dřeva je znázorněn v tabulce č. 2.

Hlavní složky	Smrk (<i>Picea abies</i> KARST.) [%]
Celulóza	45,6
Hemicelulózy	27,6
Lignin	26,9

Tabulka č. 2: Poměr hlavních složek smrkového dřeva [26]

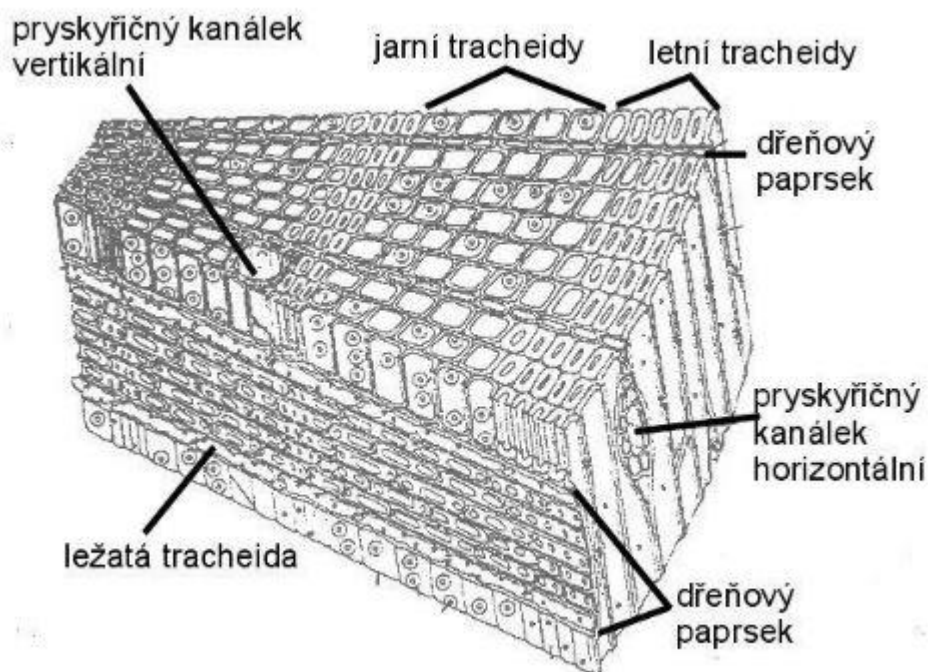
Mikroskopická stavba dřeva

Mikroskopickou stavbu rozeznáváme pomocí mikroskopu. Struktura je tvořena souborem znaků, které jsou odlišné u listnatých a jehličnatých dřevin viz obrázek č. 4.

Struktura dřeva je tvořena z 90 až 95 % buňkami zvanými tracheidy. Ty jsou buď vertikální, nebo horizontální. Vertikální se dále dělí na jarní a letní a jsou rovnoběžné s osou kmene. Jarní tracheidy jsou kratší a širší a mají v dřevě vodivou funkci. Tvar mají protáhlý a uzavřený. Jarní tracheidy mají tenkou buněčnou stěnu. Jejich vznik začíná na začátku vegetačního období, tudíž tvoří jarní dřevo letokruhů. Rozdílné vlastnosti mají letní tracheidy. Hlavní úloha je mechanická. Tvarově jsou delší a užší a mají silnou buněčnou stěnu. Jejich vznik začíná později, proto tvoří letní dřevo letokruhů. Horizontální tracheidy, jejichž orientace je kolmo na osu kmene, jsou součástí dřeňových paprsků.

Parenchymatické buňky jsou buňky, které mají tvar hranolu. Tvoří dřeňové paprsky, pryskyřičné kanálky a podélný dřevní parenchym.

Dřeňové paprsky rozlišujeme homocelulární nebo heterocelulární. Stavba homocelulárních paprsků je složena pouze z parenchymatických buněk. Strukturu heterocelulárních paprsků tvoří ležaté tracheidy a parenchymatické buňky [26, 27].



Obrázek č. 4: Mikroskopická stavba jehličnatých dřevin [28]

Vlhkost dřeva

Vlhkost dřeva je procentuálně vyjádřené množství vody z celkové hmotnosti dřeva. U živého stromu je přítomnost vody nezbytná pro jeho existenci. V dřevě neživém se jedná o nežádoucí vlastnost. U přirozeně vysušeného dřeva se obsah vody pohybuje okolo 15 - 20%. Dřevo absolutně suché má nulovou vlhkost a je vysoušeno v laboratorních podmínkách při teplotě 100 - 105 °C.

Dalším typem vlhkosti je vlhkost technická, která se dělí na užitkovou a výrobní. Rozdíl mezi nimi by neměl přesahovat 2 %. Při překročení této hranice dochází k nežádoucí degradaci dřevěných výrobků.

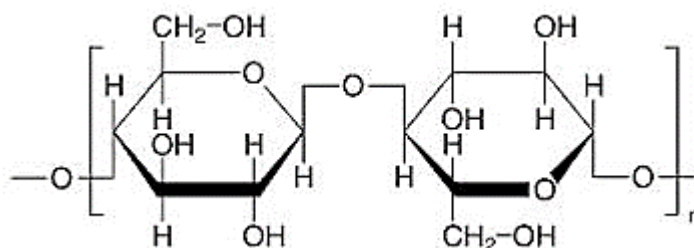
Pro zjištění vlhkosti ve dřevě používáme hned několik metod například: váhová metoda, extrakční metoda, elektronické měření odporu.

Veškeré mechanické vlastnosti dřeva jsou závislé na jeho vlhkosti a hustotě. Zkoušky jsou prováděné na vzorcích o vlhkosti dřeva 12%, platí však, že čím vyšší bude vlhkost dřeva, tím nižší bude jeho pevnost (tento trend se zastavuje v mezi nasycení vláken, tj. cca 30% vlhkost, pak se již pevnost dřeva nemění). U hustoty dřeva stejného druhu dřeviny platí, že čím vyšší hustota, tím vyšší pevnost [27, 28].

1.4 Celulóza

Celulóza je polysacharid sestávající se z beta-glukózy. Jednotlivé glukózové jednotky tvoří řetězce, které jsou nerozpustné ve vodě. Jedná se o hlavní stavební látku rostlinných buněčných stěn. Podílí se na stavbě sekundárních buněčných stěn rostlin. Je nejrozšířenějším biopolymerem na zemském povrchu, ročně jí vzniká až $1,5 \cdot 10^9$ tun. Termínem celulóza se velmi často nesprávně označuje papírenský polotovar, jenž je směsí celulózy, hemicelulóz a zbytků ligninu. V papírenském průmyslu se pro tuto směs užívá termín buničina [29].

Celulóza představuje elementární stavební materiál buněčných stěn fotosyntetizujících organismů. V přírodě se vždy vyskytuje v různém poměru s doprovodnými látkami typu pektocelulóza, lignocelulóza a kutocelulóza. Celulóza se skládá ze 44,44 % uhlíku, 6,17 % vodíku a 49,39 % kyslíku. Zápis jejího chemického vzorce je $(C_6H_{10}O_5)_n$. Strukturální vzorec celulózy je znázorněn na obrázku č. 5.



Obrázek č. 5: Strukturální vzorec celulózy [26]

Výchozí stavební složkou celulózového řetězce je biochemicky nejdůležitější monosacharid, tedy D-glukóza (P-d-glukopyranóza), která patří mezi enantiomery glukózy. Vlastní stavební jednotkou je celobióza, což je disacharid tvořený dvěma molekulami P-d-glukopyranózy sdružené v poloze 1 - 4. Tyto složky tvoří pomocí P-glykosidických vazeb polymery, které se vyskytují v různých polymeračních stupních a tvoří mikrofibrily. Dílčí mikrofibrilární celky celulózy, které dosahují velikosti 2 - 20 nm, jsou spojeny podél osy neuspořádanými amorfními oblastmi. Mikrofibrily se shlukují do větších celků, tzv. makrofibril, které se slučují ve fibrily a tím tvoří výchozí složku buněčných stěn rostlin. Tímto způsobem vzniklé hierarchické vláknité struktury vykazují chování jako vyztužující prvky složeného systému. Tyto elementy jsou lokalizovány v matici tvořené hemicelulózou, ligninem, proteiny, pektiny a vosky. [26 - 28].

2 Cíle práce

- Navrhnout konstrukční řešení Hermetického boxu pro ošetřování biologických substrátů plazmovým výbojem GA.
- Sestavit hermetický box.
- Provést sadu pilotních měření v sestavené komoře.
- Optimalizovat procesy funkcionalizace povrchu lignocelulózového substrátu za pomoci plazmatu s kapalným prekurzorem HMDSO.
- Vyhodnotit smáčivost jednotlivých vzorků za pomoci kapkové metody.
- Vyhodnotit vzorky za pomoci SEM analýzy povrchu.
- Uvést případná doporučení a návrhy pro další výzkum.

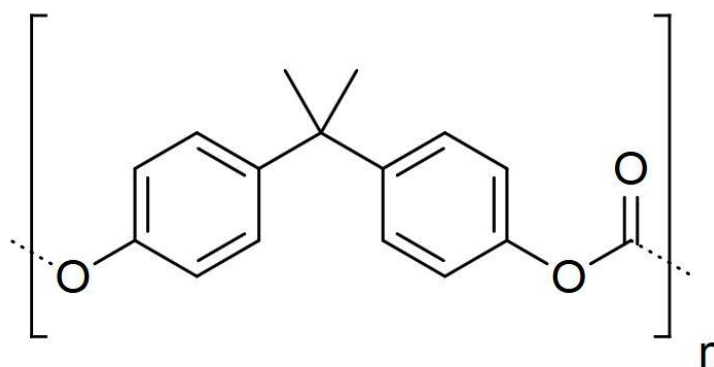
3 Použité metody a materiály

3.1 Použité materiály

V této kapitole budou popsány materiály využívané pro stavbu komory a materiály potřebné v rámci pokusů.

3.1.2 Polykarbonát (PC)

Polykarbonáty patří mezi termoplastické polymery čili termoplasty. Snadno se zpracovávají např. vstřikováním nebo lisováním za tepla. Mají dobrou tepelnou odolnost, odolnost proti nárazu a dobré optické vlastnosti. Patří proto mezi komoditní plasty. Název polykarbonátů je odvozený od funkčních karbonátových (uhličitanových) skupin (-O-(C=O)-O-), které v jejich řetězci spojují monomerní jednotky [30]. Základní stavební jednotka PC je na obrázku č. 6.



Obrázek č. 6: Opakující se základní jednotka polykarbonátu tvořená bisfenolem A [30].

Výhody polykarbonátu (PC) spočívají zejména v celkové odolnosti tohoto materiálu, jako je například vysoká rázová houževnatost za nízkých teplot, značná oxidační odolnost až do 120 °C a dobrá rozměrová stálost až do 140 °C. Mají výborné elektroizolační vlastnosti, jsou odolné vůči UV záření a nejsou hydrofilní. Hlavní využití nalézá polykarbonát při výrobě laboratorních potřeb, elektronických přístrojů

a ochranných pomůcek [31]. Prodává se například pod obchodními názvy Makrolon, Lexan nebo Calibre.

Kvůli potřebě sledování ošetřovaného vzorku bylo nutné, aby navržený hermetický box byl z co možná největší části transparentní. Z tohoto důvodu se muselo rozhodnout, z jakých materiálů by bylo možné box vyrobit. Pro výrobu komory z ohledu na průhlednost vyhovovaly tyto materiály: sklo, polykarbonát a polymethylmethakrylát (PMMA). Sklo bylo vyřazeno kvůli náchylnosti na praskání a váze. Posléze došlo k vybrání polykarbonátu. Polykarbonát byl pro výrobu boxu zvolen hned z několika důvodů. Hlavními byly vrubová houževnatost, průhlednost, teplota tání, chemická odolnost a elektroizolační schopnost. Kompaktní polykarbonátová deska SAPHIR o tloušťce 4 mm a potřebných rozměrech pro výrobu hermetického boxu dodala firma Titan-Multiplast s.r.o.

3.1.2 PLA (kyselina polyléčná)

PLA je biologicky degradabilní plastická hmota z biomasy. Pro výrobu jednotlivých součástí při stavbě hermetického boxu byla zvolena z důvodu splnění kritérií kladených na materiál. PLA využité pro tisk jednotlivých dílů dodala značka Gembird.

3.1.3 Profi3DMaker

Profi3Dmaker je tiskárna vhodná pro profesionální užití. Jedná se o 3D tiskárnu robustní a odolné konstrukce s dlouhou životností, která umožňuje vytvářet trojrozměrné objekty nejrůznějších tvarů s velikostí až 40 cm na délku, 26 cm na šířku a 19 cm na výška. Celkový modelovací prostor je až 19 760 cm³. Přístroj vytváří objekty pomocí kladení jednotlivých vrstev modelu. Pro tisk modelu byla použita tryska o průměru 0,2 mm. Komunikace a spojení s tiskárnou probíhalo za pomoci USB rozhraní [32]. Tisk se uskutečňoval na Zemědělské fakultě Jihočeské univerzity.

3.1.4 Hexamethyldisiloxan

Při plazmové funkcionalizaci povrchu smrkového dřeva byl jako prekurzor siloxanových funkčních skupin použit hexamethyldisiloxan (HMDSO) dodaný firmou Mach Chemikálie spol. s.r.o. (Česká republika) s koncentrací 98 - 99 % a molární hmotností $162,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3.1.5 Smrkové dřevo

Smrkové dřevo použité pro experimenty dodala firma Spálenský se sídlem v Kamíku nad Vltavou. Dřevo pocházelo z okresu Příbram.

3.2 Metody

3.2.1 3D tisk

Všechna zařízení na výrobu 3D modelů pracují na principu rozložení počítačového modelu do tenkých vrstev a jejich následném sestavení do reálného modelu v pracovním prostoru tiskárny. Na rozdíl od klasického obrábění se materiál neubírá, ale naopak je po vrstvách přidáván. Model je stavěn na základní desce, která po dokončení každé vrstvy poklesne dolů právě o tloušťku této vrstvy [33].

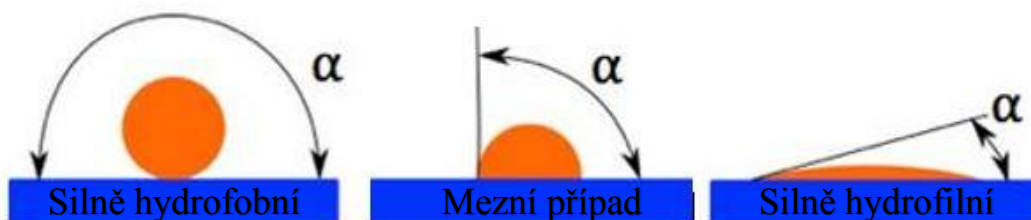
FDM (Fused Deposition Modeling)

Technologie FDM spočívá v nanášení roztaveného materiálu v tenké vrstvě na povrch tiskové plochy a posléze na povrch předešlých tisknutých ploch. U složitých modelů s velkými převisy ploch se standardně tisknou dva typy modelů. Jeden v podobě samotného tisknutého modelu a druhý v podobě podpurných struktur, které zajišťují oporu proti deformaci modelu při tisku. Podpurný materiál se buď odplaví vhodným rozpouštědlem, nebo je manuálně odstraněn z hotového modelu. Rozlišení vrstev se může pohybovat mezi 0,05 mm až 0,80 mm u běžně dostupných tiskáren [33].

3.2.2 Měření smáčivosti kapkovou metodou

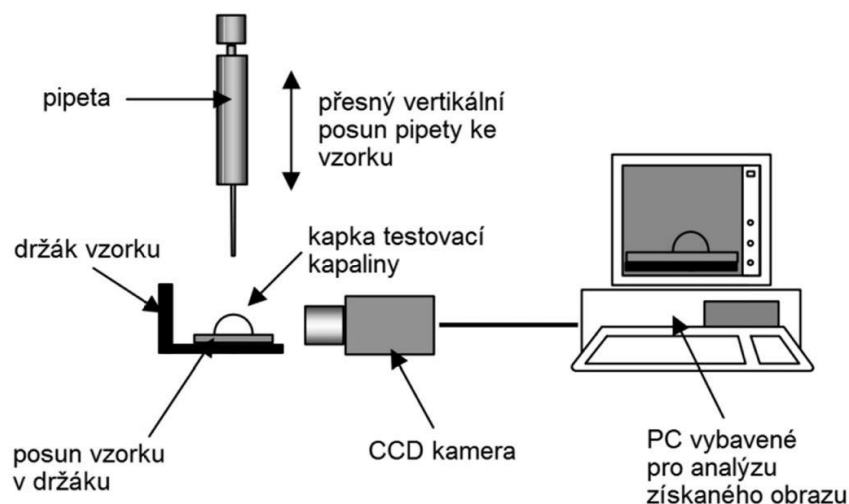
Smáčivost je schopnost kapaliny udržovat kontakt s povrchem substrátu, na kterém se nachází. Míra smáčení je dána velikostí přitažlivých a odpuzivých sil mezi částicemi dvou na sebe navzájem působících látek. Smáčivost a povrchové síly taktéž souvisí s dalšími jevy, například s kapilárním efektem.

Míra smáčivosti pevného povrchu kapalinou jde vyjádřit tzv. kontaktním úhlem, který svírá tečna k povrchu kapky protnutá v bodě styku kapky s podkladem. Z tohoto úhlu jde vyjádřit, zda je povrch smáčivý či nikoliv. O dobře smáčivém povrchu hovoříme v případě, kdy kontaktní úhel $\alpha < 90^\circ$. Pokud je kontaktní úhel $\alpha > 90^\circ$ jedná se o povrch smáčivý špatně nebo dokonce vůbec. Za dokonalé smáčení lze považovat chování tekutin, kdy tekutina vytváří na povrchu tenkou souvislou vrstvu. Pokud je tekutinou při provádění kapkové zkoušky voda, můžeme hovořit o hydrofobním (vodou nesmáčitelný) a hydrofilním (vodou smáčitelným) chování. (viz obrázek č. 7) [34, 35].



Obrázek č. 7: Příklady smáčivosti povrchů hydrofobní povrch $\alpha > 90^\circ$, pomezi smáčivosti $\alpha = 90^\circ$, hydrofilní povrch $\alpha < 90^\circ$ [37]

Kapková metoda měření smáčivosti spočívá v nanesení kapky testovací tekutiny na pevný povrch testované látky a v následném odečtení hodnoty příslušného kontaktního úhlu. Nanesení se provádí obvykle pomocí cejchované pipety, která je upevněna v přípravku umožňujícím plynulý posun pipety směrem k pevnému povrchu. Kapku testovací tekutiny usazenou na pevném povrchu snímá CCD kamera. Vzniklý obraz je přenášén do počítače. Pomocí vhodného softwaru nebo softwaru určenému přímo k tomuto účelu je možné odměřit hodnotu kontaktního úhlu z pořízených snímků s přesností přibližně 1° [34]. Princip měření smáčivosti kapkovou metodou znázorňuje obrázek č. 8.



Obrázek č. 8: Schéma měření úhlu smáčení pomocí kapkové metody [34]

Pro zpracování dat je nutné vytvořit digitální obraz kapky. Obraz byl pořízen za pomoci snímací kamery s rychlostí snímkování 30 FPS a QHD rozlišením. Takto vzniklý obraz se dále vyhodnocuje několika způsoby. Nejsnadnější vyhodnocovací metoda spočívá v přiložení tangenty do kontaktního bodu kapky se substrátem a následného změření kontaktního úhlu za pomoci úhloměru. Při nesprávném využití této metody může odchylka vzniklá měřením dosahovat i několika stupňů [34].

Pro zpracování dat byl využit software Low-bond axisymmetric drop shape analysis. Jedná se o volně přístupný software, který byl vyvinut speciálně pro toto využití.

3.2.3 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Za účelem zkoumání morfologických změn povrchu jednotlivých vzorků bylo využito skenovacího elektronového mikroskopu JOEL JMS-7401F. Příprava analýzy a snímkování jednotlivých vzorků se provedla v Laboratoři elektronové mikroskopie Biologického centra Akademie věd České republiky.

Skenovací elektronová mikroskopie se uplatňuje jak v teoretickém výzkumu, tak i v průmyslové praxi. Jedná se o nedestruktivní metodu zobrazování povrchů s vysokým rozlišením a přiblížením.

Elektronový mikroskop nevyužívá pro vizualizaci vzorků proudů fotonů procházející skrze optickou soustavu. Na místo toho využívá elektronový mikroskop elektrony. Klasické optické čočky jsou nahrazeny elektromagnetickými čočkami. Díky této skutečnosti je schopen zkoumat objekty v řádech Nm.

Z de Broglieho teorie se dá počítat s tím, že pohybující se elektron má vlnovou povahu. Výpočet vlnové délky elektronu při urychlovacím napětí $U = 10 \text{ kV}$ využívaném v elektronových mikroskopech se rovná $0,0037 \text{ Nm}$. V porovnání s vlnovou délkou světla užívaného pro potřeby optické mikroskopie, jehož vlnová délka se pohybuje řádově ve stovkách Nm lze předpokládat značný přínos elektronové mikroskopie pro detailní zkoumání struktury zkoumaných substrátů. Na obrázku č. 9 je vyobrazen mikroskop JOEL JMS-7401F.



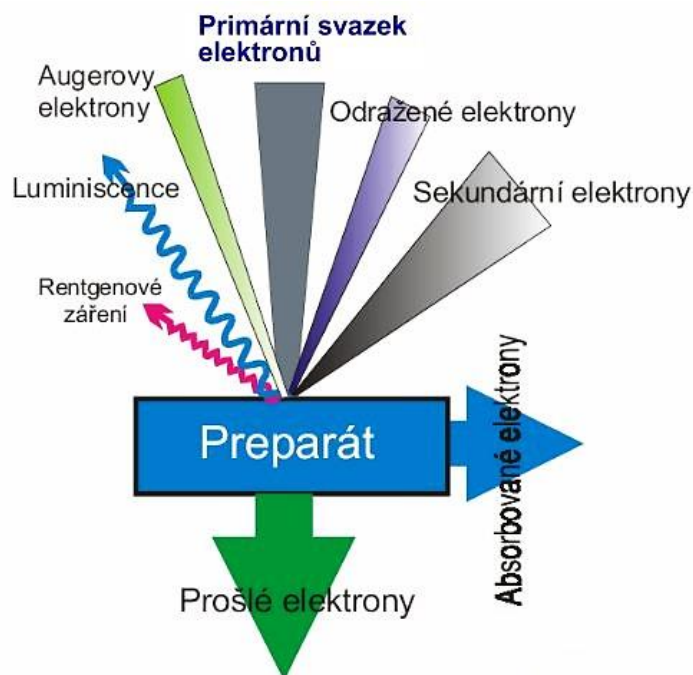
Obrázek č. 9: JOEL JMS-7401F Skenovací elektronový mikroskop v Laboratoři elektronové mikroskopie Biologického centra Akademie věd České republiky.

Složení systému elektronového mikroskopu se skládá z preparátové komory, elektromagnetických čoček, elektronové trysky a vakuového systému. Pro zajištění řádného chodu systému bez nežádoucího ovlivňování, je nutné zajistit v rámci celého vnitřního systému požadovaný tlak. Ten zamezí případným elektrickým výbojům a kontaminaci vzorku samotného. Vakuování systému zajišťuje dostatečně silný systém vývěv.

Elektronová tryska, taktéž nazývaná elektronové dělo, plní v elektronovém mikroskopu funkci zdroje „vystřelovaných“ elektronů. Materiálem pro výrobu trysky bývá wolfram díky nízké výstupní energii valenčních elektronů. Případně lze využít hexaborid lanthanu, který je schopen vyšší emise elektronů. Tato skutečnost je vykoupena vyšším stupněm vakua.

Elektrony směřující k preparátu procházející soustavou elektromagnetických čoček jsou usměrňovány pomocí vhodně tvarovaného magnetického pole kondenzoru. Roli optických čoček zde nahrazují čočky elektromagnetické. Skrze elektromagnetické čočky prochází proud, který zapříčiňuje jejich zahřívání, a tudíž musí být čočky dodatečně chlazené. V čočkách samotných se nenachází dokonalé homogenní magnetické pole. To s sebou přináší možnost výskytu vad snímání. Vady snímání mají obdobný charakter jako vady u optických čoček. Primární svazek elektronů před vstupem k preparátu projde skrze mechanickou clonu, která propustí jen užitečné množství elektronů.

Při kontaktu primárního elektronového svazku s preparátem mohou vznikat dva základní typy srážek, buď nepružné, nebo pružné srážky s atomy vzorku. Nepružná srážka má za následek brždění elektronů a předání jejich energie do krystalické mřížky, volným elektronům nebo iontům. Naopak při srážce pružné nedochází k výrazným ztrátám energie elektronů. Část elektronů primárního svazku může být odražena. Další část může být absorbována nebo zcela projít preparátem. V momentě vzájemného působení elektronů primárního svazku na preparát mohou vznikat sekundární neboli Augerovy elektrony a posléze dochází ke vzniku rentgenového záření (viz Obrázek 10) [36- 39].



Obrázek č. 10: Interakce primárního elektronového svazku s preparátem [36]

Pomocí SEM většinou nelze biologické materiály prohlížet bez jejich úpravy. Preparát vhodný pro prohlížení v mikroskopu musí totiž splňovat následující kritéria. Na povrchu by se neměly vyskytovat cizorodé částice např. prach. Vzorek by měl být stabilní ve vakuu, dále by měl vykazovat stabilitu i při ozáření elektronovým paprskem, produkovat dostatečné množství požadovaného signálu. V neposlední řadě by nemělo docházet k nabíjení vzorku.

Některé biologické objekty tyto předpoklady bez problémů splňují. Např. různé mineralizované struktury, zuby, kosti, schránky rozsivek, ale i rostlinný materiál typu dřevo, pylová zrna apod. Ve většině případů však biologické vzorky obsahují vodu, která z nich musí být před prohlížením odstraněna, což znamená jejich úpravu. Výběr metody závisí na typu preparátu a informacích, které o něm chceme získat. Živočišné tkáně, orgány a rostlinné tkáně představují preparáty, které jsou dosti choulostivé a vyžadují jemné zacházení [38].

3.2.4 Ošetření substrátu výbojem Gliding Arc (GA)

Modifikace lignocelulózového substrátu byla provedena atmosférickým plazmovým výbojem typu Gliding Arc s aparaturou od firmy Radan s.r.o. (Česká republika). Generovaný výboj byl buzen vysokonapěťovým zdrojem s elektrickým napětím 10 kV o frekvenci 50 Hz. Výkon budícího vysokonapěťového zdroje byl 750 W. Ke zdroji elektrického napětí byly připojeny divergentní měděné elektrody polokulatého tvaru o poloměru 4 cm se vzájemnou vzdáleností 2 mm. Jako procesní plyn byl použit stlačený vzduch o tlaku 600 kPa. Průtok stlačeného vzduchu se nastavil pomocí průtokoměru Omega s cejkovanou stupnicí v jednotkách SCFH (průtok plynu $1 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ odpovídá 35,3 SCFH). Nastavení provedená za účelem jednotlivých měření jsou praktické části této práce.

4 Praktická část

4.1 Hermetický box pro ošetření substrátu výbojem GA v parách kapalných prekurzorů

4.1.1 Návrh hermetického boxu a jeho výroba

Hermetický box byl vyráběn z důvodu náhrady předešlé provizorní komory, která nesplňovala požadavky na ni kladené. Výrobě hermetického boxu předcházela grafický návrh, zpracováváný v programu Solidwoks 2016. V rámci návrhu došlo k zpracování projektové dokumentace potřebná pro výrobu hermetického boxu. Na výrobu hermetického boxu se kladly tyto požadavky: velikost, průhlednost, vzduchotěsnost, snadný přístup do boxu pro záměnu vzorků, snadná montáž a demontáž plazmové trysky a bezpečnost. Velikost komory musela být dostačující pro ukládání měřených vzorků. Průhlednost komory je důležitá z hlediska záznamu samotného ošetření. Požadavek na vzduchotěsnost byl zvolen, aby nedocházelo ke kontaminaci okolního prostoru párami HMDSO. Dále se komora opatřila jednoduchým, ale funkčním uzávěrem a vstupem. Z důvodu využívání trysky i pro jiná měření byla důležitá, její jednoduchá montáž a demontáž ze zařízení. Držák trysky musel být vyroben z elektricky nevodivého materiálu, aby nedocházelo k ovlivnění plazmového výboje. Tryska se pevně uchytila v držáku a vzdálenost trysky od substrátu je zajištěna umístěním ošetřovaného substrátu. Z hlediska bezpečnosti se bral ohled na výběr takových materiálů, aby v případě vzplanutí par HMDSO nedošlo k roztržení průhledných stěn komory. Celá komora byla uzemněna z důvodu možného nahromadění náboje statické elektřiny. Uzemnění se provedlo pomocí ochranného vodiče umístěného na kostře komory a připojeného na místní rozvod elektřiny.

Hermetický box byl vyroben z plného PC o tloušťce stěny 4 mm. Důvod výběru tohoto materiálu spočívá v pevnosti a chemické odolnosti vůči HMDSO. Oproti původně uvažovanému plexiskle se jedná o materiál, který není náchylný k praskání a při užití HMDSO nedochází k naleptání povrchu komory a jeho následné degradaci a zmatnění (viz tabulka č. 3). Nevýhodou tohoto materiálu je jeho nesmáčivost

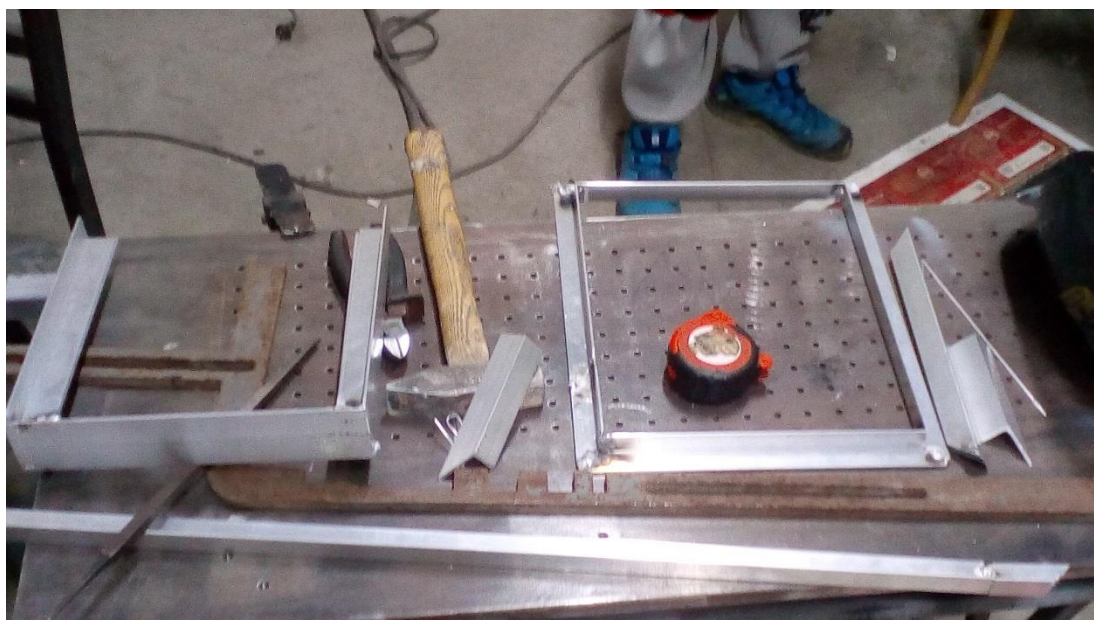
a nemožnost efektního lepení konvenčními metodami, jako je tomu u plexiskla.

	PC	PMMA
Charpy-vrubová houževnatost při 23 °C	65 kJ·m ⁻²	2,0 - 11 kJ·m ⁻²
Pevnost v ohybu	2300 Mpa	103 MPa
Teplota tání	267 °C	160 °C

Tabulka č. 3: Porovnání vlastností PMMA a PC [30]

Vnitřní rám hermetického boxu

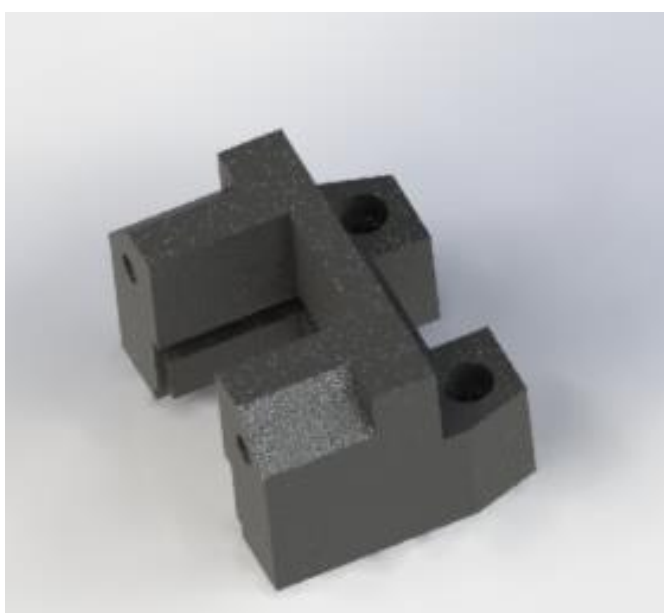
Komora je opatřena vnitřní hliníkovou kostrou skládající se z hliníkových L profilů 25 × 25 × 3 mm a 20 × 6.5 × 2 mm. Přední odnímatelná stěna je vyrobena z PC o tloušťce 4 mm. Okolo naformátované desky se nachází F profil pro 6 mm PC. Důvodem užití většího profilu je potřeba prostoru pro těsnění okolo desky v profilu pro vzduchotěsnost komory. Komora má vnitřní rozměry 300 × 250 × 250 mm. Vnitřní kostra je spojena za pomoci svařování TIG viz obrázek č. 11.



Obrázek č. 11: Svařování dílců vnitřní kostry hermetického boxu

Držák trysky

Upevnění trysky zajišťuje dvoudílný držák navržený v systému Solidworks 2016 (viz Obrázek č. 12). Držák byl vyroben za pomoci 3D tisku na 3D tiskárně Profi3DMaker z materiálu PLA. Tisk se z důvodu pevnosti a užitkovosti držáku nastavil s plnou výplní. Tisk byl proveden na Zemědělské fakultě Jihočeské Univerzity. Držák byl opářen otvory pro uchycení horní stěny hermetického boxu a otvory pro šrouby, které svírají trysku v držáku. Dále obsahuje drážky pro uložení těsnění.



Obrázek č. 12: Držák plazmové trysky pro GA výboj

Odvětrávání komory

Odvětrávání hermetického boxu zajišťují dva otvory v zadní stěně komory. Mají průměr 50 mm. Jeden z otvorů se nachází 60 mm od vrchní hrany komory a druhý 60 mm od spodní hrany komory. Důvodem vytvoření dvou odvětrávacích otvorů byla potřeba maximální možnosti využití komory. Substráty porézního charakteru se mohou ošetřovat za pomoci odpařování HMDSO skrze substrát, přičemž je výhodnější, aby docházelo k odvětrávání komory spodním otvorem. Naopak je tomu při užití pevných substrátů, u kterých není HMDSO odpařováno přímo skrze substrát. V tomto případě docházelo k nasycení okolního prostoru parami za pomoci výparníku

ve spodní části komory. Odvětrávání je zajištěno pomocí podtlakového vedení s radiálním ventilátorem. Umístění odvětrávání je patrné z obrázku č. 13.



Obrázek č. 13: Spodní otvor odvětrávání komory s nainstalovaným regulačním ventilem a pružnou trubicí

Regulace odvětrávání komory

Dosažení rozdílného nasycení prostoru parami HMDSO, je umožněno dvěma způsoby. Jednou z možností je nastavení redukční klapky (viz obrázek č. 14), která byla umístěna na výstupu z komory. Klapku lze regulovat od úplného zavření až po úplné otevření ventilace. Druhou možností bylo nastavení rychlosti ventilátoru, čímž lze měnit množství odsávaného pracovního plynu s prekurzorem.



Obrázek č. 14: Regulační ventil s uchycením a redukcí na potrubí odsávání

Přípravek pro uložení nádoby s HMDSO

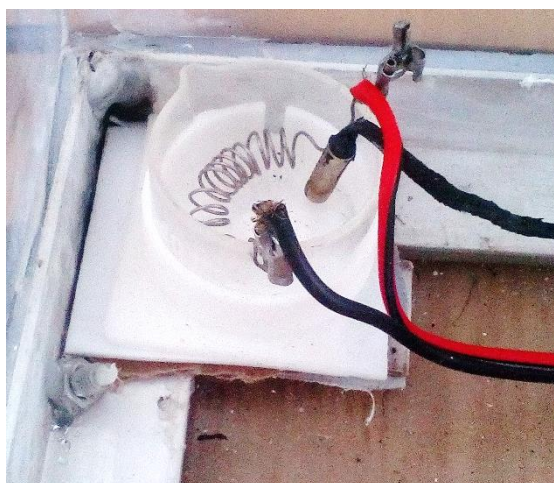
Pro bezpečné uložení nádoby s HMDSO došlo k vytvoření jednoduchého přípravku pro uložení nádoby, který je zobrazen na obrázku č. 15. Základním požadavkem byla stabilizace a bezpečné uložení nádoby. Přípravek byl vyroben z PLA za pomoci 3D tisku.



Obrázek č. 15: Přípravek pro uložení nádoby s HMDSO

Vyhřívání HMDSO

Baňka s HMDSO byla umístěna v levém zadním rohu hermetického boxu. V rezervoáru na HMDSO se nacházela topná spirála z kanthalového drátu. Regulace teploty se řídila pomocí termostatu W1209. Na obrázku č. 16 se nachází rezervoár s topnou spirálou a snímačem teploty.



Obrázek č. 16: Umístění a výhřev rezervoáru s HMDSO

Zařízení pro měření teploty

Měřicí zařízení je vyrobeno na platformě Arduino Uno R3. Pro měření jsou využity zapouzdřené, vodotěsné sondy DS18B20 v nerezovém obalu. Naměřené hodnoty z měření se v reálném čase odesílají do počítače, kde se následně za pomoci makra PLX-DAQ převádějí do tabulek MS Excel. Program pro řízení vývojové desky Uno R3 je sepsán v Arduino IDE.

Arduino Uno R3

Arduino Uno je mikrokontrolérová vývojová deska založená na ATmega328. Deska obsahuje 14 digitálních vstupních / výstupních pinů (z toho může být 6 použito jako výstupy PWM), 6 analogových vstupů, 16 MHz krystal, připojení pomocí USB, napájecí konektor, ICSP rozhraní a resetovací tlačítko. Obsahuje vše potřebné k provozu mikrokontroléru. Odpadá tedy potřeba přídavného programátoru. Pracuje se vstupním napětím 5 - 12v a výstupním napětím 3 - 5v. DC výstupní proud

na pin je 40 mAh [40]. Hlavní kritéria pro výběr vývojové desky: komunikace pomocí USB portu a pořizovací cena.

Sonda DS18B20

Pro potřeby měření teploty uvnitř hermetického boxu byla využita sonda DS18B20 v nerezovém pouzdře. Potřeba napájení na čidlo je 3.0 - 5.5 V. Čidlo je schopno měřit v rozsahu od -55 až do 125 °C. Přesnost měření v rozsahu měření od -10 °C do 85 °C je $\pm 0,5$ °C.

Sonda DS18B20 může být napájena za pomoci datové linky a lze připojit parazitně na jednu datovou linku, přičemž je každé jednotlivé čidlo identifikováno za pomoci vyčtení unikátního 64 bitového kódu. Rozlišení výstupu může být uživatelem nastaveno od 9 - 12 bitů [40].

Sondy DS18B20 se instalovaly pro potřeby měření teplot komory a teploty HMDSO. Důvodem je jejich zapouzdření v nerezovém obalu a tudíž i odolnost před chemickým působením HMDSO.

4.1.2 Uvedení hermetického boxu do provozu

Před prvním měřením byla provedena zkouška vzduchotěsnosti. Za tímto účelem byl užit anemometr Benetech GM816, který se vložil do vedení odvětrávání komory. Při sledování změn rychlosti proudícího vzduchu bylo zjištěno, že z původních $7,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ se hodnota snížila na $0,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Z toho lze usuzovat, že nedochází k přísávání okolního vzduchu. Při spuštění plazmové trysky a nastavení průtoku 30 SCFH je hodnota rychlosti vzduchu odsávaného z komory $3,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Tato hodnota zůstává během celého měření stabilní a nedochází k jejím změnám. Po opětovném vypnutí trysky dojde k odčerpání komory a rychlost se opět ustálí na $0,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Mezní tlak dosažitelný pomocí použitého odvětrávání není znám. Uložení boxu na pracovišti je patrné z obrázku č. 17.



Obrázek č. 17: Složený hermetický box na pracovišti

4.2 Ošetření lignocelulózového substrátu výbojem GA

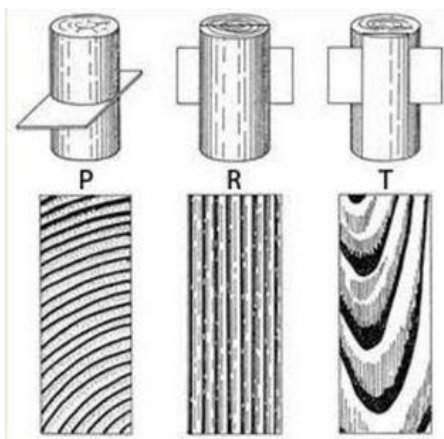
Experiment byl zaměřen na ošetření lignocelulózového substrátu v hermetické komoře za pomoci výboje Gliding Arc pracujícího za atmosférického tlaku. Technologie Gliding Arc má oproti nízkotlakým technologiím nízké provozní a pořizovací náklady. Vyznačuje se jednoduchou obsluhou a možností využití v kontinuálních procesech. Tato technologie není vhodná pro ošetřování sypkých materiálů, neboť by mohlo docházet k jejich víření a případnému odnášení ošetřovaného materiálu proudem vzduchu profukovaným skrze trysku. V rámci tohoto experimentu bylo ošetřováno smrkové dřevo. Na obrázku č. 18 je znázorněna vzdálenost uložení substrátu a plazmové trysky vně komory.



Obrázek č. 18: Uložení substrátu a plazmové trysky vně komory

4.2.1 Příprava vzorků smrkového dřeva

Vzorky byly připraveny z radiálních řezů smrkového dřeva (viz obrázek č. 19) zakoupeného od firmy Spálenský se sídlem v Kamíku nad Vltavou. Jednotlivé vzorky byly upraveny na jednotnou velikost 40 mm na šířku, 50 mm na délku a výšku vzorků 4 mm. Po upravení vzorků bylo nutné vzorky vysušit při požadované teplotě na požadovanou vlhkost. K tomuto účelu byla využita sušička Memmert UM 400, ve které při teplotě 103 °C probíhalo vysoušení vzorků na požadovanou vlhkost 3 %. Vlhkost se měřila vlhkoměrem HMB-WS13 (viz obrázek č. 20). Upravené vzorky bylo nutné po vychladnutí a změření uzavřít do vzduchotěsného obalu, aby nedocházelo k jejich postupné degradaci vzdušnou vlhkostí.



Obrázek č. 19: Druhy řezu dřevin. P- Příčný řez, R- Radiální řez, T- Tangenciální řez [28]



Obrázek č. 20: Měřič vlhkosti dřeva Merlin HMB-WS13

Ošetřovaný sterilní, vysušený vzorek smrkového dřeva v radiálním řezu byl uložen na zvedacím zařízení v předem určené vzdálenosti povrchu vzorku od plazmové trysky. HMDSO bylo umístěno do nádoby s teplotním čidlem termostatu měřícího aktuální teplotu kapaliny. Společně s čidlem se v nádobce nachází topná spirála z kanthalového drátu. Za pomoci termostatu se nastavila na požadovaná teplota prekurzoru. Množství odpařované kapaliny je regulováno plochou užití nádoby a teplotou HMDSO. Po této přípravě dojde k nastavení časovače, zapnutí měřícího přístroje a následnému ošetření atmosférickým výbojem Gliding Arc.

4.2.2 Optimalizace procesních parametrů

Pro optimalizaci procesních parametrů byla provedena sada vybraných měření. Tato měření spočívala v určení základních mezních parametrů pro konečné ošetření vzorků. Hlavním úkolem bylo určení kritických parametrů a veličin, které by se měly měnit.

V rámci měření zůstávali některé hodnoty konstantní. Teplota HMDSO u všech měřených vzorků byla 55 °C, vzdálenost trysky od povrchu vzorku 8 cm, průtok vzduchu tryskou byl nastaven na 30 SCFH. Škrťací ventil byl plně otevřen. Hodnoty zjednodušené optimalizační sady měření jsou zapsány v tabulce č. 4.

Číslo vzorku	Čas [s^{-1}]	Odpar HMDSO [$mol \cdot s^{-1}$]	Vlastnosti ošetřeného povrchu
1	120	0,07	hydrofilní
2	120	0,15	hydrofilní
3	120	0,12	hydrofilní
4	150	0,07	hydrofilní
5	150	0,15	vrstva na středu vzorku
6	150	0,12	zlepšení hodnoty kontaktního úhlu
7	180	0,07	hydrofilní
8	180	0,15	vrstva na středu vzorku
9	180	0,12	hydrofobní
10	210	0,07	hydrofilní
11	210	0,15	vznik viditelné vrstvy
12	210	0,12	vznik viditelné vrstvy

Tabulka č. 4: Hodnoty zjednodušené optimalizačních sady vzorků

Z pohledu do tabulky je zřejmé, že při nejmenším odparu HMDSO v prostoru hermetického boxu nedochází k dostatečné reakci se vzorkem. A to ani po 210 sekundách, kdy u dalších dvou vzorků dochází k tvorbě již viditelných vrstev. Nejlepší charakter povrchu vykazoval vzorek č. 9. Ošetřovaná strana vzorku je vysoce hydrofobní. Na povrchu tohoto vzorku není okem patrný vznik viditelné vrstvy. Z tohoto důvodu jsou všechny analýzy v této práci zaměřeny na porovnání nemodifikovaných vzorků s vzorky modifikovanými dle parametrů vzorku č. 9, který ze sady měření vykazoval nejlepší vlastnosti. Celou sadu modifikovaných vzorků připravených pro uskladnění můžeme vidět na obrázku č. 21.



Obrázek č. 21: Ukázka ošetřených vzorků

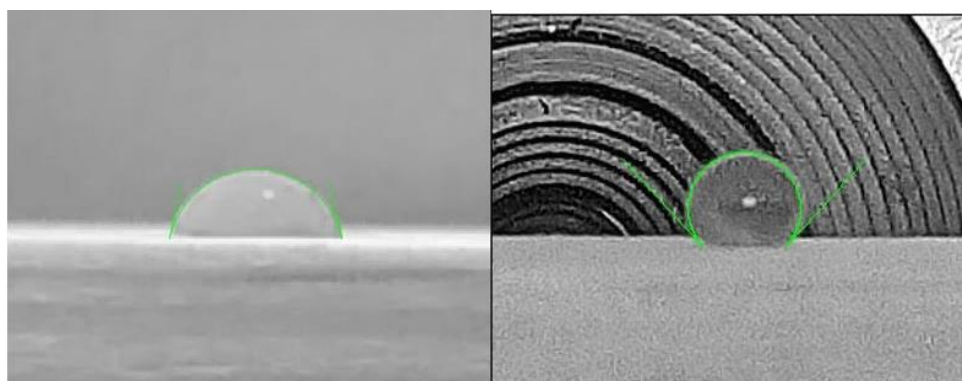
4.2.3 Měření smáčivosti smrkového dřeva

Smáčivost vzorků se měřila pomocí kapkové metody. Pro měření byly vybrány vzorky na základě výsledků optimalizační sady vzorků. Měření probíhalo bezprostředně po modifikaci cejchovanou pipetou.

Za pomoci kapkové metody se provedlo měření smáčivosti nemodifikovaných i modifikovaných vzorků smrkového dřeva. Jako ideální modifikovaný vzorek byl vybrán vzorek č. 9, který vykazoval v rámci optimalizační sady nejlepší parametry. Výsledky měření kontaktních úhlů jsou patrné z tabulky č. 5. Průměrná hodnota kontaktního úhlu neošetřených vzorků je $63,3^\circ$. Odchylka má hodnotu $\pm 5,0^\circ$. Smáčivost u měřených vzorků modifikovaného substrátu dosahovala přibližně dvojnásobných hodnot oproti vzorkům neošetřeným. Průměrná hodnota kontaktního úhlu modifikovaných vzorků je $136,6^\circ$. Odchylka má hodnotu $\pm 7,8^\circ$. Všechny hodnoty kontaktních úhlů se měřily 1 s po usazení kapky na povrch substrátu.

Číslo vzorku	Kontaktní úhel nemodifikovaný vzorek [°]	Kontaktní úhel modifikovaný vzorek [°]
1	73,1	137,5
2	68,0	125,9
3	66,4	132,3
4	65,6	129,2
5	57,4	124,3
6	64,6	142,1
7	63,6	146,9
8	57,7	143,5
9	58,8	138,5
10	57,5	145,4
Průměr měření	63,3 ± 5,0	136,6 ± 7,8

Tabulka č. 5: Měření kontaktního úhlu kapkovou metodou u modifikovaných a nemodifikovaných vzorků



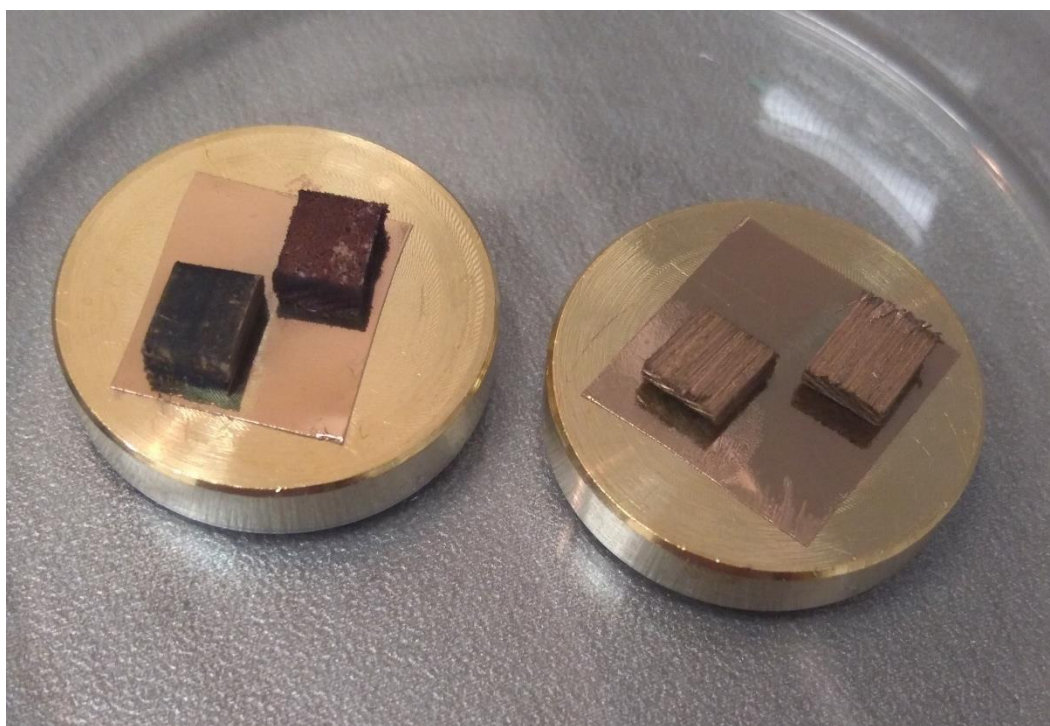
Obrázek č. 22: Fotografie 1 sekundu po aplikaci: vlevo nemodifikovaný hydrofilní povrch, vpravo modifikovaný hydrofobní povrch

Z obrázku č. 22 je na první pohled zřejmé, že u modifikovaného vzorku došlo k rapidnímu zvětšení kontaktního úhlu. Kapka na povrchu vzorku neulpívala a nevsakovala se.

4.2.4 SEM analýza morfologie povrchu

Za účelem zjištění případných morfologických změn na povrchu modifikovaného a nemodifikovaného materiálu byla provedena SEM analýza povrchů.

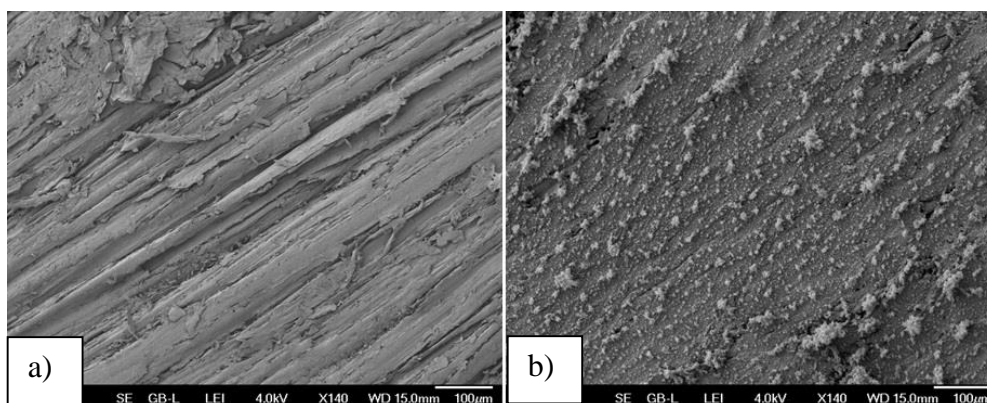
Vzorky použité pro SEM analýzu se vybíraly náhodně z vzorků připraveného vysušeného smrkového dřeva o vlhkosti 3 % a to jak ošetřeného za optimalizovaných parametrů, tak neošetřeného. Následně byly upraveny na rozměry $4 \times 5 \times 2$ mm. Příprava vzorků pro SEM analýzu byla provedena v Laboratoři elektronové mikroskopie Biologického centra Akademie věd České republiky dle potřeb snímkaných vzorků (viz obrázek č. 23).



Obrázek č. 23: Pozlacené vzorky na hliníkových terčících připravené pro SEM analýzu: vlevo modifikované vzorky s HMDSO, vpravo nemodifikované vzorky.

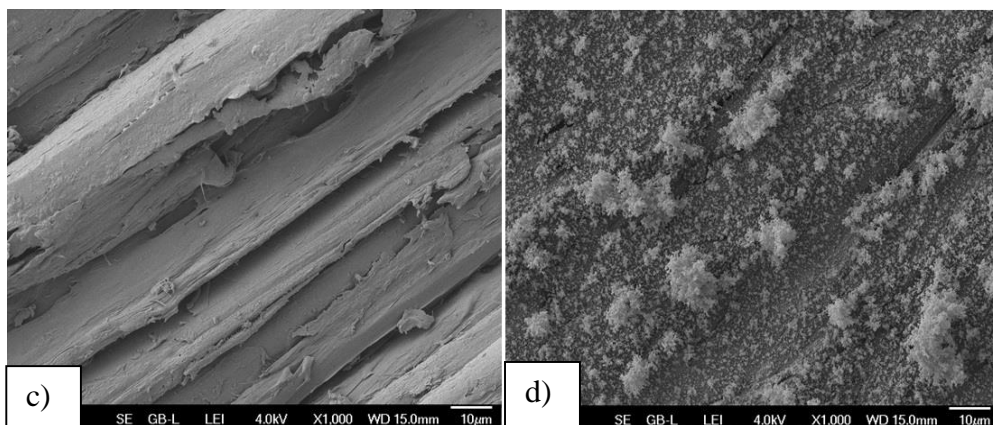
4.2.4.1 Výsledky SEM analýzy morfologie povrchu

Neošetřené porovnávací vzorky vykazují na povrchu substrátu velký počet trhlin (obrázek 24a). Na povrchu modifikovaného substrátu patrně dochází k depozici siloxanových skupin. Předpoklad vzniku siloxanových skupin vychází z užitého prekurzoru HMDSO. Tyto skupiny na povrchu tvoří trojrozměrné útvary ve formě povlaku a z něho vycházejících trojrozměrných struktur (obrázek 24b, 25d).



Obrázek č. 24: SEM snímky při 140 násobném zvětšení povrchu smrkového substrátu nemodifikované (a) a modifikované (b)

Při zkoumání tisícinásobně zvětšeného povrchu je patrné, že došlo k poměrně homogenní depozici siloxanových částic (obrázek č. 25d). Tyto částice zjevně vyplňují většinu trhlin, které jsou na neošetřeném (obrázek č. 25c) povrchu zcela běžné.



Obrázek č. 25: SEM snímky při 1000 násobném zvětšení povrchu smrkového substrátu nemodifikované (c) a modifikované (d)

Charakter vzniklých struktur napovídá, že vzniklý povrch by mohl mít malou mechanickou odolnost.

5 Diskuze dosažených výsledků

Praktická část této diplomové práce je zaměřena na výrobu hermetického boxu pro úpravu biologických materiálů za pomoci plazmového výboje GA společně s parami HMDSO. Byla provedena sada pilotních měření. V rámci tohoto měření se provedla optimalizace procesních parametrů, pro modifikaci povrchu smrkového dřeva za účelem zvýšení jeho hydrofobity.

V průběhu pilotních testů bylo zjištěno, že vzorky vystavené modifikaci při množství par $0,15 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$ odpařovaného HMDSO jeví značnou nehomogenitu ošetřovaného povrchu. U vzorku č. 5 vznikala již po 150 s ošetření nežádoucí, okem viditelná vrstva na středu vzorku. Vznik vrstvy byl nejspíš způsoben velkou koncentrací par v hermetickém boxu. Naopak vzorky modifikované při množství $0,07 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$ HMDSO prokazatelně nejevily žádné známky ošetření. To mohlo být zapříčiněno odčerpáním par z hermetického boxu. Nejvyšší hydrofobitu vykazoval vzorek č. 9. Tento vzorek nevykazoval vznik okem viditelných vrstev nebo prostorových struktur, jako tomu bylo například u matného povrchu vzorku č. 5. Hydrofobní vlastnosti tohoto vzorku byly uspokojivé (viz tabulka č. 5). Hydrofobní vlastnosti vzorku č. 9 lze přikládat vzniku hydrofobní siloxanové vrstvy, kterou lze pozorovat na obrázku 24d a 25a. Z obrázků je zřejmé, že došlo k zaplnění většiny pórů na povrchu ošetřovaného vzorku a vzniku homogenní vrstvy pokrývající povrch ošetřeného vzorku.

Zlepšení kvality ošetření substrátů by mohlo být docíleno za pomoci sofistikovaného výparníku s možností přivádět páry HMDSO do těsné blízkosti vzorku. Tím by bylo docíleno dokonalejší řízení množství přivedených par mezi povrch vzorku a plazmový výboj.

Měření smáčivosti jednotlivých vzorků mohlo být ovlivněno díky skutečnosti, že povrch dřeva je anizotropní a tracheidy nejsou vždy stejně tvarované. Měření smáčivosti prokázalo, že došlo k velmi výraznému nárůstu kontaktního úhlu. Při přípravě experimentu je vhodné vytvořit dostatečnou zásobu stejného druhu substrátu. Dřevo jakožto lignocelulózový substrát je velice nehomogenní. Růst dřeva ovlivňuje mnoho faktorů, jako např.: geografické umístění, stáří a v neposlední řadě druh dřeviny. Jako vhodný substrát lze označit dřevo, které je rovnoměrně rostlé

a nevykazuje okem viditelné anomálie. To může mít za následek případné snížení chyby v měření kvůli nehomogenitě jednotlivých vzorků.

Provedení SEM analýzy povrchu potvrdilo předpoklad vzniku siloxanových skupin při modifikaci v atmosféře obsahující HMDSO jakožto prekurzoru. Charakter povrchu a na něm vzniklých útvarů naznačuje nízkou mechanickou odolnost takto vniklých vrstev.

Weiming Chen a kol. ve své publikaci [41] pojednává o rychlé tvorbě hydrofobních povlaků na dřevěném povrchu pomocí nízkotlaké aparatury využívající plazmový výboj typu DBD v atmosféře obsahující páry HMDSO. I přes odlišný typ výboje využívá HMDSO jako prekurzor. Také je zde ošetřován lignocelulózový substrát v podobě topolového dřeva. Pro dosažení nejvyšší hydrofobnosti povrchu ošetřovaného materiálu ve své studii stanovil optimální parametry ošetření. Na povrchu modifikovaného topolového dřeva došlo k vytvoření hydrofobního povlaku na bázi siloxanových skupin. Chen uvádí, že na takto ošetřeném substrátu lze sledovat na povrchovém povlaku rostoucí shluky rozměrných siloxanových struktur stejně tak, jak k tomu docházelo při ošetření vzorků v této práci. Vznik tohoto povlaku má za následek zvýšení hydrofobních vlastností povrchu materiálu. Změna povrchových vlastností je nejvíce patrná díky zvýšení hodnoty kontaktního úhlu. Chen uvádí hodnotu kontaktního úhlu u neošetřeného topolového dřeva $81 \pm 9^\circ$ a u dřeva modifikovaného uvádí $127 \pm 12^\circ$. Naproti tomu v této práci byla stanovena průměrná hodnota kontaktního úhlu u neošetřeného smrkového dřeva $63,3 \pm 5,0^\circ$ a u ošetřených vzorků $136,6 \pm 7,8^\circ$. Je tedy patrné, že nárůst kontaktního úhlu byl nejen větší, ale také měl mnohem menší odchylku měření.

Linkun Xie a kol. uvádí v publikaci [42] o výzkumu zabývajícím se tvorbou superhydrofobních povrchů za pomoci podtlakové mikrovlnné plazmové aparatury s atmosférou obsahující kyslík a Pentafluorethan. V těchto podmínkách dochází k ošetření dubového dřeva. Na rozdíl od předchozí studie zde nedochází k depozici siloxanových skupin na povrch ošetřovaného substrátu, nýbrž k depozici tenké Pentafluorethanové vrstvy. Hodnoty modifikovaných vzorků v této publikaci nabývají mnohem větších hodnot než vzorky modifikované s pomocí HMDSO. Díky kontaktnímu úhlu většímu než 150° se tyto vzorky řadí mezi superhydrofobní.

Pro ošetření substrátu se jeví využití nízkotlakého DBD nebo nízkotlaké mikrovlnné plazmové aparatury jako optimální z hlediska homogenity ošetření a to kvůli rozložení plazmatu v okolí vzorku. Zatímco u GA je plazma vytvářeno pouze

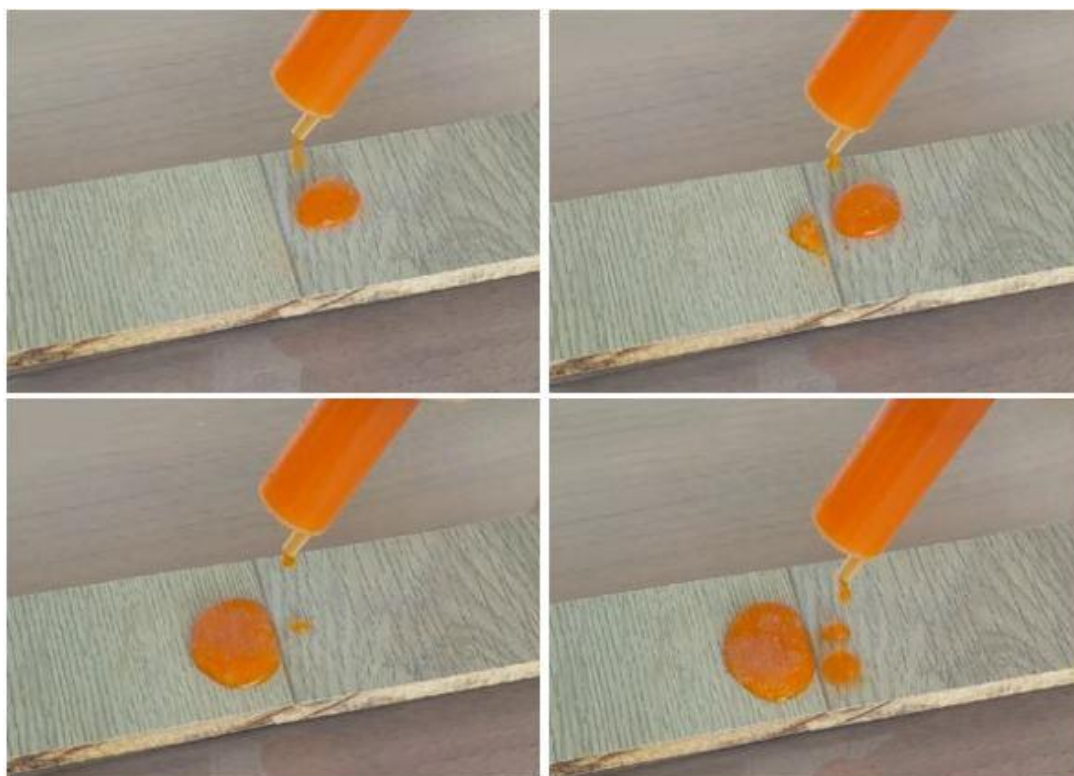
pod plazmovou tryskou, u předešlých dvou typů vyplňuje okolní prostor okolo vzorku v plném rozsahu.

V porovnání s atmosférickým systémem GA využitým v této práci, jsou obě dvě technická řešení ze zmíněných publikací několikanásobně finančně náročnější na zakoupení i provoz samotných aparatur. To je způsobeno jejich konstrukčním řešením a činností za sníženého okolního tlaku, které vyžaduje využití sofistikovaných zařízení pro práci s plyny, jako jsou vývěvy, regulační prvky a jiné. Tyto technické přednosti umožňují mnohem dokonalejší regulaci a řízení podmínek v okolí ošetřovaného substrátu. Aparatura navrhnutá a sestavená v rámci této práce nedisponuje takto přesným řízením. Hlavní předností plazmového výboje GA je možnost kombinace plazmové trysky s CNC stroji. Díky tomu je ošetření omezené pouze geometrií ošetřovaných ploch v závislosti na délce plazmového výboje a není natolik limitováno vlastní velikostí ošetřovaných objektů.

6 Aplikační potenciál provedených úprav

Technologie hydrofobizace za využití plazmatu společně s parami HMDSO má reálný potenciál jako náhrada nyní využívaných konvenčních metod hydrofobizace povrchů, které využívají nátěry a penetrační roztoky založené na bázi organických rozpouštědel. Struktury deponované na povrch substrátu naznačují svým charakterem, že se jedná o shluky siloxanových skupin. Při optimalizaci této modifikace s využitím v kontinuálním provozu by bylo možné uvažovat o využití těchto technologií v místech na, kterých by ošetřená plocha nebyla nadměrně namáhána. Příkladem aplikace této úpravy je hydrofobizace spojů plovoucí podlahy. Tato aplikace je zachycena na obrázku č. 26.

U plovoucích podlah dochází velice často k navlhání díky zatékání kapalin do jednotlivých spojů podlahy. To má za následek bobtnání materiálu a následné znehodnocení podlahové krytiny. Ošetření spojů, včetně dosedacích ploch zámků plovoucí podlahy, by mohlo zamezit pronikání tekutin do spojů. Tudiž by při správné montáži mohla mít tato úprava za následek prodloužení životnosti podlahové krytiny.



Obrázek č. 26: Zkouška hydrofobity modifikovaného spoje plovoucí podlahy

Závěr

V rámci praktické části této práce byl vytvořen návrh technického řešení pro úpravu biologických substrátů atmosférickým plazmovým výbojem GA. Návrh boxu podléhal předem stanoveným kritériím. Základní kritéria byla: velikost, průhlednost, vzduchotěsnost, snadný přístup do boxu pro záměnu vzorků, snadná montáž a demontáž plazmové trysky a v neposlední řadě bezpečnost obsluhy. Na základě toho došlo k vytvoření hermetického boxu pro plazmové úpravy biologických substrátů za pomoci atmosférického plazmového výboje GA a funkčního prekurzoru HMDSO. U boxu byla ověřena jeho funkčnost měřením vzduchotěsnosti a provedením sady testů.

Samotný experiment pracoval se vzorky lignocelulózového substrátu (smrkového dřeva), který byl v boxu ošetřen za pomoci plazmatu a par HMDSO. Hlavním účelem vytvoření sady zkušebních vzorků bylo nalezení optimálních procesních parametrů pro funkcionalizaci povrchu vzorků a z toho vyplývající hydrofobizace.

Vzorky ošetřené při odparu $0,07 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$ HMDSO, ani při navýšení doby úpravy nevykazovali hydrofobní charakter. Vzorky ošetřené po dobu 180 s při vzdálenosti 8 cm od trysky a odparu par $0,12 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$ HMDSO vykazovaly uspokojivé hydrofobní vlastnosti s nárůstem kontaktního úhlu na průměrnou hodnotu $136,6^\circ$. U vzorků modifikovaných déle než 180 s při vzdálenosti 8 cm a množstvím odpařovaných par $0,12 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$ HMDSO a více, docházelo k formování rozměrných trojrozměrných struktur na povrchu vzorku.

Vyhodnocení ošetřovaných vzorků za pomoci kapkové metody a SEM analýzy prokázalo, že na povrchu ošetřovaných vzorků dochází k depozici siloxanových skupin ve formě homogenního povlaku a z něho vystupujících trojrozměrných struktur.

Dále byly provedeny pilotní testy zaměřené na aplikační potenciál vykonaných úprav a jejich využití v praxi. V rámci těchto testů se ošetřily vzorky běžně prodávané plovoucí podlahy, přičemž ošetření spojů podlahové krytiny za pomoci této metody prokázalo hydrofobní vlastnosti těchto spojů. V praxi by bylo možné touto metodou zvýšit odolnost těchto spojů vůči vlivům vody a tím zamezit bobtnání a případné deformaci podlahových krytin.

Návrh pro další výzkum

- Vytvořit sofistikovaný výparník, který by přiváděl páry k ošetřovanému vzorku z vrchu okolo plazmové trysky do bezprostřední blízkosti ošetřovaného vzorku.
- Vytvořit sady měření založeného na substrátu dřeva z listnatých stromů. Z důvodu odlišného obsahu ligninu u jehličnatých a listnatých stromů.
- Ověřit odolnost vrstvy siloxanových částic na povrchu vzorku. Vrstvu vytvořenou na povrchu vzorků by bylo možné analyzovat z hlediska mechanické odolnosti této vrstvy. Případně navrhnout metodiku dlouhodobé zkoušky, která by podrobila vzorky dlouhodobému působení vlhkého a suchého prostředí.
- Navrhnout a zpracovat analýzu proudění plynů v komoře pro optimalizaci uložení výparníku.
- Navrhnout a zkonstruovat pohyblivý stůl pro ošetřování substrátů.
- Provézt komplexní sadu měření při ošetřování spojů plovoucích podlah.

Seznam použité literatury:

- [1] MATOVIČ, A. *Fyzikální a mechanické vlastnosti dřeva a materiálů na bázi dřeva*. Vyd.1. Brno: Vysoká škola zemědělská, 1993. 212 s. ISBN 80-7157-086-9.
- [2] Nanobala s.r.o. *Nano impregnace Waprotect*. [online]. [cit. 2018-04-20] Dostupné z: <http://www.nanoimpregnace.cz/nano-impregnace-na-drevo-1>
- [3] HF SERVIS s.r.o. IMPAGUARD 662 [online]. © 2018 [cit. 2018-04-19] Dostupné z: <https://www.impaguard.cz/nanoprodukty?categoryId=12775&id=635605&filter=its%255B10114%255D%255B0%255D%3DA&action=itemDetail&oid=5727368&nid=12664>
- [4] NANOTEAM s.r.o. *PMshield WOOD*. [online]. [cit 2018-4-10]. Dostupné z: http://www.nanoteam.org/vn/produkty_pov
- [5] Matišovits V., *Základy fyziky plazmatu Učební text pro magisterské studium*, Univerzita Komenského, Bratislava, 2006
- [6] Soboda E., et al. *Přehled středoškolské fyziky*. 2006. 517 s. ISBN 80-7196-307-0
- [7] YURI P. R., *Gas discharge physics*. Berlin: Springer, 1997. ISBN 9783642647604.
- [8] FRIDMAN, A., CZERNICHOWSKI A., J. CHAPELLE, JM. CORNIER, H. LESUEUR a J. STEVEFELT. *Le Journal de Physique Colloques*. 1994, **51**(C5), 1449.
- [9] FRIDMAN, A., S. NESTER, O. YARDIMCI, A. SAVELIEV a LA. KENNEDY. Gliding arc plasma instability. *Proceeding 13th International Symposium on Plasma Chemistry*. Beijing, 1997.
- [10] BARTOŠ, P. *Využití plazmových procesů v oblasti úpravy povrchu materiálů*. Praha, 2011. Habilitační práce. České vysoké učení v Praze.
- [11] BÍLEK, F. *Příprava bioaktivních povrchů pomocí fyzikálně - chemických metod a jejich aplikace*. Zlín, 2006. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [12] Desmet T., Billiet B., CORNELISSEN R., D. SCHAUBROECK, Etienne S., Peter D., Post-Plasma Grafting of AEMA as a Versatile Tool to Biofunctionalise Polyesters for Tissue Engineering. *Macromolecular Bioscience*. 2010-12-08, vol. **10**, issue 12, s. 1484-1494. DOI: 10.1002/mabi.201000147.
- [13] Goutev, N., Zhorro S. NICKOLOV, Georgi G. a Hiroatsu MATSUURA. Hydration of a short chain polyoxyethylene) (C1E2C1) studied by analysis of the O—H Raman band. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* [online]. **93**(17), 3167-3171 [cit. 2018-03-05]. DOI: 10.1039/a702629c. ISSN 09565000. Dostupné z: <http://rsc.li/2z4GX1N>
- [14] Vakuové a plazmochemické techniky povrchových úprav. [online]. [cit. 2018-05-03]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/vakuove-a-plazmochemicke-techniky-povrchovych-uprav.html>
- [15] CHAN, C.M., KO, T.M., Hiraoka, H. Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surface Science Reports*, 24(1-2): 3-54, 1996.

- [16] FRIEDRICH, J., G. KUEHN, R. MIX, A. FRITZ, A. SCHOENHALS. *Polymer surface modification with monofunctional groups of variable types and densities*. J. Adhes. Sci. Technol. 2003, vol. 17, No. 12
- [17] KOTLÍK, P. *Materiály* [online]. [cit. 2018-03-18]. Hydrofobizace stavebních materiálů. Dostupné také z: <http://www.imaterialy.cz/Materialy/Hydrofo_bizace-stavebnich-materialu.html>
- [18] JI, Young-Yeon, Yong-Cheol HONG, Suck-Hyun LEE, Sung-Dae KIM a Sang-Sik KIM. Formation of super-hydrophobic and water-repellency surface with hexamethyldisiloxane (HMDSO) coating on polyethyleneterephthalate fiber by atmospheric pressure plasma polymerization. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2008, 202(22-23), 5663-5667 [cit. 2018-03-14]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.06.151. ISSN 02578972. Dostupné z: <http://bit.ly/2zgrJWM>
- [19] BASTOS, Daniele C., Anastácia E.F. SANTOS, Marta D. DA FONSECA a Renata A. SIMÃO. Inducing surface hydrophobization on cornstarch film by SF6 and HMDSO plasma treatment. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2013, 91(2), 675-681 [cit. 2018-03-14]. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.08.031. ISSN 01448617. Dostupné z: <http://bit.ly/2h5EJUH>
- [20] ZANINI, S., C. RICCARDI, M. ORLANDI, P. ESENA, M. TON-TINI, M. MILANI a V. CASSIO. Surface properties of HMDSO plasma treated polyethylene terephthalate. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2005, 200(1-4), 953-957 [cit. 2018-03-24]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.01.093. ISSN 02578972. Dostupné z: <http://bit.ly/2zAT86k>
- [21] ZIARI, Z., I. NOUICER, S. SAHLI, S. REBIAI, A. BELLEL, Y. SEGUI a P. RAYNAUD. Chemical and electrical properties of HMDSO plasma coated polyimide. *Vacuum* [online]. 2013, 93, 31-36 [cit. 2018-03-22]. DOI: 10.1016/j.vacuum.2012.12.009. ISSN 0042207x. Dostupné z: <http://bit.ly/2lQp9RO>
- [22] BULLA, D.A.P a N.I. MORIMOTO. Deposition of thick TEOS PE-CVD silicon oxide layers for integrated optical waveguide applications. *Thin Solid Films* [online]. 1998, 334(1-2), 60-64 [cit. 2018-03-25]. DOI: 10.1016/S0040-6090(98)01117-1. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://bit.ly/2AbxYrF>
- [23] RÖSCH, Lutz, Peter JOHN a Rudolf REITMEIER. Silicon Compounds, Organic. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2000 [cit. 2018-03-25]. DOI: 10.1002/14356007.a24_021. ISBN 3527306730. Dostupné z: <http://bit.ly/2zATJVC>
- [24] ČERNÝ, P. *Plazmochemické úpravy za účelem funkcionizace materiálů* Liberec, 2018. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci
- [25] WERTHANOVÁ, Marie. *Atlas makrostruktury dřeva exotických dřevin*. Ústí nad Labem, 2010. Dostupné z: http://www.atlasdreva.hu.cz/makro_exoticke/uvod.html. Diplomová práce. Univerzita J. E. Purkyně.
- [26] BLAŽEJ, A., SUTÝ, L., KOŠÍK, M., KRKOŠKA, P., GOLIS, E., 1975. *Chémia dřeva*. Bratislava ALFA. Bratislava. 221 s.
- [27] Balabán K.: *Nauka o dřevě, 1. část, Anatomie dřeva*. Státní zemědělské nakladatelství, Praha, 1955. 220 s.
- [28] POŽGAI, A., CHOVANEC, D., KURJATKO, S., BABIAK, M., 1997: *Štruktúra a vlastnosti dreva*. Bratislava, Príroda, 485 pp.
- [29] DLUHOŠ, J. *Produkty z celulózy* [online] [cit. 2018-02-18] Dostupné z: <https://www.eko-plasty.cz/>

- [30] BĚHÁLEK, L. *Přehled základních termoplastů, reaktoplastů a termoplastických elastomerů: Vlastnosti a inženýrské aplikace plastů* [online]. Liberec, 2006 [cit. 2018-04-09]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vvuka/stud_materialv/vip/VIP%20PLASTY.pdf. Skripta. Technická univerzita v Liberci.
- [31] Titan-Multiplast s.r.o., *Plně polykarbonátové desky SAPHIR* [online] © 2018 [cit. 2018-04-5] Dostupné z: [https://www.titan-multiplast.cz/storage/titan_CatalogueModule-Download/57-file-File\[cs\]-polykarbonatove-desky-saphir.pdf](https://www.titan-multiplast.cz/storage/titan_CatalogueModule-Download/57-file-File[cs]-polykarbonatove-desky-saphir.pdf)
- [32] 3DFactories, *Profi3dmaker* [online]. 2017 [cit. 2018-03-27]. Dostupné z: <http://www.3dfactories.com/3d-printers/profi3dmaker/>
- [33] PK model s.r.o. *Technologie 3D tisku* [online]. © 2006 [cit. 2018-04-09] Dostupné z: <http://www.pkmodel.cz/3dtisk.html>
- [34] DUNCAN, B., R. MERA, D. LEATHERDALE, M. TAYLOR a R. MUSGROVE. *Techniques for characterising the wetting, coating and spreading of adhesives on surfaces*. Hampton Road, Teddington, Middlesex: Queen's Printer for Scotland, 2005.
- [35] AUSPERGER, A. *Technologie zpracování plastů* [online]. 16. Liberec: www.publi.cz, 2015 [cit. 2018-04-15]. ISBN 978-80-88058-77-9. Dostupné z: <https://etul.publi.cz/?book=183-technologie-zpracovani-plastu>
- [36] KUBÍNEK, R., K. ŠAFÁŘOVÁ a M. VŮJTEK. *Elektronová mikroskopie* [online]. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011 [cit. 2018-04-09]. ISBN 978-80-244-2739-3. Dostupné z: <http://bit.ly/2ziFP7J>
- [37] HULÍNSKÝ, V. a K- JUREK. *Zkoumání látek elektronovým paprskem*. Praha: SNTL Praha, 1982.
- [38] KALINA, T. a V. POKORNÝ. *Základy elektronové mikroskopie pro biology*. Praha: Univerzita Karlova, 1981.
- [39] VAN TENDELOO, G. *Procedures in electron microscopy*. Edited by A. W. Robards and A. J. Wilson, Wiley, Chichester 1993, 700 pp., looselaef, £ 275, ISBN 0-471-928-534. *Advanced Materials* [online]. 1994, 6(3), 253-254 [cit. 2018-04-08]. DOI: 10.1002/adma.19940060321. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://bit.ly/2yzenFw>
- [40] ECLIPSERA s.r.o., *Arduino* [online]. [cit. 2018-04-09]. Dostupné z: <https://arduino-shop.cz/arduino/1258-klon-arduino-uno-r3-atmega328p-ch340g-usb-typ-b-kabel-1459967190.html>
- [41] CHEN, W., X. ZHOU, X. ZHANG, J. BIAN, S. SHI, T. NGUYEN, M. CHEN a J. WAN. Fast enhancement on hydrophobicity of poplar wood surface using low-pressure dielectric barrier discharges (DBD) plasma. *Applied Surface Science*. 2017, (407), 412-417.
- [42] XIE, L., Z. TANG, L. JIANG, V. BREEDVELD, D. W. HESS Creation of superhydrophobic wood surfaces by plasma etching and thin-film deposition. *Surface & Coating Technology*. 2015, (281), 125-132

Seznam obrázků

Obrázek č. 1: Fáze výboje Gliding Arc	13
Obrázek č. 4: Schéma principu plazmové funkcionalizace	14
Obrázek č. 5: Mechanismus hydrofobizace povrchu lignocelulóзовého substrátu prostřednictvím plazmové funkcionalizace v atmosféře obsahující páry HMDSO.	15
Obrázek č. 4: Mikroskopická stavba jehličnatých	18
Obrázek č. 5: Strukturní vzorec celulózy	19
Obrázek č. 6: Opakující se základní jednotka polykarbonátu vytvořena z bisfenolu A	21
Obrázek č. 7: Příklady smáčivosti povrchů hydrofobní povrch $\alpha > 90^\circ$, pomezí smáčivosti $\alpha = 90^\circ$, hydrofilní povrch $\alpha < 90^\circ$	24
Obrázek č. 8: Schéma měření úhlu smáčení pomocí kapkové metody	25
Obrázek č. 9: JOEL JMS-7401F Skenovací elektronový mikroskop v Laboratoři elektronové mikroskopie Biologického centra Akademie věd České republiky	26
Obrázek č. 10: Působení primárního elektronového svazku na	28
Obrázek č. 11: Svařování dílců vnitřní kostry hermetického boxu	31
Obrázek č. 12: Držák plazmové trysky pro GA výboj	32
Obrázek č. 13: Spodní otvor odvětrávání komory s nainstalovaným regulačním ventilem a pružnou trubicí	33
Obrázek č. 14: Regulační ventil s uchycením a redukcí na potrubí odsávání	34
Obrázek č. 15: Přípravek pro uložení nádobky s HMDSO	34
Obrázek č. 16: Umístění a výhřev rezervoáru s HMDSO	35
Obrázek č. 17: Složený hermetický box na pracovišti	37
Obrázek č. 18: Uložení substrátu a plazmové trysky vně komory	38
Obrázek č. 19: Druhy řezu dřevin. P- Příčný řez, R- Radiální řez, T- Tangenciální řez	39
Obrázek č. 20: Měřič vlhkosti dřeva Merlin HMB-WS13	40
Obrázek č. 21: Ukázka ošetřených vzorků	42
Obrázek č. 22: Fotografie 1 sekundu po aplikaci: vlevo nemodifikovaný hydrofilní povrch, vpravo modifikovaný hydrofobní povrch	43

- Obrázek č. 23:** Pozlacené vzorky na hliníkových terčících připravené pro SEM analýzu: vlevo modifikované vzorky s HMDSO, vpravo nemodifikované vzorky 44
- Obrázek č. 24:** SEM snímky při 140 násobném zvětšení povrchu smrkového substrátu nemodifikované (a) a modifikované (b) 45
- Obrázek č. 25:** SEM snímky při 1000 násobném zvětšení povrchu smrkového substrátu nemodifikované (c) a modifikované (d) 45
- Obrázek č. 26:** Zkouška hydrofobity modifikovaného spoje plovoucí podlahy 49

Seznam tabulek

Tabulka č. 1: Hlavní stavební složky dřevin	16
Tabulka č. 2: Poměr hlavních složek smrkového dřeva	17
Tabulka č. 3: Porovnání vlastností PMMA a PC	31
Tabulka č. 4: Hodnoty optimalizačních sady vzorků	41
Tabulka č. 5: Měření kontaktního úhlu kapkovou metodou u modifikovaných a nemodifikovaných vzorků	43