



Sveučilište u Zagrebu / University of Zagreb
Tekstilno-tehnološki fakultet
Faculty of Textile Technology



Dan znanstveno - istraživačkog centra za tekstil, Tehnički muzej
Textile Science Research Centre Centre Day 2015, Technical Museum

Netermalna plazma – napredna tehnologija za modifikaciju svojstava tekstilnih materijala

Nonthermal Plasma – Advanced Technology for the Modification of Textile Material Properties

Doc. dr. sc. Sanja Ercegović Ražić

Sveučilište u Zagrebu
Tekstilno-tehnološki fakultet,
Zavod za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila
Prilaz baruna Filipovića 28a, HR-10000 Zagreb
tel./ +385 1 3712 522
fax./ + 385 1 3712 599
e-mail:/ sanja.ercegovic@tff.hr

Zagreb, 23. rujna 2015. g.

Plazma – četvrto stanje materije

- Plazma – definira se kao četvrto stanje materije zahvaljujući jedinstvenim svojstvima.
- Plazma se može definirati kao djelomično ili potpuno ionizirani plin sa jednakim brojem pozitivnih (iona) i negativnih (elektrona) nabijenih čestica.

Sijevanje munje



Sjeverna zora



Nebula u svemiru



Umjetna plazma



Zašto plazma tehnika?

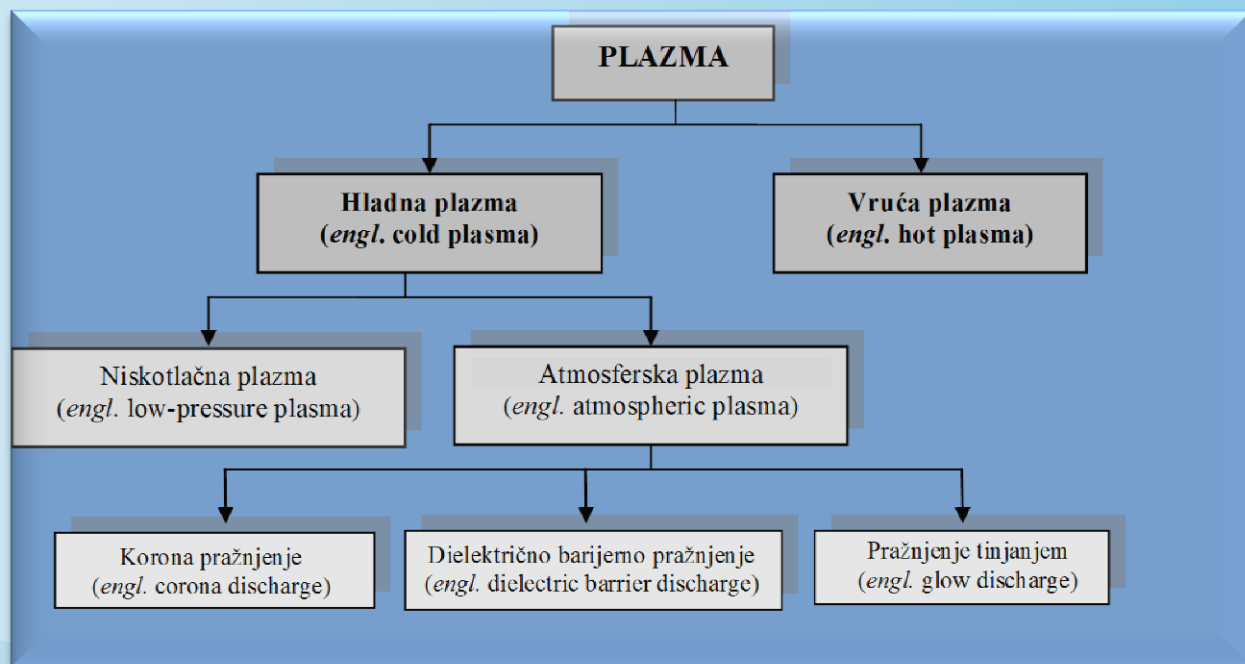
- Područje istraživanja primjene (RF ICP) plazme prvenstveno je usmjereno prema modifikaciji svojstava materijala sa svrhom postizanja funkcionalizacije tj. poboljšanja površinskih karakteristika (površinska energija i adhezija) bez promjene strukture materijala,
- Interakcija hladne plazme i površine materijala u svrhu modifikacije ciljanih svojstava je jedna od najinteresantnijih područja primjenjene fizike.
- Osnovne karakteristike hladne plazme - je velik broj radikala (neutroni, kao i ioni), ekscitiranih atoma i molekula, metastabila i fotona različitih valnih duljina koje intenzivno reagiraju s površinom,
- Obrade se provode pri sobnim temperaturama, bez uporabe kemijskih sredstava i proizvodnje otpadnih voda, te je prihvatljiva za sve vrste supstrata.



Značajke obrada niskotlačnom plazmom za ciljanu modifikaciju svojstava materijala

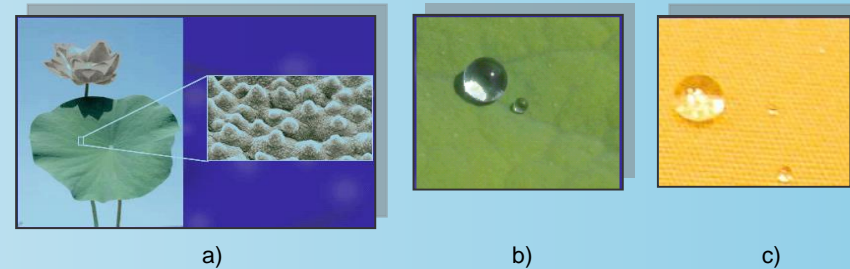
- primjenjiva je za raznovrsne supstrate - široke su mogućnosti izbora materijala
- obradom uz optimalne procesne parametre željena površinska svojstva obrađenog materijala postižu se bez značajnijih promjena njihovih osnovnih karakteristika,
- procesi se provode u suhim, zatvorenim i sigurnim sustavima,
- ekološki je vrlo podobna.

Temeljna klasifikacija plazma

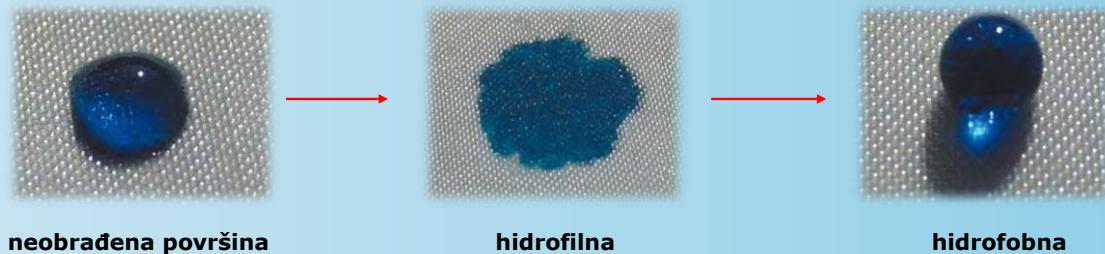


PRIMJENA PLAZME U TEKSTILNOJ INDUSTRIJI

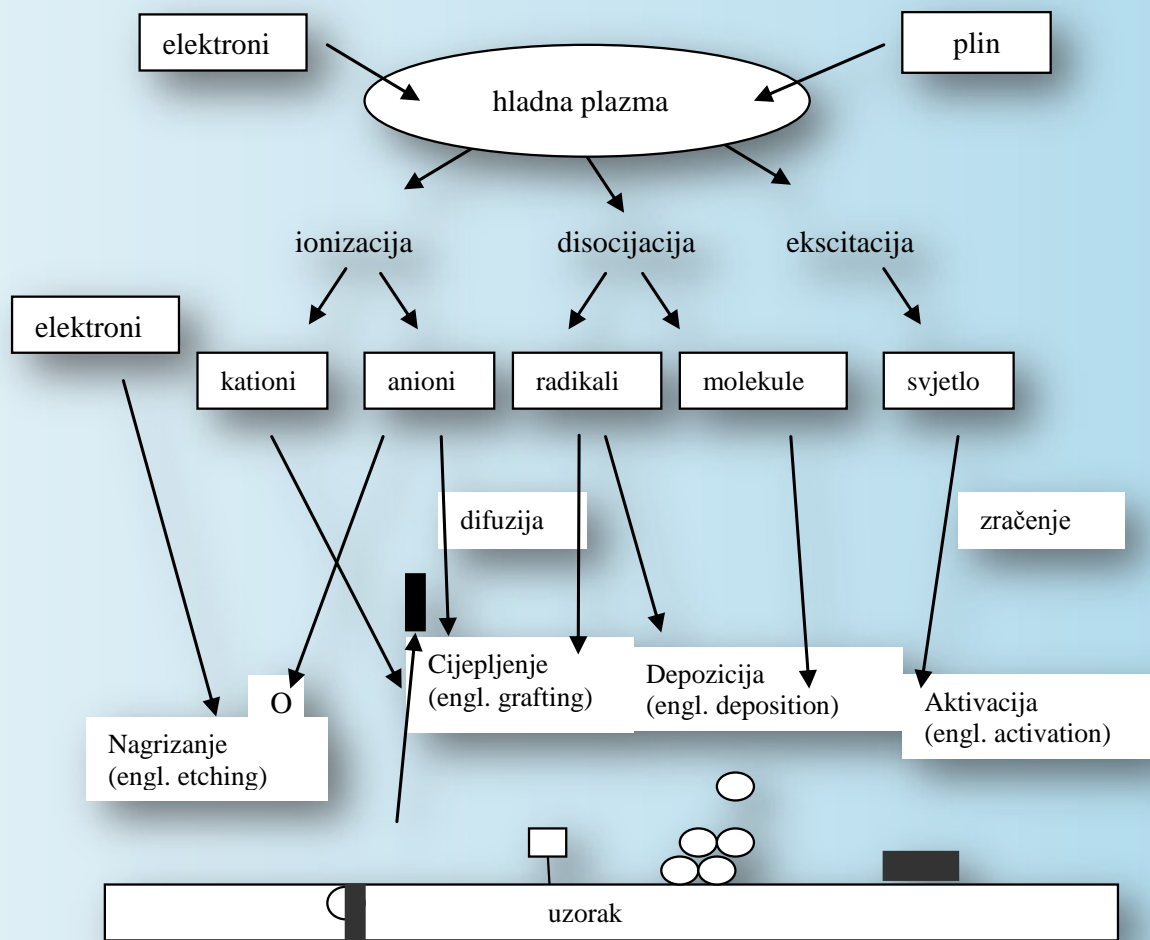
- ▶ povećanja hidrofилности i hidrofobnosti,
- ▶ povećanja uljeodbojnosti,
- ▶ procesi odškrobljavanja,
- ▶ smanjenja skupljanja usljed pustenja,
- ▶ povećanja sposobnosti bojadisanja i tiska,
- ▶ povećanja otpornosti na gorenje,
- ▶ poboljšanja antimikrobnih svojstva,
- ▶ adhezije,
- ▶ sterilizacije,
- ▶ efekt samočišćenja,
- ▶ poboljšavanje antistatičkih svojstava,
- ▶ stupnja refleksije,
- ▶ UV zaštitnih svojstava i dr.



a) Lotusov list i SEM snimka njegove nanostrukturirane površine, b) hidrofobna površina lotusovog lista i efekt samočišćenja, c) hidrofobna pamučna tkanina dorađena primjenom plazme



Reakcije i mehanizmi djelovanja plazme



Cleaning and etching of the surfaces

- Removing of organic layer from treated surface
- Breaking of covalent bonds in polymer chain

Surface activation and modification

- Reaction between chemical groups on the substrate surfaces and chemical particles in plasma → generating of new functional groups
 - wettability improving of textile materials

Plasma polymerization or deposition

- Deposition of nanolayers of different agents (fluorocarbons, hydrocarbons, organosilicones,...) on the different material surfaces.
- Use of monomer gases or vapour is needed, which contains C, S, Si atoms in working gas.

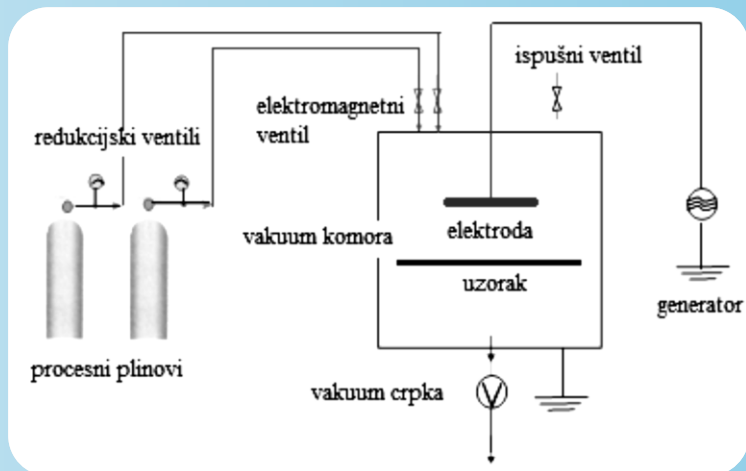
Niskotlačni plazma uređaj, tip Nano LF-40kHz, tt. Diener Company



Parametri plazma procesa:

- plin: **kisik i argon i dr.**
- frekvencija, **f : 40 kHz**
- protok plina, **q : 0- 400 cm³/min**
- vrijeme obrade, **t : podesivo**
- tlak, **p : 0,1 do 10 mbar**
- snaga: **0 - 300W**

Shematski prikaz niskotlačnog plazma sustava

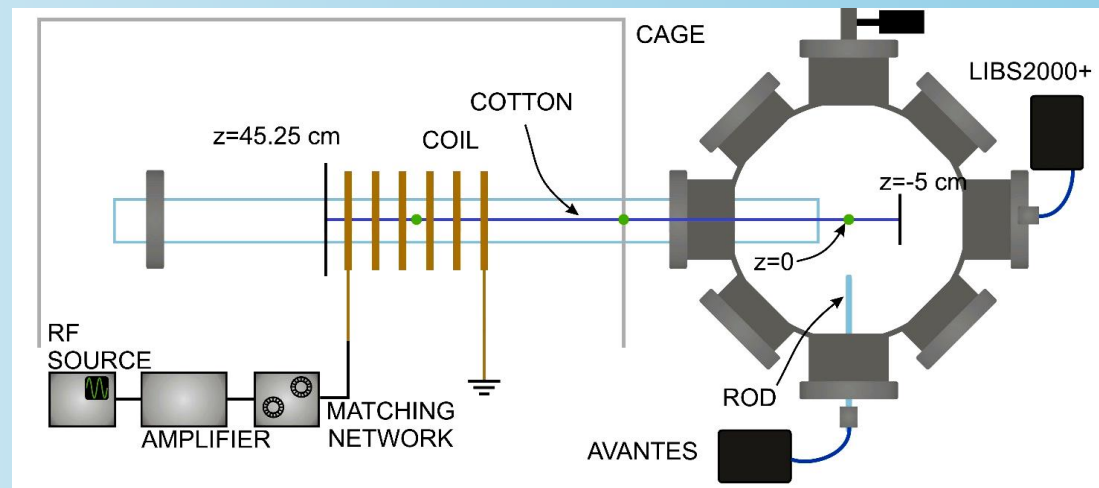
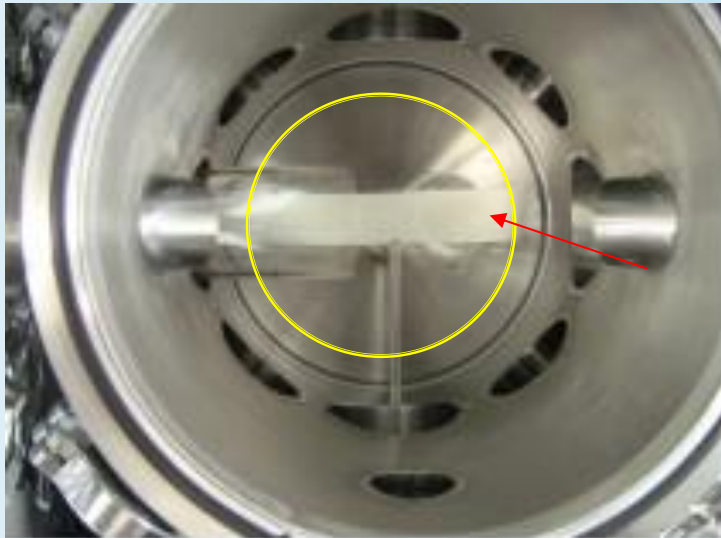


Primjena plazme u obradi materijala

- **Aktivacija površine**
 - funkcionalizacija površine
- **PE-CVD postupak**
 - za nanošenje i kemijsko vezanje organskih kiselina i metalnih spojeva
- **Postupak direktne depozicije** ➔ **novi postupak**
 - u svrhu nanošenja metalnih spojeva u plazmi uz argon kao nosivi plin
- **Fiksiranje sredstva Ar plazmom**
 - za poboljšanje vezanja metalnih spojeva

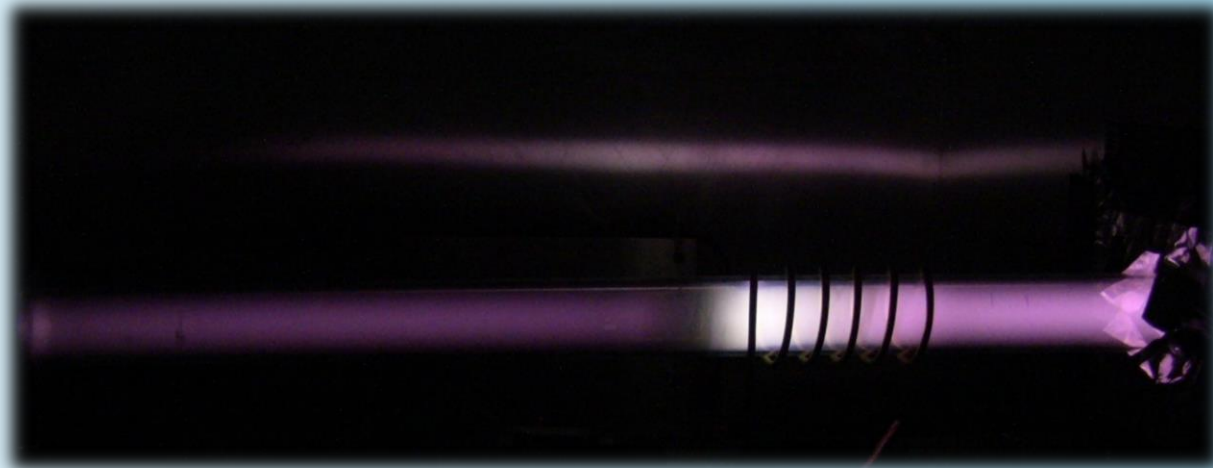
Radio-Frequency Inductively Coupled Plasma (RF ICP)

- Tehnika koja koristi visoko-frekventnu izmjeničnu struju koja prolazi kroz elektrodu, stvarajući magnetsko polje, koje stvara izmjenično električno polje. Električno polje akcelerira elektrone koji potom ionizuju plin.
- Netermalna (hladna) neravnotežna plazma velike gustoće elektrona ali bez visokih temperatura stvorenih neutrona i iona.



Eksperimentalni postav RF ICP plazme instalirane na
Institutu za fiziku, Zagreb

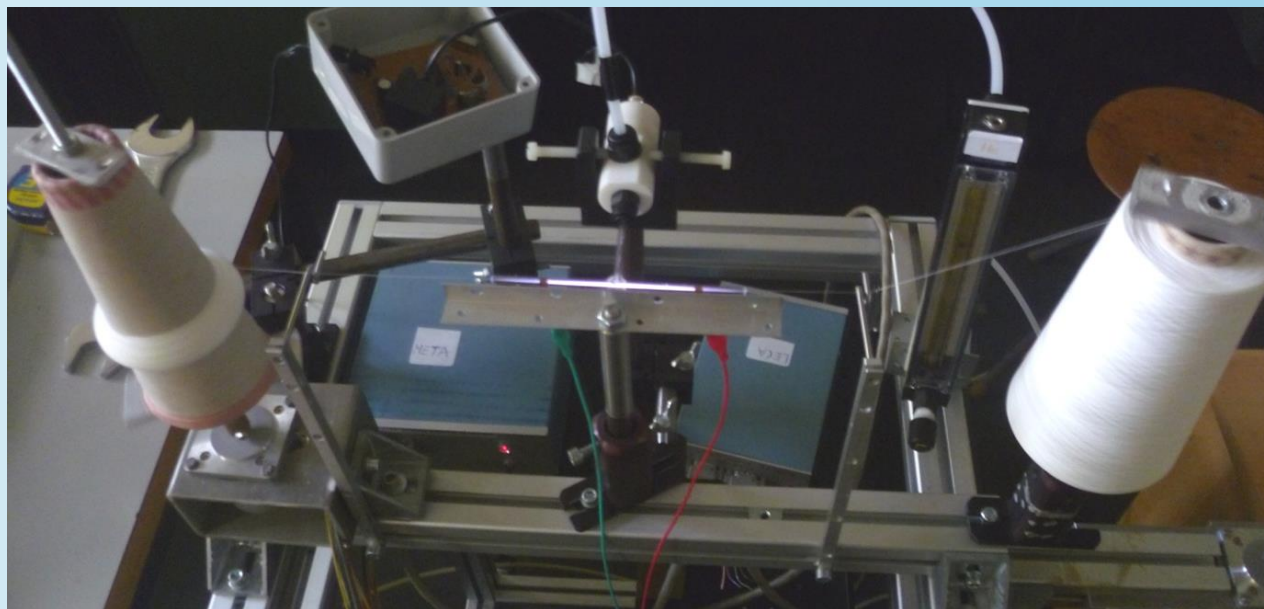
- ▶ Nisko-tlačna induktivno spregnuta plazma je stvorena unutar borosilikatne staklene cijevi definiranih dimenzija.



Kisikova plazma stvorena u cijevi

- ▶ Glavna prednost ICP plazme – elektroda nije u kontaktu s plazmom, ne dolazi do kontaminacije
- ▶ Generator frekvencije 13.56 MHz maksimalne izlazne snage - 300 W.
- ▶ Tlak plina u rasponu od 30 - 50 Pa sa baznim tlakom od 0.1 Pa.
- ▶ Komercijalno dostupni plinovi – ovdje O₂ 98% and Ar 2% smjesa.

Atmosferska argonova plazma



**Eksperimentalni postav atmosferske argonove plazme
za kontinuiranu obradu pređa**

Modifikacija svojstava plazmom i srebrovim spojevima - primijenjeni postupci i sredstva

A) Predobrada kisikovom i argonovom plazmom

B) PE-CVD postupak

Sredstva:

- Akrilna kiselina
- Srebrov nitrat, 0.1 M otopina AgNO_3

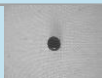




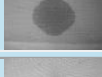
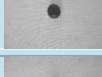
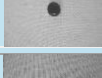

C) POSTUPAK DIREKTNE DEPOZICIJE

Sredstva:

- Komercijalno sredstvo *Silpure®FBR-5* na bazi AgCl ,
- Srebrov nitrat, 0.1 M otopina AgNO_3

Rezultati

Utjecaj obrade plazmom na hidrofilnost – usporedba rezultata

Uzorak - obrada	PAMUK I s	
Neobrađeni uzorak	> 3600	
O ₂ plazma, 300W, 5 min	10	
O ₂ plazma, 300W, 10 min	8,2	
O ₂ plazma, 600W, 1 min	1851	
O ₂ plazma, 600W, 5 min	5	
O ₂ plazma, 600W, 10 min	3	
Ar plazma, 600W, 1 min	> 3600	
Ar plazma, 600W, 30 min	> 3600	
Ar plazma, 900W, 30 min	3537	

Test kapi – vrijeme upijanja [s]

Obrada sirove pamučne tkanine	t ₀ [s]	Oblik ostatka
CO neobr.	> 3600	Drop
V 1 (5s, 30Pa)	0.97	Spherical
V 2 (10s, 30Pa)	0.75	Spherical
V 3 (20s, 30Pa)	0.60	Spherical
V 4 (100s, 30Pa)	0.30	Spherical

Vrijeme upijanja veće od 1 sata, uzeto je kao granična vrijednost; kap vode zadržava kuglast oblik - ne kvasi površinu, a uzorak se smatra hidrofobnim.

Reference: **S. Ercegović Ražić, R. Čunko, V. Bukošek & T. Rolich: *Hydrophilicity Improvement of Cellulose Based Materials by Plasma*, 41th International Symposium on Novelities in Textiles/ Faculty of Natural Sciences and Engineering, University of Ljubljana, 2010., 344-350, ISBN 978-961-6045-80-3.**

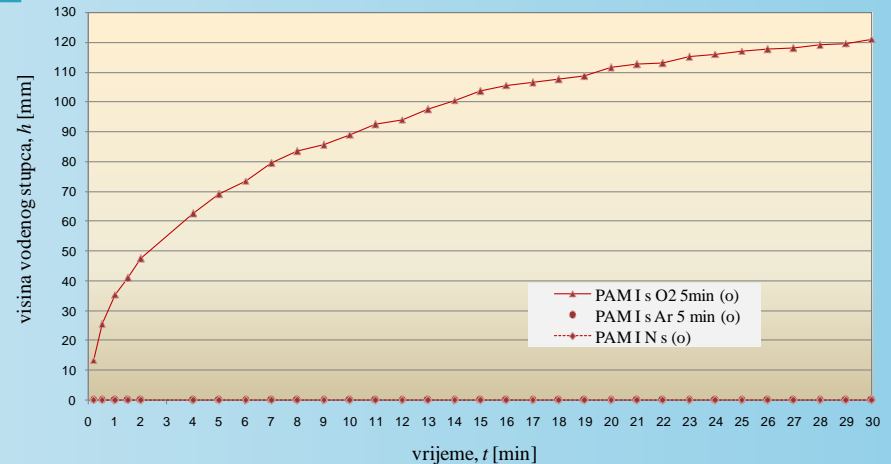
Reference: **S. Ercegović Ražić, R. Čunko, L. Bautista, J. Mota & L. Crespo: *Ageing Effect on Wettability Properties of Low-Pressure Plasma-Treated Cellulosic Fabrics*, 5th International Textile, Clothing & Design Conference / Faculty of Textile Technology, University of Zagreb, 2010., 570-575, ISSN 1847-7275.**

Vertikalni test

Visina fronte [mm] vodenog stupca na uzorcima sirove pamučne tkanine nakon određenog vremena

Uzorak - obrada	Vrijeme, t [s]				
	10	60	120	300	1800
PAM I s (o)	0	0	0	0	0
PAM I s O ₂ 5 min (o)	13,5	35,5	47,5	69	121
PAM I s Ar 5 min (o)	0	0	0	0	0

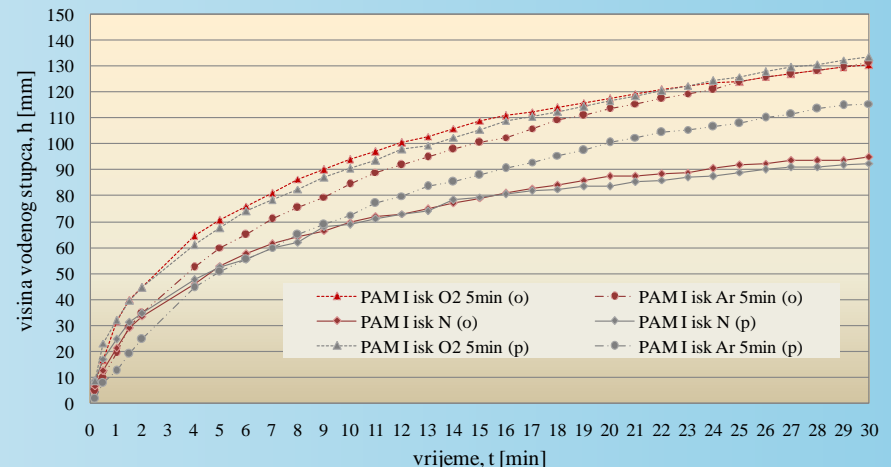
Brzina nadiranja vodenog stupca u sirovoj pamučnoj tkanini prije i nakon obrade plazmom



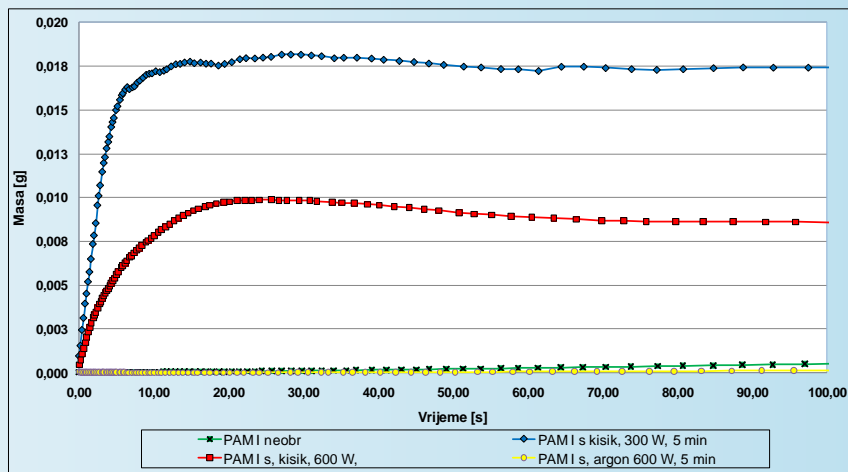
Visina fronte [mm] vodenog stupca na uzorcima iskuhane pamučne tkanine

Uzorak - obrada	Vrijeme, t [s]				
	10	60	120	300	1800
PAM I isk (o)	6,5	21	33,5	53	95
PAM I isk (p)	8,5	25	34,5	52,5	93
PAM I O ₂ 5 min (o)	8	32	44,5	70,5	131
PAM I O ₂ 5 min (p)	8,5	32	44,5	67,5	134
PAM I Ar 5 min (o)	4,5	20	34,5	60	132
PAM I Ar 5 min (p)	1,5	13	24,5	50,5	116

Brzina nadiranja vodenog stupca u iskuhanoj pamučnoj tkanini prije i nakon obrade plazmom



Kontaktni kut (kvašenja)

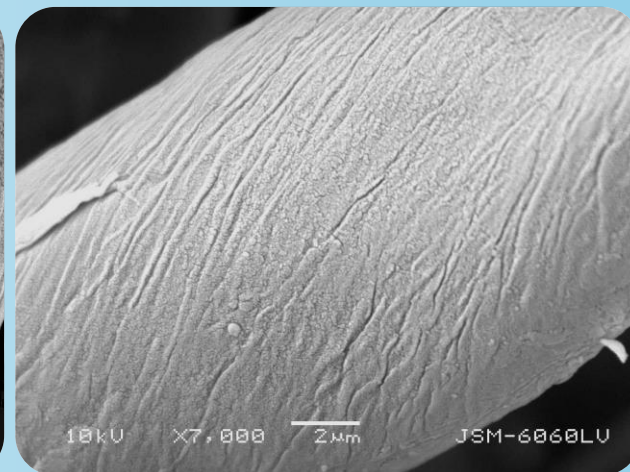
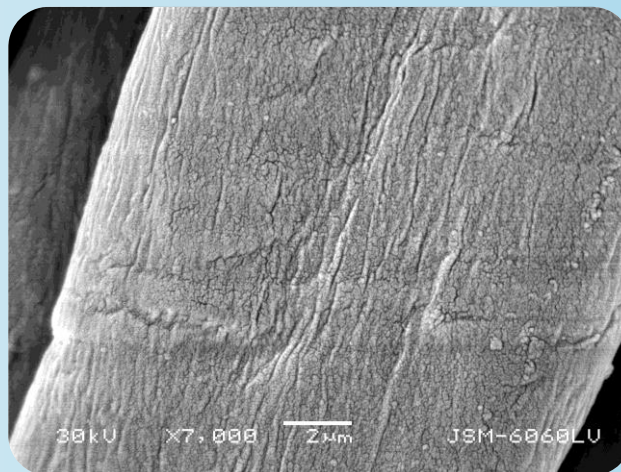
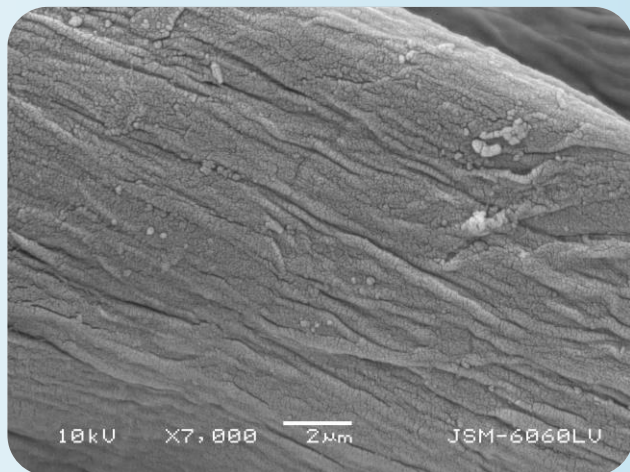


Grafički prikaz dijagrama masa /vrijeme sirovog pamučnog uzorka prije i nakon obrada kisikovom i argonovom plazmom

Vrijednosti kontaktnog kuta izmjenog na uzorcima sirovih pamučnih tkanina

Uzorak - obrada	Kontaktni kut, θ [°]
Neobrađeni uzorak	$\bar{x} = 89,08^\circ$ $\sigma = 0,394^\circ$ $V = 0,44\%$
O ₂ plazma, 300W, 5 min	/
O ₂ plazma, 600W, 1 min	$\bar{x} = 87,46^\circ$ $\sigma = 0,355^\circ$ $V = 0,41\%$
O ₂ plazma, 600W, 5 min	/
Ar plazma, 600W, 1 min	$\bar{x} = 89,83^\circ$ $\sigma = 0,116^\circ$ $V = 0,13\%$
Ar plazma, 600W, 30 min	$\bar{x} = 89,49^\circ$ $\sigma = 0,338^\circ$ $V = 0,38\%$
Ar plazma, 900W, 10 min	$\bar{x} = 89,20^\circ$ $\sigma = 0,095^\circ$ $V = 0,11\%$
Ar plazma, 900W, 30 min	$\bar{x} = 88,73^\circ$ $\sigma = 0,205^\circ$ $V = 0,23\%$

Analiza mikromorfoloških karakteristika površine pamučnih vlakana - SEM mikroskopijom



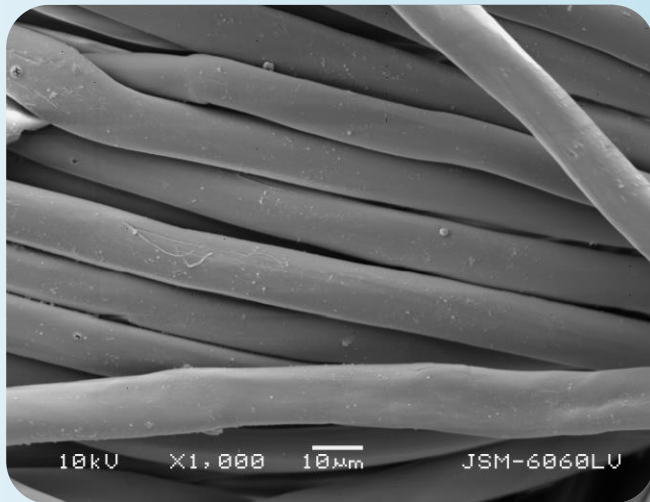
**a - neobrađeno vlakno;
povećanje 7000x**

**b - vlakno obrađeno
kisikovom plazmom;
povećanje 7000x**

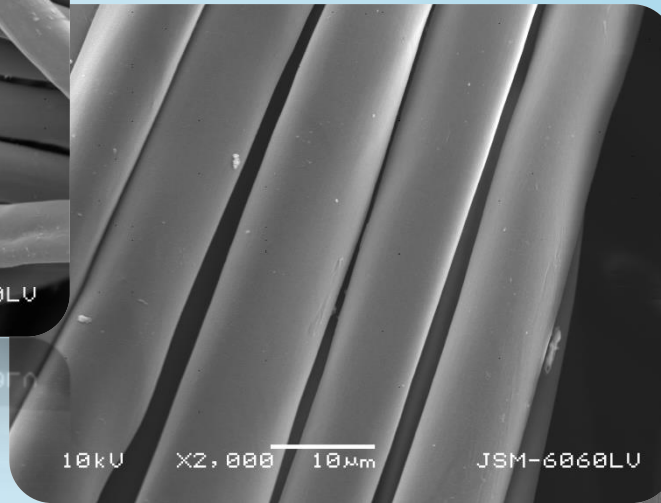
**c - vlakno obrađeno
argonovom plazmom;
povećanje 7000x**

- ističe se mikrofibrilarna struktura - fibrili usmjereni pretežno u smjeru osi
- nakon obrade kisikovom plazmom vlakno je očišćeno
- argon ističe površinsku strukturu vlakna

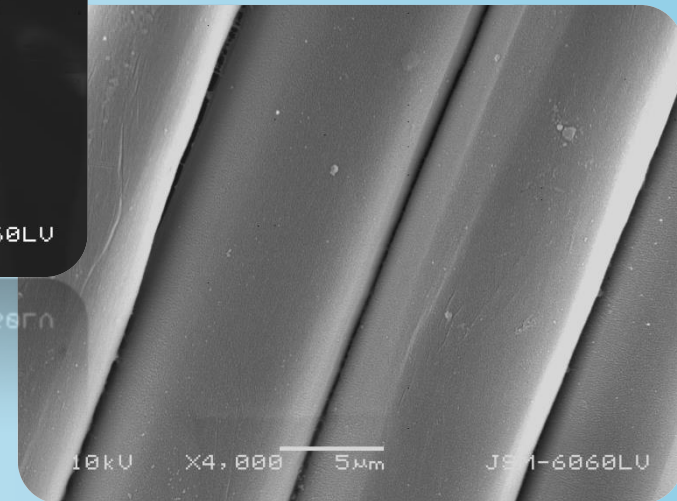
SEM snimke - liocelnih vlakana



Neobrađeni uzorak



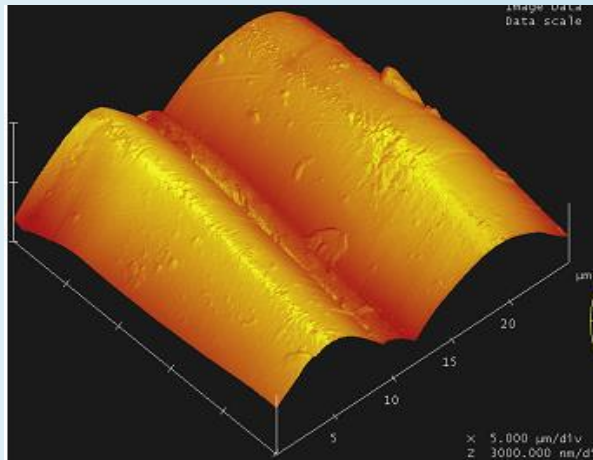
Obrada kisikovom plazmom



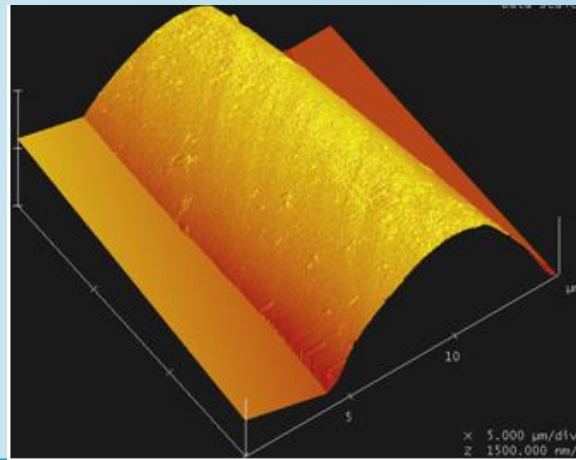
Obrada argonovom plazmom

- površina liocelnog neobrađenog vlakno je prilično glatka sa prisutnim nečistoćama
- nakon obrade kisikovom plazmom površina poprima hrapaviji izgled - očišćena
- argonova plazma - fizikalna ablacija površine - početak lagane fibrilacije

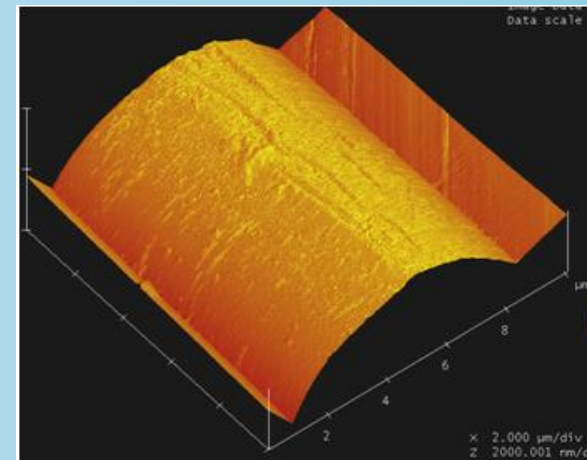
Analiza površine i topografije liocelnih vlakana primjenom AFM mikroskopije



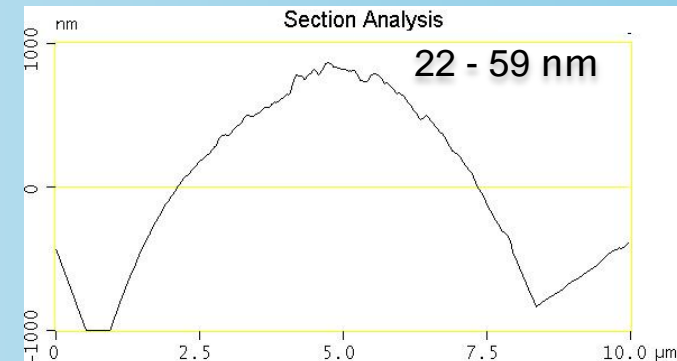
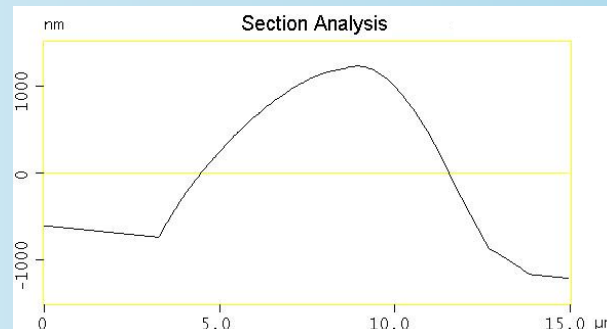
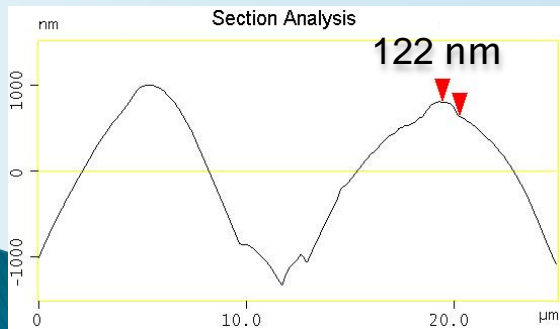
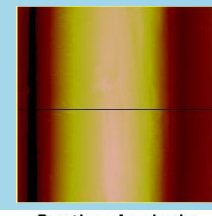
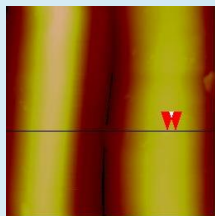
Trodimenzionalni prikaz površine neobrađenog vlakna



Trodimenzionalni prikaz površine vlakna obrađenog kisikom

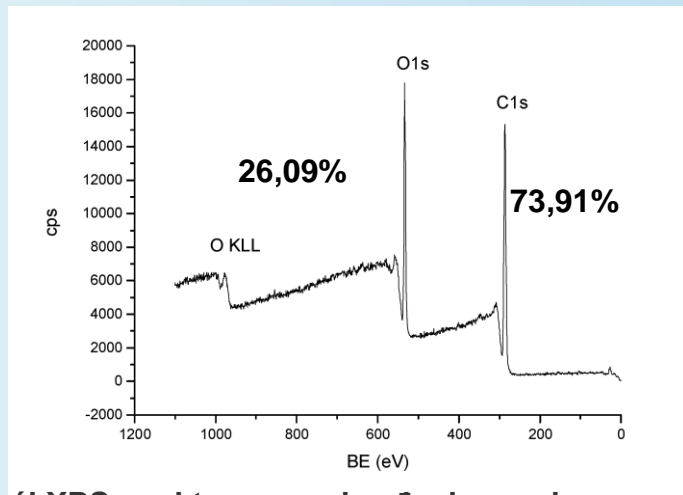


Trodimenzionalni prikaz površine vlakna obrađenog argonom

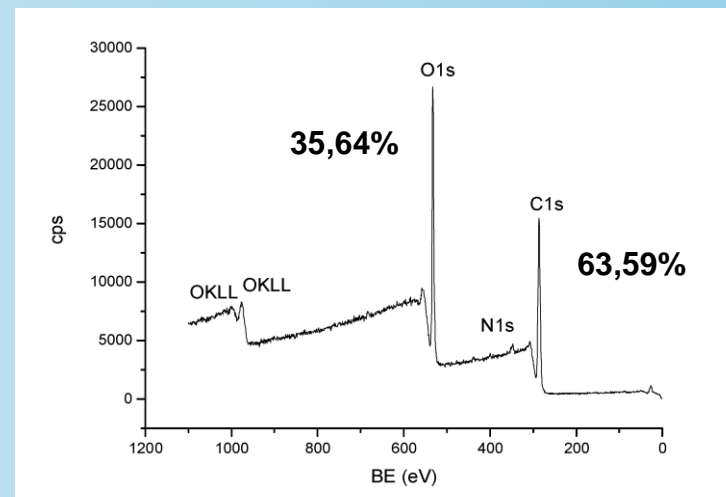


Reference: S. Ercegović Ražić, R. Čunko, V. Svetličić & S. Šegota: **Application of AFM for Identification of Fibre Surface Changes After Plasma Treatments**, *Materials Technology* 26 (3) 146-152, (2011.)

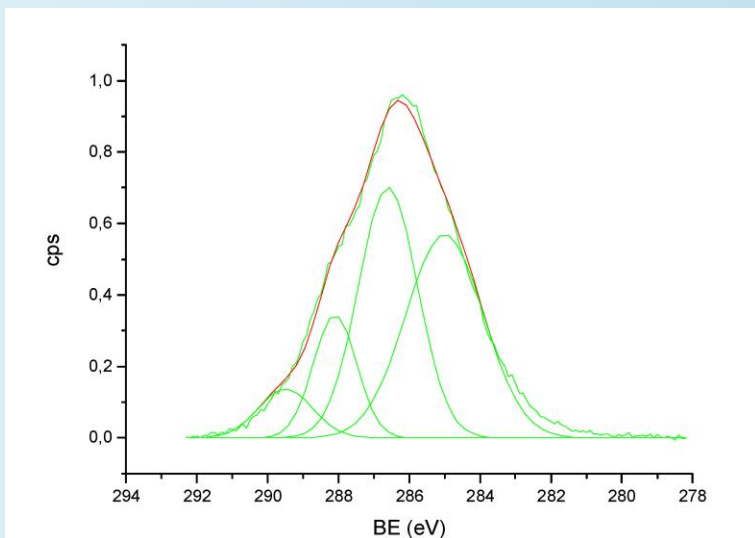
XPS analiza kemizma uzorka pamučne tkanine



Opći XPS spektar za neobrađeni uzorak

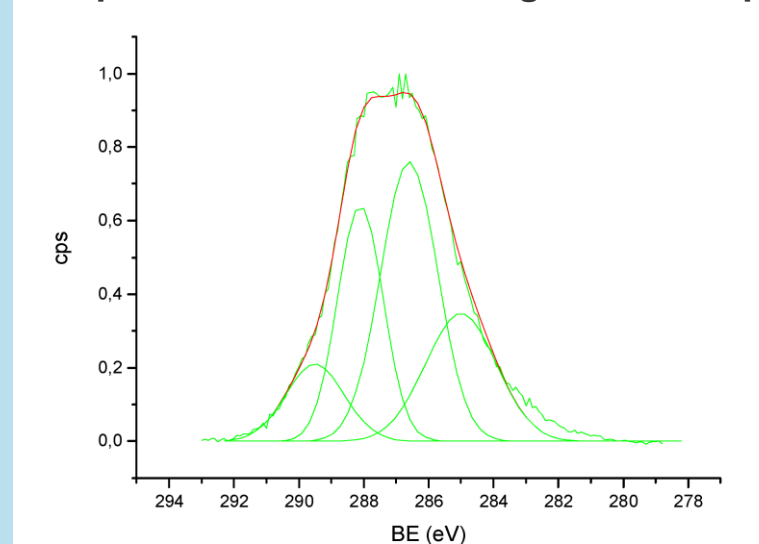


Opći XPS spektar uzorka obrađenog kisikovom plazmom



C-C/ C-H	C-O	C=O/ O-C-O	O-C=O
40,9%	38,4%	13,8%	6,9%

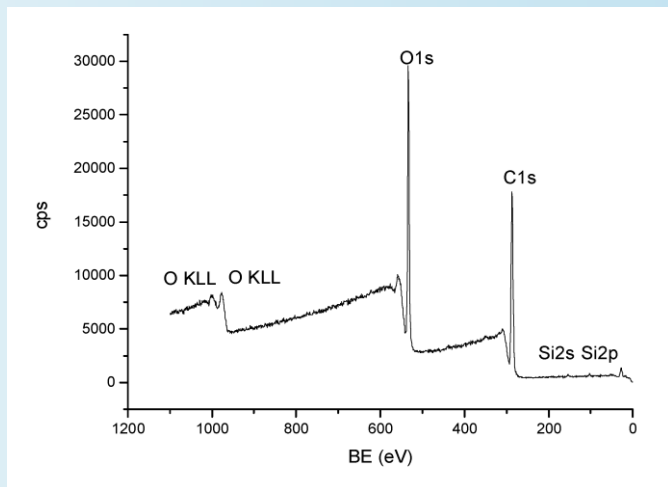
XPS C 1s spektar neobrađenog uzorka



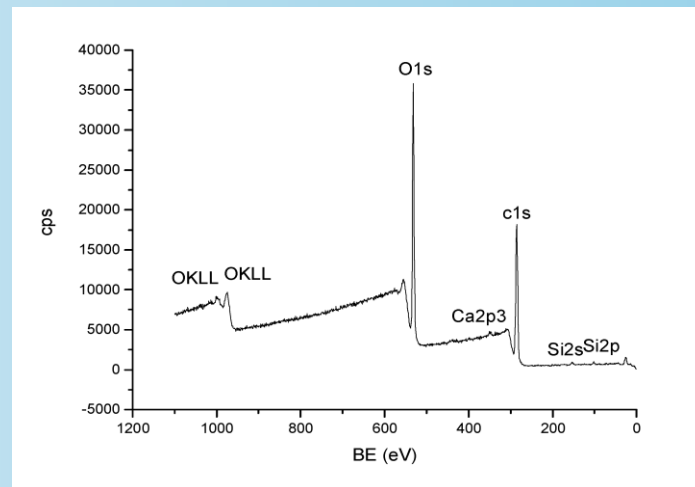
C-C/ C-H	C-O	C=O/ O-C-O	O-C=O
22,6%	39,5%	26,6%	11,3%

XPS C 1s spektar visoke rezolucije uzorka obrađenog kisikovom plazmom

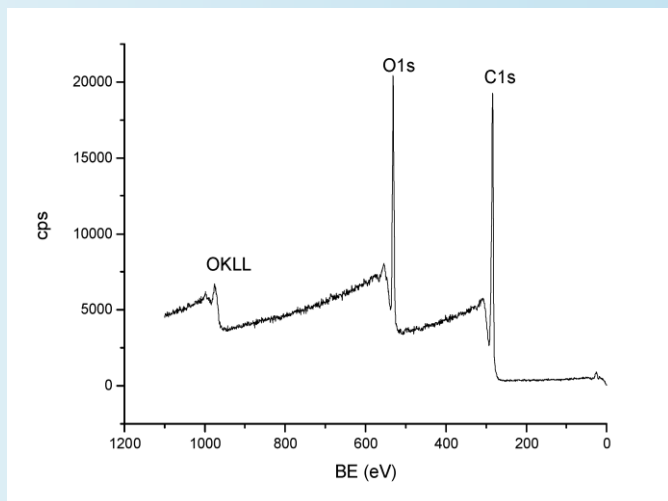
XPS analiza kemizma uzorka liocelne tkanine



Opći spektar neobrađene liocelne tkanine



Opći spektar kisikom obrađenog uzorka liocelne tkanine



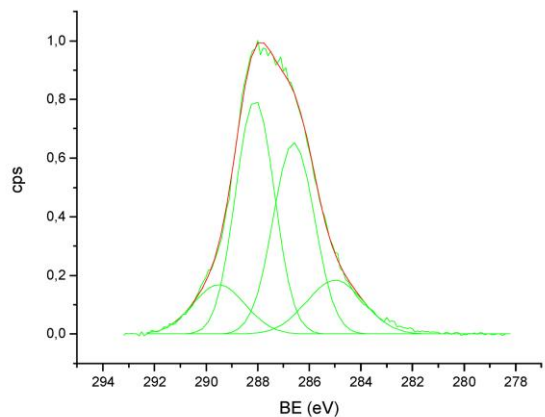
Opći spektar obrađenog liocelnog uzorka Akrilnom kis. PE-CVD postupkom

XPS podaci općih spektara obrađenih liocelnih tkanina

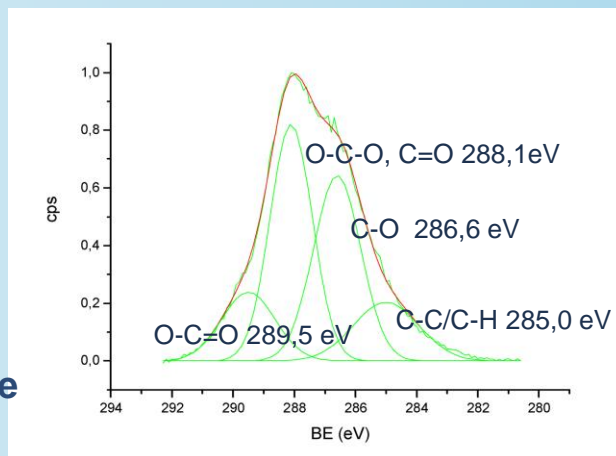
Uzorak	% C1s	% O1s	% Si2p	% Ca2p
CLY _{neob.}	63.01	36.06	0.92	0
CLY _{kisik. plazma}	58.99	39.62	0.95	0.44
CLY _{kisik/akrilna kis.}	74.23	25.77	0	0

XPS analiza kemizma uzorka liocelne tkanine

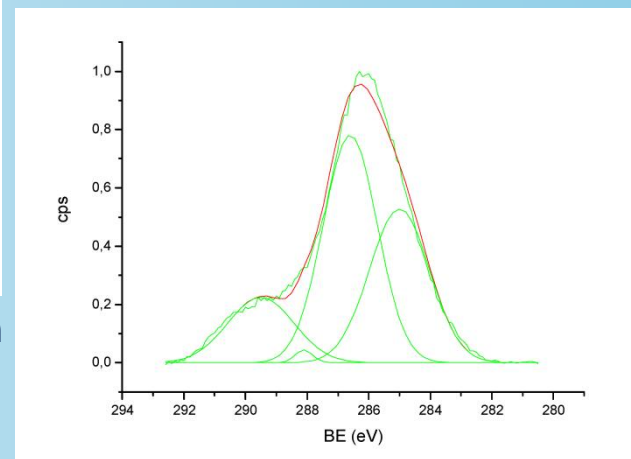
Svaki pik odgovara energiji veze između C i O atoma.



XPS C 1s spektri visoke rezolucije neobr. liocelnih uzoraka



XPS C spektri visoke rezolucije kisikom obrađenih liocelnih uzoraka



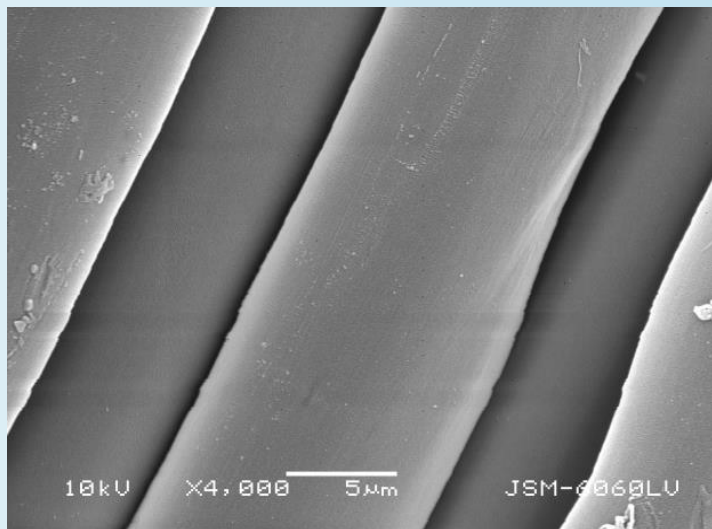
XPS C 1s spektri visoke rezolucije obrađenih liocelnih uzoraka akrilnom kiselinom PE-CVD postupkom

Rezultati ukazuju na neke karbonilne i karboksilne skupine stvorene na površini liocela.

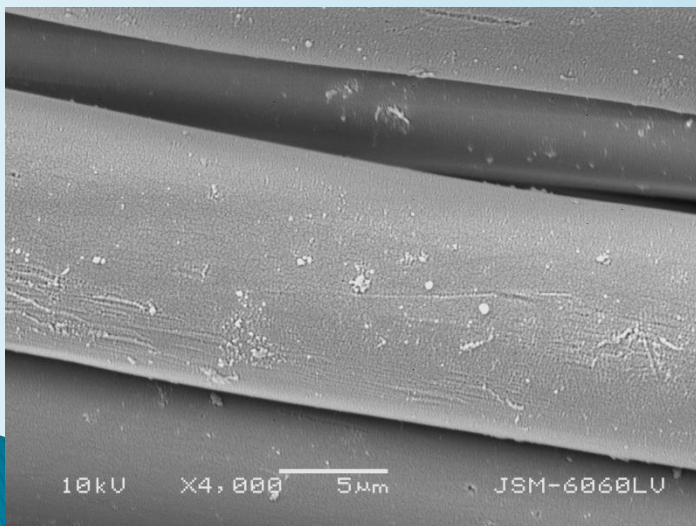
XPS podaci C1s spektara visoke rezolucije liocelnih uzoraka

uzorak	% C-C/C-H	% C-O	% C=O/O-C-O	% O-C=O
CLY _{neobr.}	13.6	34.9	40.0	11.5
CLY _{kisik. plazma}	14.6	33.4	37.9	14.1
CLY _{kisik/akrilna kis.}	35.3	47.3	0.9	16.6

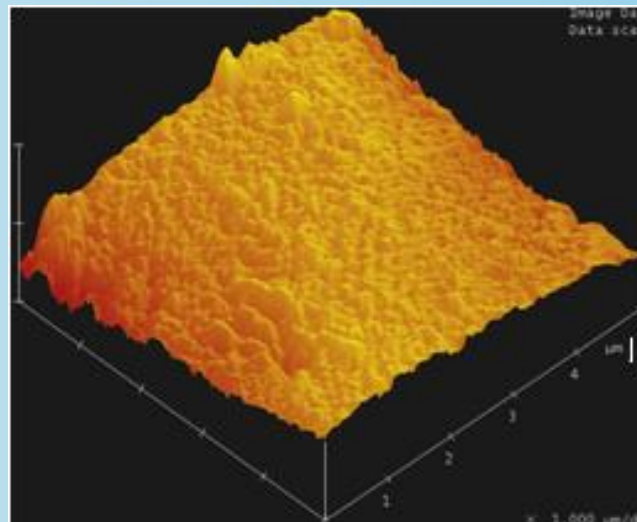
Mikro i nanomorfološke promjene površine liocelnih vlakana nakon obrade srebrovim nitratom (PE-CVD postupkom) - SEM i AFM



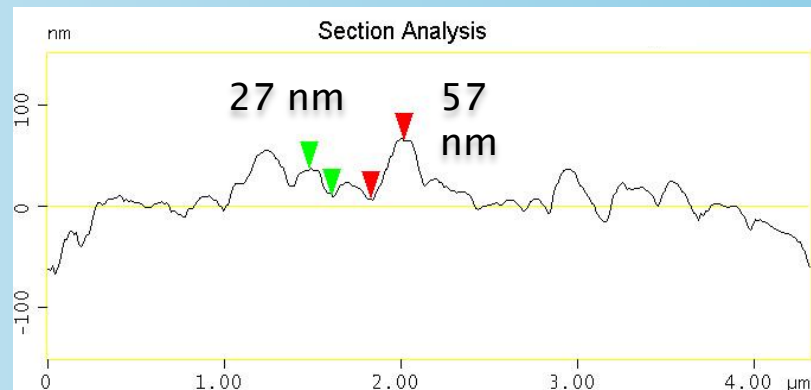
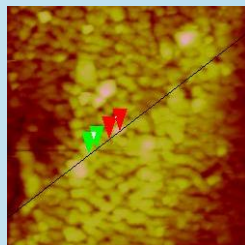
Predobrada kisikovom plazmom



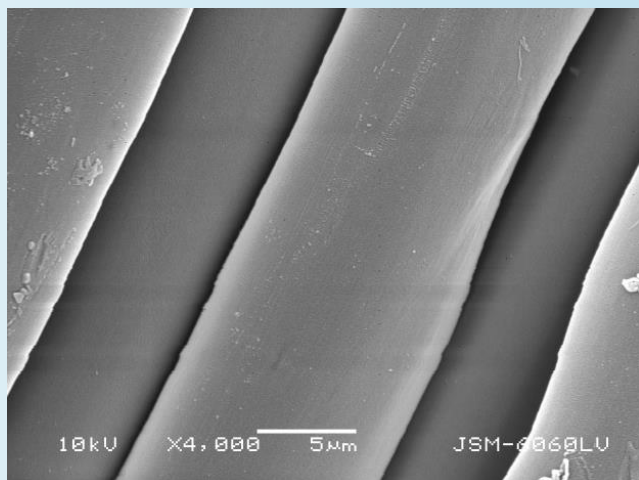
Obrada srebrovim nitratom PE-CVD postupkom



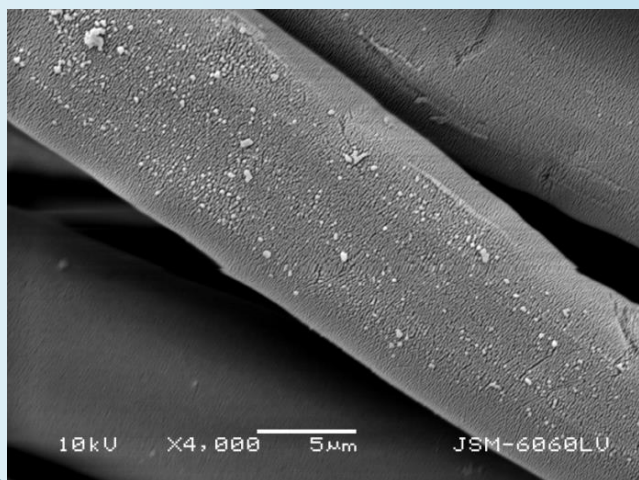
Trodimenzijski prikaz površine vlakna nakon obrade srebrovim nitratom, uz analizu vertikalnog presjeka vlakna



Mikro i nanomorfološke promjene površine liocelnih vlakana - SEM i AFM - nakon obrade srebrovim kloridom (*Silpure*)

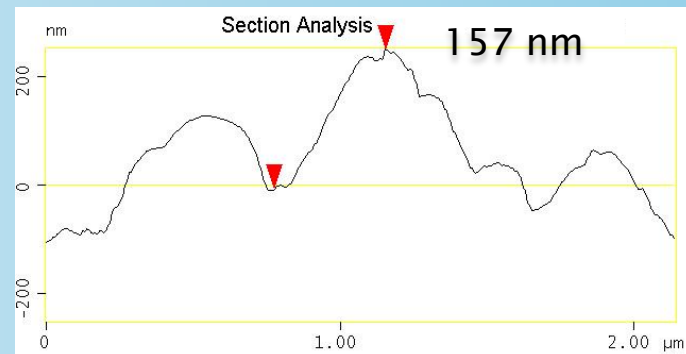
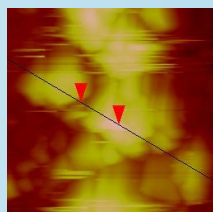
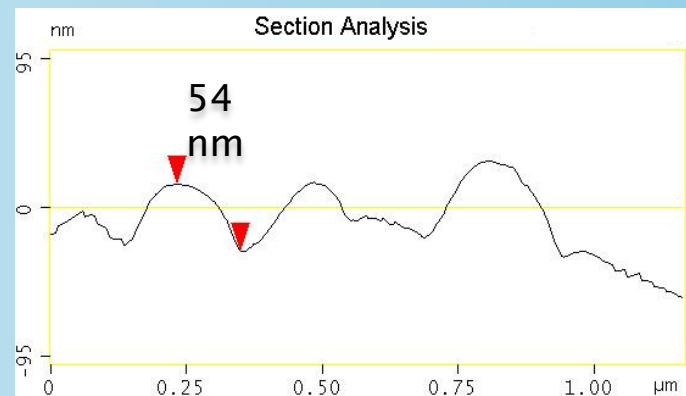
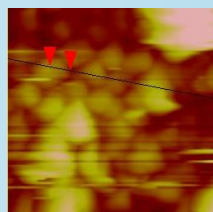
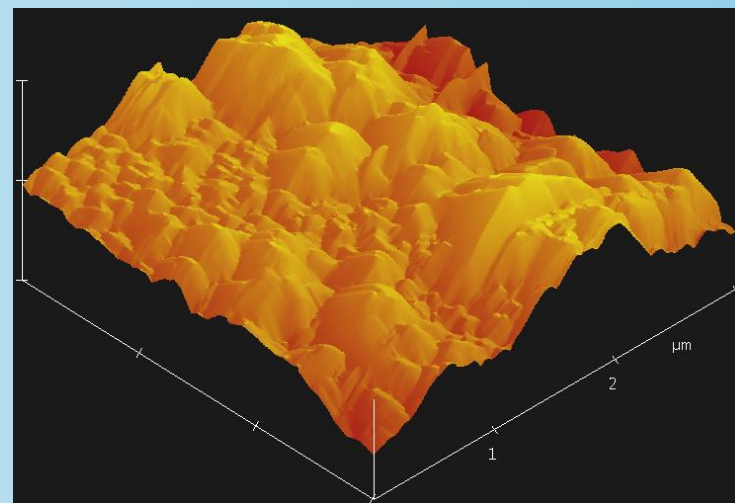


Predobrada kisikovom plazmom

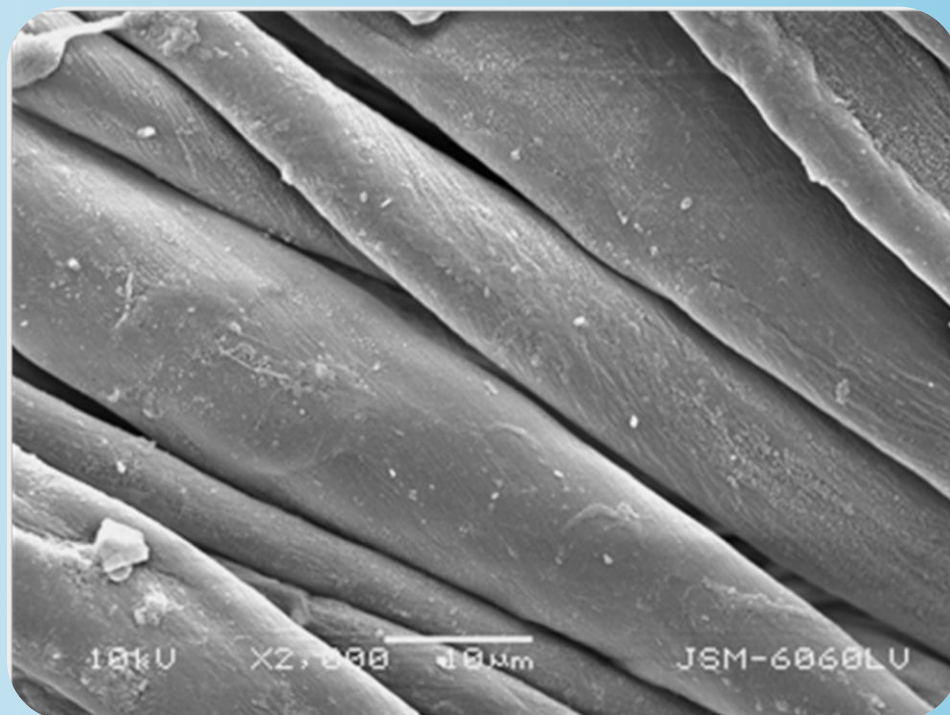
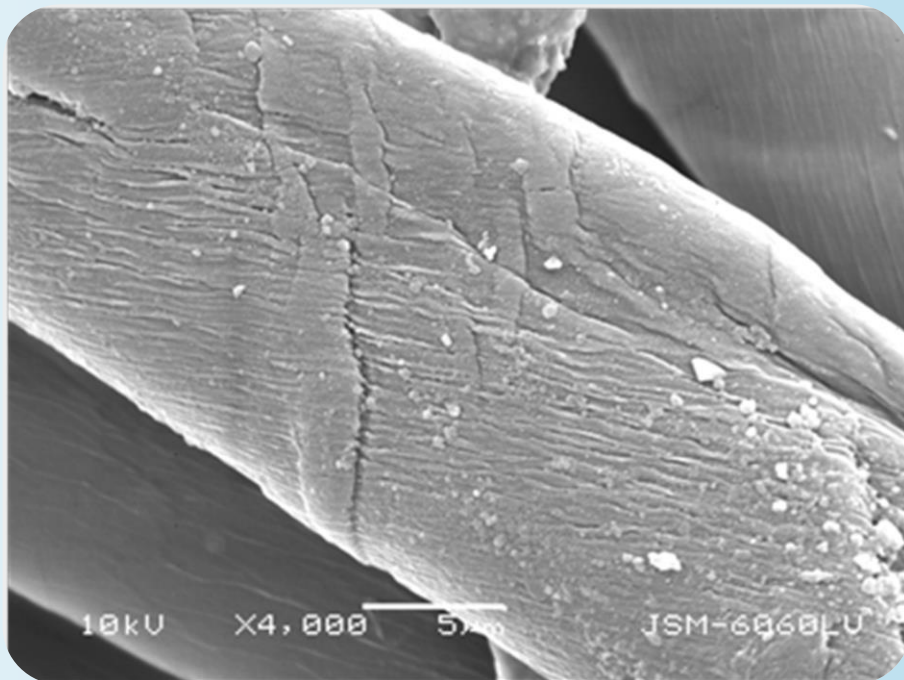


Obrada AgCl-om, postupkom direktne depozicije Ar plazmom

Trodimenzijski prikaz površine vlakna nakon obrade srebrovim kloridom, uz analizu vertikalnog presjeka vlakna



Mikromorfološke promjene površine pamučnih vlakana - SEM - obrada srebrovim kloridom (*Silpure*)



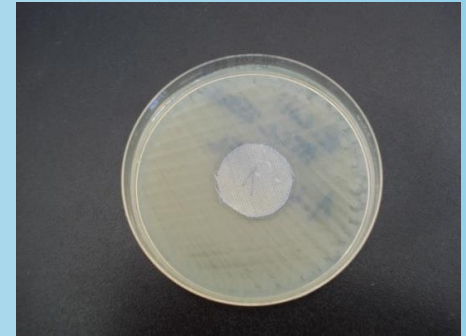
Obrada - O₂/ AgCl u plazmi postupkom depozicije; povećanje 4000x, 2000x

Reference: **S. Ercegović Ražić, R. Čunko, V. Bukošek & B. Matica: *Antimicrobial modification of cellulose fabrics using low-pressure plasma and silver compounds*, Tekstil 60 (9) 413-440, (2011.), ISSN 0492-5882.**

Utjecaj obrada srebrnim spojevima na antibakterijska svojstva tkanina

Ispitivano svojstvo	<i>Staphylococcus Aureus</i>		<i>Escherichia Coli</i>	
	D [mm]	H [mm]	D [mm]	H [mm]
Referentni	25	0	25	0
PAM O ₂ /AgCl (300W)	35	5	26	0,5
PAM O ₂ /AgCl (150W)	35	5	25	0
CLY O ₂ /AgCl (150W)	35	5	25	0

D - ukupni promjer uzorka i zone inhibicije u mm; H - zona inhibicije u mm; d=25 mm - promjer uzorka



Neobrađeni uzorak

Staphylococcus Aureus

Ispitivano svojstvo	<i>Staphylococcus Aureus</i>		<i>Escherichia Coli</i>	
	D [mm]	H [mm]	D [mm]	H [mm]
Referentni	25	0	25	0
PAM O ₂ /AgNO ₃	29	2	26	0,5
CLY O ₂ /AgNO ₃	31	3	25	0



Uzorak obrađen s AgNO₃

Zaključci

- Plazma tehnologija i postupci obrade primjenom plazme u usporedbi s konvencionalnim procesima dorade predstavljaju značajan iskorak u postupcima funkcionalizacije i modifikacije površine tekstilije i postizanju multifunkcionalnih svojstava obrađenih materijala.
- Obrade niskotlačnom netermalnom plazmom su ekološki povoljnije, procesi su sigurni, bez štetnih otpadnih tvari, a obrade se provode pri sobnim temperaturama i uz vrlo malu koncentraciju potrebnog sredstva za postizanje odgovarajuće učinkovitosti, npr. antibakterijske.

Daljnja istraživanja i suradnja - projekti:

- ▶ **Modification of textiles by plasma and nanoparticles for development of protective and healthcare textiles** (*Razvoj zaštitnog i medicinskog tekstila modifikacijama plazmom i nanočesticama*)
 - Bilateralni projekt HR-SLO – 2014-2015 – voditelj
- ▶ **Poboljšanje adhezije između matrice i celuloznih ojačala u biokompozitnim materijalima primjenom hladne plazme**, financiran od Sveučilišta u Zagrebu,
 - Potpora istraživanju 2014. - voditelj
- ▶ Suradnik sa TTF-a pri ZCI-u (voditelj dr. S. Milošević) - Istraživanje tehnologije plazme – u postupku međunarodne recenzije

Suradne institucije:

- Naravoslovnotehniška fakulteta v Ljubljani, Oddelek za tekstilstvo, Ljubljana
- Institut za fiziku, Zagreb
- Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zavod za mikrobiologiju, Sveučilište u Zagrebu
- Institut Ruđer Bošković, Zagreb
- Centre of Technological Innovation Leitat, Terrassa, Barcelona



Tetra-2.000-RF-PC



Tetra-600-LF-PC-D

Special cleaner Tetra-7000-LF-PC



The plasma system Tetra - 7000 - LF - PC with the roll-to-roll system and 7,000 litres of chamber volume is PC controlled and is used primarily for serial production (cleaning, etching, activation and coating).

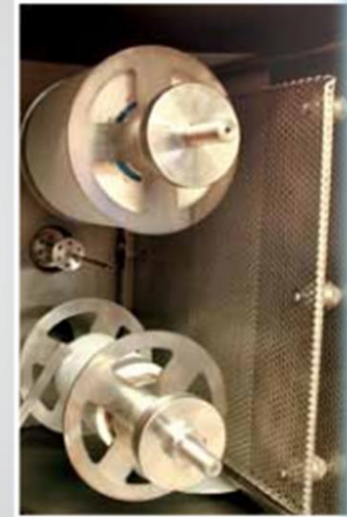
Special cleaner Tetra-12.600-LF-PC



The plasma system Tetra-12600 with 12,600 litres of chamber volume is PC controlled and is used primarily for serial production (cleaning and activation).



The plasma system Tetra-150-LF-PC with 150 litres of chamber volume is PC controlled and used primarily for the serial production of textile materials on which different monomers are plasma polymerized.



Die Produktionsanlage TETRA-150-LF-PC mit ihren 150 Litern Kammervolumen und PC-Steuerung kommt bevorzugt im Bereich der Textilbeschichtung zum Einsatz.

Hvala na pažnji!