

## MOGUĆNOST PRIMENE PLAZMA TEHNOLOGIJE U MODIFIKOVANJU POLIMERNIH I TEKSTILNIH MATERIJALA

*Obrada plazmom polimernih i tekstilnih materijala se zasniva na fizičko–hemijskim promenama površine ovih materijala i zbog odgovarajuće ekološke i ekonomske prihvatljivosti nameće se kao atraktivna alternativa konvencionalnim postupcima modifikovanja. Nagrizanjem, čišćenjem, funkcionalizacijom i polimerizacijom plazmom mogu se dobiti specifična svojstva materijala. U ovom radu su diskutovane potencijalne mogućnosti primene tehnologija baziranih na neravnotežnim plazmama u modifikovanju polimernih i tekstilnih materijala.*

Dugo vremena se u našoj zemlji pojam plazme vezivao za postizanje termonuklearne fuzije i malo se znalo o potencijalnim primenama plazme u drugim tehnologijama. Posebno se malo znalo o primenama tzv. neravnotežnih plazmi. U popularnom žargonu plazma je bila četvrto stanje materije i nije se obraćala posebna pažnja na brojne aktivne i još brojnije potencijalne primene. Međutim, danas se veliki broj tehnologija upravo bazira na obradi materijala plazmom, pa se proizvodnja mnogih predmeta koji se koriste u svakodnevnom životu više ne može zamisliti bez primene plazma tehnologija. Veliki aplikativni potencijal plazme koji se pre svega ogleda u kvalitetu, produktivnosti, preciznosti, fleksibilnosti i ekološkoj opravdanosti, obezbedio je ovoj tehnologiji ključnu ulogu u rešavanju problema i razvijanju: elektronike, proizvodnje mašina, oruđa i vozila, energetike, optičke industrije, tekstilne industrije, medicinskih tehnika i zaštite životne sredine [1].

### DEFINICIJA I SVOJSTVA PLAZME

Plazma se u širem smislu definiše kao elektroneutralan gas koji se sastoji iz pozitivno i negativno naelektrisanih čestica [2,3]. Stepem jonizacije može varirati od veoma malog koji je od značaja za primenu u oblasti termički nestabilnih materijala, do ekstremno velikog, kakav se susreće kod sistema za postizanje termonuklearnih reakcija. U užem smislu plazma se definiše kao kvazi neutralan gas sačinjen od neutralnih i naelektrisanih čestica koje moraju da zadovolje niz uslova poput onih o veličini dometa Coulomb–ovih sila i ako zadovolje te uslove mogu pokazivati i kolektivno ponašanje [3].

Temperature svih čestica u plazmi u principu ne moraju biti iste: na niskim pritiscima, temperatura elek-

trona ( $T_e$ ) je obično znatno veća od temperature teških čestica jona ( $T_i$ ) i neutrala (molekuli, atomi, slobodni radikali) ( $T_n$ ). Povećanjem pritiska, broj sudara elektrona i teških čestica raste, pri čemu elektroni predaju veliku količinu svoje kinetičke energije teškim česticama kroz Coulomb–ove interakcije. Temperatura elektrona opada, a temperatura teških čestica raste sve do uspostavljanja lokalne termodinamičke ravnoteže između čestica u plazmi kada su temperature elektrona, jona i neutrala približno istih vrednosti ( $T_e \approx T_i \approx T_n$ ). Temperatura gasa pri takvim uslovima može da dostigne temperature reda veličine nekoliko desetina hiljada K. Ovakva plazma se naziva ravnotežna ili visokotemperaturna plazma (engl. equilibrium plasma, high–temperature plasma). Reaktori koji rade u uslovima termodinamičke ravnoteže pri tako visokim temperaturama i atmosferskom pritisku mogu izazvati oštećenje ili čak isparavanje termički nestabilnih materijala koji se obrađuju.

Regulisanjem električnog polja, pritiska, protoka gasa, kao i drugih parametara pražnjenja, moguće je ostvariti uslove pri kojima će temperatura gasa biti bliska sobnoj temperaturi, a da je istovremeno efektivna temperatura elektrona dovoljno velika da oni mogu inicirati plazma–hemijske reakcije [4]. U ovim uslovima temperature elektrona su reda veličine  $T_e \approx 10^4 - 10^5$  K, temperature jona i neutrala su bliske sobnoj temperaturi, tako da je rezultujuća temperatura gasa bliska sobnoj temperaturi. Tada je reč o neravnotežnoj ili niskotemperaturnoj plazmi (engl. nonequilibrium plasma, cold plasma, low–temperature plasma, low–pressure plasma), za čije generisanje gotovo uvek (ali ne i uvek) potrebno ostvariti uslove niskog pritiska i uvek relativno mali stepen jonizacije.

U principu, sam pojam temperature je neprimenjiv za neravnotežne plazme i opis osobina čestica se može dobiti preko funkcije raspodele po energijama ili brzinama. Neravnotežne funkcije raspodele su specifične za svaki gas i svaku vrednost električnog polja normiranog na gustinu čestica gasa ( $E/N$ ). Maxwell Boltzmann–ova funkcija raspodele se dobija ako poraste stepen joniza-

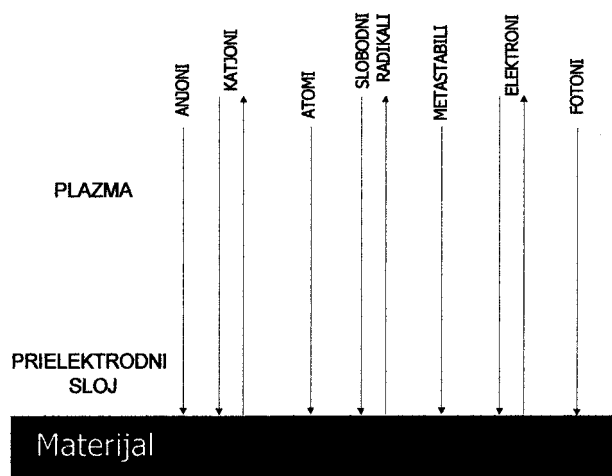
Adresa autora: M. Radetić, Tehnološko–metalurški fakultet, Katedra za tekstilno inženjerstvo, Karnegijeva 4, PO Box 3503, 11120 Beograd, E–mail: maja@tmf.bg.ac.yu

Rad primljen: Oktobar 28, 2003.

Rad prihvaćen: Januar 20, 2004.

cije, te dolazi do termalizacije elektrona kroz pojačanu interakciju sa jonima i posredno sa neutralima. Čak i kada je plazma ravnotežna zbog dejstva okruženja, temperatura varira od tačke do tačke, pa se može govoriti samo o lokalnoj termodinamičkoj ravnoteži, a i o temperaturi samo kao pogodnom parametru za opisivanje takve plazme.

Zahvaljujući velikom broju čestica (elektroni, joni, atomi, molekuli, slobodni radikali, metastabili, UV fotoni, itd.) koje egzistiraju u plazmi, može se očekivati ogroman broj reakcija koje se odvijaju u jednom ovakvom sistemu. Generalno, reakcije se mogu podeliti na homogene i heterogene. Homogene reakcije se odvijaju između čestica u gasu i posledica su neelastičnih sudara kako elektrona i teških čestica, tako i sudara između čvrstih čestica. Heterogene reakcije se javljaju između čestica plazme i čvrste površine koja je u dodiru sa plazmom, i šematski su prikazane na slici 1 [3]. Čestice plazme bombarduju materijal, pri čemu neke od njih poseduju dovoljno energije za raskidanje postojećih veza na površini materijala, naročito ako je reč o polimerima. Pri tome mogu nastati slobodni radikali koji reaguju sa nadolazećim česticama iz plazme, pa je efekat koji se postiže na materijalu određen izborom gasa i uslovi obrade plazmom. U tabeli 1 su date srednje energije pojedinih čestica u plazmi i energije najkarakterističnijih veza u materijalu [2].



Slika 1. Čestice plazme u heterogenim reakcijama [3]  
Figure 1. Plasma particles in heterogenous reactions [3]

Tabela 1. Energija čestica u plazmi i karakterističnih veza u materijalu [2]

Table 1. Energy of plasma particles and characteristic bonds in the material [2]

Energija	eV
Čestica u plazmi	
elektroni	0–40
joni	0–2
metastabili	0–20
UV fotoni	3–40

Energija	eV
Veze	
C–H	4.3
C=O	8.0
C–C	3.4
C=C	6.1

Ovde se mora ukazati na jednu činjenicu. Naime zbog mnogo veće mobilnosti elektrona od jona u toku formiranja plazme jedan broj elektrona "pobegne" iz plazme i u graničnim oblastima se formira granični sloj u kome je narušena elektroneutralnost i javlja se jako električno polje koje usporava elektrone koji beže, a ubrzava jone. Plazma opstaje kada se uspostavi ravnoteža fluksa elektrona i pozitivnih jona, a kada je plazma u stanju da nadoknadi te gubitke generisanjem novih čestica. Tako se joni koji su inače u samoj neravnotežnoj plazmi jako male energije bliske termalnoj energiji na sobnoj temperaturi, ubrzavaju i udaraju u zidove suda sa veoma velikim energijama i gotovo pod pravim uglom (što je osnova za brojne primene pa i za razvoj kompletne mikroelektronike). Upravo je kontrola ovog polja u prielektrodnim oblastima jedan od glavnih mehanizama za optimizaciju niza primena.

Obradom plazmom mogu se modifikovati različita fizička i hemijska svojstva materijala. Plazmom se mogu modifikovati materijali koji imaju veliku hemijsku inertnost, termičku stabilnost, mali površinski napon, itd. Pri tome je ova obrada ograničena na površinske slojeve materijala, dok unutrašnjost ostaje nepromenjena [4–6]. Pored ove postoji još niz prednosti u odnosu na konvencionalne postupke obrade materijala koje su plazmu lansirale u žižu naučnog i industrijskog interesovanja, a ogledaju se u [4–6]:

- dejstvu na gotovo sve poznate materijale;
- jednostavnom modifikovanju materijala koji poseduju veliku hemijsku inertnost;
- odsustvu upotrebe hemikalija;
- odvijanju procesa u suvom, zatvorenom sistemu koji se ističe svojom bezbednošću i sigurnošću;
- ekološkoj opravdanosti – gasovi koji se izdvajaju tokom obrade plazmom su pretežno O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>3</sub> i vodena para (mada postoje slučajevi kada sama plazma može da bude generator veoma toksičnih materija i o tome se mora posebno voditi računa kod razvoja tehnologija);
- ekonomskoj opravdanosti – potrošnja energije se u brojnim slučajevima smanjuje;
- višestrukoj funkcionalnosti opreme – isti sistem se može koristiti za različite vrste materijala i različite gasove koji se mogu primenjivati u širokom opsegu pritiska i snage, a takođe se mogu menjati rastojanja između elektroda ili njihova konfiguracija.

Negativni aspekti obrade materijala plazmom su [7]:

- proces se najčešće odvija u vakuumu, što povećava troškove postupka;
- parametri procesa u potpunosti zavise od sistema – optimalni uslovi koji su ustanovljeni za jedan sistem teško se mogu primeniti na drugom;
- transfer tehnologije iz laboratorijskih u industrijske uslove je komplikovan;
- plazma procesi su izuzetno složeni – teško je doći do saznanja o interakcijama između čestica plazme i površine materijala koja su neophodna za odgovarajuću

regulaciju frekvencije, protoka gasa, snage, pritiska, vremena obrade, temperature i geometrije reaktora;

- teško je kontrolisati količinu funkcionalnih grupa koje nastaju na površini materijala.

Za obradu termički nestabilnih materijala najčešće se koriste tinjavo pražnjenje (engl. glow discharge) (pri niskim pritiscima), korona (engl. corona) i dielektrično barijerno pražnjenje (engl. dielectric barrier-discharge) (na atmosferskom pritisku). U tinjavom pražnjenju se može obezbediti dovoljna koncentracija naelektrisanih čestica za uspostavljanje plazme, a da i dalje budu zadovoljeni uslovi potrebni za ostvarivanje neravnotežnog režima rada (u daljem tekstu će se za ovakvo pražnjenje koristiti izraz plazma). Obradu dielektrika (npr. polimerni i tekstilni materijali) je neophodno vršiti u vremenski promenljivim poljima kao što su to npr. radiofrekventne (rf) plazme koje mogu biti kapacitivno ili induktivno spregnute sa napajanjem [8–12]. Takođe se u ove svrhe može primeniti i mikrotalasna plazma, koja je dala odlične rezultate u obradi polimera [13] i sterilizaciji medicinskih instrumenata [14].

#### PRIMENA PLAZMA TEHNOLOGIJE U INDUSTRIJI

Izborom sastava gasa, geometrije, vremenskog oblika napajanja, brzine protoka i drugih radnih uslova mogu se veoma precizno kontrolisati uslovi, optimizovati procesi i sa puno stepeni slobode, dizajnirati plazma-hemijske reakcije. Zahvaljujući ovim svojstvima i relativno velikoj efikasnosti modifikovanja materijala koji se obrađuje, niskotemperaturna plazma je našla primenu u raznim granama industrije uprkos većem stepenu komplikovanosti i težoj industrijskoj implementaciji.

Najvažnija primena niskotemperaturnih plazmi danas se odnosi na izradu mikroelektronskih kola visokog stepena integracije [2, 15–17]. Smanjenje dimenzija kola sa nekoliko  $\mu\text{m}$  na 0,1  $\mu\text{m}$ , što je danas dostupna tehnologija, isključivo je moguće korišćenjem niskotemperaturne plazme. Pored primene u proizvodnji mikročipova, plazma tehnologija ima značajno mesto u obradi metala, poluprovodnika i polimera. U zavisnosti od željenog krajnjeg efekta regulišu se uslovi obrade plazmom, pa tako, za deponovanje tankih slojeva (engl. film deposition),

proizvod reakcije mora da bude neisparljiv i da se deponuje na površini materijala. Kod nitriranja i oksidacije, gas disosuje u plazmi, stvarajući slobodne radikale i jone koji reaguju sa površinom materijala. Na taj način se formiraju slojevi u blizini površine koji su kombinacija čestica iz plazme i materijala čime se menjaju svojstva površine. S druge strane kod čišćenja površine (engl. cleaning) i nagrizanja (engl. etching) neophodno je ostvariti uslove u kojima se kao rezultat reakcije između čestica plazme i materijala javljaju isparljivi proizvodi koji se lako uklanjaju sa površine materijala. Klasifikacija primene niskotemperaturne plazme prema vrsti gasa, proizvodima reakcija i intenzitetu bombardovanja površine materijala jonima data je u tabeli 2 [3].

Navedeni procesi rezultiraju modifikovanjem površine materijala, a samim tim i njihovih svojstava. U tabeli 3 su dati podaci o svojstvima materijala koja se mogu modifikovati obradom plazmom i mogućnostima njihove primene [18].

#### OBRADA POLIMERA PLAZMOM

Posebno velike mogućnosti plazma pruža u oblasti modifikovanja polimera, koji se uspešno koriste kod biomaterijala, kompozitnih materijala, zaštitnih prevlaka, u tehnologiji tankih slojeva, itd. Međutim, polimeri veoma često ne poseduju svojstva (hemijski sastav, hidrofilnost, kristalnost, hrapavost, provodljivost) neophodna za uspešnost ovih primena, pa je potrebno modifikovati njihovu površinu.

Mogućnost selektivnog nagrizanja polimera plazmom iskorišćena je za povećanje hrapavosti polimera, promenu hemijskog sastava površine, uklanjanje molekula male relativne molekulske mase koji migriraju ka površini, oslobađanje zaostalog površinskog napona, proučavanje morfologije površine i ispitivanje unutrašnje strukture vlakana [2]. Ipak, verovatno najvažnija primena nagrizanja polimera plazmom bez koje ne bi postojale nove generacije komputera je kod integrisanih poluprovodničkih kola gde se nameću zahtevi za sve većom gustinom komponenti na mikročipu. Veća gustina komponenti podrazumeva povećan broj malih i uskih linija, koje se dobijaju tako što se plazma depozicijom na kris-

Tabela 2. Klasifikacija primene neravnotežne plazme [3]

Table 2. Classification of low-temperature plasma applications [3]

Bombardovanje površine jonima	Inertan gas	Reaktivan gas	
		neisparljivi proizvodi	isparljivi proizvodi
Bombardovanje površine jonima male energije	Čišćenje plazmom	Oksidacija plazmom Aktivacija površine Polimerizacija Depozicija tankih slojeva	Aktivacija površine Nagrizanje plazmom Spaljivanje plazmom Čišćenje plazmom
Bombardovanje površine jonima velike energije	Raspršivanje Nagrizanje raspršivanjem Depozicija tankih metalnih i keramičkih slojeva Ostvarivanje raspršenih metalnih čestica u gasnoj fazi	Nagrizanje raspršivanjem Depozicija tankih slojeva Nitriranje i oksidacija	Reaktivno nagrizanje dielektrika jonima Čišćenje plazmom

Tabela 3. Modifikovanje svojstava materijala obradom plazmom i mogućnost njihove primene [18]  
Table 3. Modification of material properties by plasma treatment and its application [18]

Fizička, hemijska i morfološka svojstva materijala	Svojstva koja se mogu modifikovati plazma obradom	Mogućnost primene
Mehanička svojstva	Tvrdoća, otpornost na oštećenja, hrapavost, frikciona svojstva	Prevlake za smanjenje frikcije i trošenja prilikom upotrebe
Prenos mase	Difuzivnost, rastvorljivost gasova i tečnosti	Membrane, zaštita od korozije, difuzione barijere
Granice faza	Površinska energija	Poboljšanje sposobnosti kvašenja za lakše spajanje i bojenje materijala, poboljšanje sposobnosti kvašenja tekstilnih materijala
Hemijska svojstva	Sposobnost umrežavanja	Otpornost na dejstvo rastvarača
Električna svojstva	Površinska otpornost, dielektrična konstanta	Antistatička modifikacija površine, dielektrični slojevi za kondenzatore
Optička svojstva	Optička absorpcija, koeficijent refrakcije	Transparentni slojevi i optički filteri, dekorativne prevlake

tal silicijuma nanosi sloj polimera sa niskom vrednošću dielektrične konstante, koji se naknadno selektivno nagriza plazmom. Upravo je zamena silicijum-dioksida kao dominantnog dielektrika sa materijalima male dielektrične konstante aktuelna istraživačko-razvojna aktivnost u prelasku na nove tehnologije i ostvarivanju većih brzina rada koje će postati dostupne u proizvodnji oko 2007. godine.

Nagrivanje plazmom se primenjuje u medicini za čišćenje, sterilizaciju, poboljšanje sposobnosti kvašenja, obezbeđivanje reaktivnih mesta na površini i umrežavanje polimera [7]. Za nagrivanje materijala plazmom koriste se prevashodno reaktivni gasovi kao što su kiseonik, fluor, azot, ali je u upotrebi i argonska plazma [19].

Čišćenje plazmom je proces koji obezbeđuje uklanjanje molekularnih slojeva polimera i organskih nečistoća sa neorganskih površina, posebno metala [1,4]. Upotrebom plazme moguće je ostvariti nivo čistoće površine koji se ne može postići klasičnim čišćenjem rastvaračima, pri čemu ne dolazi do oštećenja materijala. Većina polimera sadrži oligomere, rastvarače, anti-oksidante koji često imaju hemijski sastav sličan polimeru. Ova sredstva ulaze u formulaciju polimera i dizajnirana su tako da mogu difundovati ka površini polimera. Veoma ih je teško detektovati i čak posle konvencionalnog čišćenja rastvaračima zaostaju na površini u slojevima debljine 1–10 nm, nastavljajući da difunduju iz unutrašnjosti na površinu materijala. Upravo iz tih razloga neophodno je obezbediti dovoljno dugo vreme obrade plazmom kako se nečistoće ne bi samo modifikovale već i uklonile sa površine, tako da se kao proizvod javlja površina polimera bez nečistoća, koja pri tome postaje aktivirana za neku narednu fazu proizvodnje [4]. Na taj način nastaju polimeri koji imaju bolja svojstva adhezije i vezivanja, što je posebno karakteristično za polipropilen.

Funkcionalizacija polimera plazmom (engl. functionalization) podrazumeva aktiviranje površine polimera (engl. plasma activation) formiranjem odgovarajućih funkcionalnih grupa koje obezbeđuju poboljšanje adhezijskih svojstava materijala, sposobnosti kvašenja,

Tabela 4. Funkcionalne grupe na površini polimera obrađenog plazmom [19]  
Table 4. Functional groups on plasma treated polymer surfaces [19]

Procesni gas	Funkcionalne grupe
O <sub>2</sub>	karbonilna $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ R \end{matrix}$
	karboksilna $\begin{matrix} O \\ \diagdown \\ R-C \\ \diagup \\ OH \end{matrix}$
	estarska $\begin{matrix} RO \\ \diagdown \\ R-C=O \\ \diagup \\ R \end{matrix}$
	etarska $R-C-O-C-R$
	hidroksilna $R-OH$
	peroksidna $R-O-O-R$
N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	amini $\begin{matrix} R-C-H & R-C-H & R-C-R \\   &   &   \\ H & R & R \end{matrix}$
	nitrozo, nitro $R-NO \quad R-NO_2$
	nitril $R-C \equiv N$
H <sub>2</sub> O	aldehidna $\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ R \end{matrix}$
	hidroksilna $R-OH$

svojstava bojenja i štampanja, itd. U tabeli 4 su prikazane funkcionalne grupe koje se mogu generisati na površini polimera u zavisnosti od primenjenog gasa [19]. Aktiviranjem površine menja se polarnost materijala, pa nepolarne površine postaju polarne usled inkorporacije polarnih grupa na površini, čime se pored adhezijskih svojstava i sposobnosti kvašenja poboljšavaju i antistatička svojstva materijala. Modifikovanje površine polimera je ograničeno na debljinu od 10–30 nm [4].

Tabela 5. Hemijski sastav PTFE-a obrađenog kiseoničnom plazmom utvrđen XPS tehnikom u funkciji od vremena obrade [7]

Table 5. XPS composition of oxygen plasma treated PTFE as a function of treatment time [7]

Vreme obrade, min	Hemijski sastav, %		
	C	F	O
Kontrolni	39,8	60,4	0,8
0,5	44,6	48,9	6,4
1,0	42,7	51,1	7,1
2,0	42,6	50,9	6,5
5,0	40,9	57,0	2,1
10,0	38,3	60,5	1,2
15,0	38,3	61,4	0,3

Najčešće se u ove svrhe koristi kiseonična plazma, koja istovremeno ostvaruje dva procesa: nagrizanje površine polimera i modifikovanje površine polimera formiranjem polarnih funkcionalnih grupa. Dominantnost ovih procesa zavisi od uslova obrade materijala što je ilustrovano obradom PTFE kiseoničnom plazmom sa rezultatima prikazanim u tabeli 5 [7]. Očigledno je da na početku obrade raste sadržaj kiseonika, a opada sadržaj fluora. Nakon 2 min obrade XPS spektar površine polimera odgovara ugljovodonicima koji sadrže kiseonik, da bi se posle 15 min obrade vratio na spektar koji je sličan prvobitnom spektru PTFE. Na taj način je utvrđeno da u prvo vreme dolazi do modifikovanja površine uvođenjem novih funkcionalnih grupa, da bi produžavajem vremena obrade nagrizanje polimera postalo dominantno, ukazujući još jednom da se pravilnim izborom parametara obrade plazmom mogu favorizovati određeni procesi u cilju dobijanja željenih efekata obrade.

Aktiviranje plazmom je posebno iskorišćeno u automobilske industriji za bojenje i lakiranje branika i instrument panela, ali je svakako najvažnija oblast primene sektor ambalaže [1,7]. Različite folije i materijali koji se koriste za ambalažu nisu u stanju da vežu boju bez prethodne obrade plazmom. Naročito je rasprostranjena upotreba polietilena koji je jeftin i ima odlična mehanička svojstva, ali je inertan i ima malu površinsku energiju, tako da se javljaju problemi pri štampanju i vezivanju. Ovi problemi se prevazilaze aktiviranjem površine polimera plazmom.

Bolja adhezijska svojstva polimera su naročito važna za proizvodnju kompozita i biomaterijala. Naime, mehanička svojstva kompozita zavise od fizičkih svojstava matrice i fizičkih svojstava vlakana kao što su prečnik, dužina, zapremina, krutost i stepen orijentisanosti. U osnovi, ponašanje kompozita određeno je interakcijom funkcionalnih grupa matrice sa funkcionalnim grupama vlakna [7,20]. Da bi se poboljšalo vezivanje matrice za vlakno, neophodno je modifikovati površinu vlakna. U tom pogledu, plazma daje odlične rezultate, pa se pokazalo npr. da se za ugljenična vlakna obrađena kiseoničnom plazmom odlično vezuje epoksi smola,

zahvaljujući oksidaciji površine ugljeničnih vlakana. Takođe se obradom polietilenskih vlakana amonijačnom plazmom obezbeđuje značajno bolja adhezija epoksi smole kao rezultat uspostavljanja kovalentnih veza formiranjem amino grupa na površini polietilena koje potiču od amonijačne plazme [7]. Posebno zanimljiva istraživanja se odnose na obradu plazmom aramidnih vlakana velike jačine i modula elastičnosti, kao i ojačanih polietilenskih i polipropilenskih vlakana, u cilju poboljšanja vezivanja za matricu na bazi smola ili gume [21,22].

U oblasti biomedicine plazma se koristi za modifikovanje biomaterijala za različite primene uključujući opremu i implantate, dijagnostiku i terapije [7]. Koristi se u proizvodnji kontaktnih sočiva, veštačkih krvnih sudova, katetera, proteza, membrana za dijalizu i materijala za obnavljanje i zamenu kostiju [7]. Naročito je zapažena uloga plazme u proizvodnji kontaktnih sočiva koja moraju imati zadovoljavajuću propustljivost kiseonika i hidrofilitnost. Za proizvodnju sočiva se npr. koristi materijal pod komercijalnim nazivom Menicon O<sub>2</sub> koji predstavlja kopolimer alkilakrilata i siloksana [7]. Siloksan kopolimeru obezbeđuje odličnu propustljivost kiseonika, ali značajno smanjuje hidrofilitnost negativno utičući na interakciju između filma suza i površine sočiva. Obradom kiseoničnom plazmom znatno se povećava hidrofilitnost materijala, čime se ostvaruje bolji komfor nošenja.

Za dobijanje hidrofilitnih površina uglavnom se upotrebljava kiseonična plazma, mada se za generisanje posebno hidroksilnih i karbonilnih grupa na površini materijala može uspešno koristiti i vodena para što je iskorišćeno kod polimetilmetakrilata koji se zbog specifičnih mehaničkih, hemijskih i optičkih svojstava upotrebljava u proizvodnji Pleksiglasa<sup>®</sup>, kontaktnih sočiva i kod litografije elektronskim snopom [23].

Neosporno je da se obradom polimera plazmom postiže izuzetna efikasnost i raznovrsnost svojstava, ali je problem loša postojanost dobijenih efekata u dužem vremenskom periodu [13]. Ova pojava je poznata kao starenje (engl. ageing) i javlja se usled veće pokretljivosti polimernih lanaca na površini nego u unutrašnjosti, a može biti potpomognuta difuzijom oksidisanih molekula male relativne molekulske mase u unutrašnjost i okretanjem polarnih grupa sa površine ka unutrašnjosti materijala. Pri starenju se javlja i relaksacioni mehanizam kod molekula, težeći da smanji površinsku energiju koja je u direktnoj funkciji pokretljivosti lanaca [4]. Stoga se sadržaj polarnih funkcionalnih grupa na površini može promeniti vremenom pod uticajem sredine i temperature. Osim toga, veliki uticaj na starenje materijala imaju materije koje ulaze u sastav polimera i koje lako iz unutrašnjosti difunduju na površinu menjajući proizvedena svojstva. Za suzbijanje starenja preporučuje se povećanje stepena kristalnosti i stepena orijentisanosti površine polimera, povećanje umreženosti površine, čime se smanjuje pokretljivost lanaca, ali i sprovođenje narednih faza proizvodnje odmah nakon obrade plazmom čime se efekti plazme mogu trajno iskoristiti [4,7].

Za hidrofobiziranje površine polimera i postizanje specifičnih svojstava materijala depozicijom tankih slojeva (npr. zaštita od mehaničkog dejstva, otpornost na agresivne hemikalije, separaciona svojstva) sve češće se umesto konvencionalnih postupaka primenjuje polimerizacija plazmom (engl. plasma polymerization). Polimerizacijom plazmom se formira ultra tanki sloj čije je nastajanje inicirano dejstvom plazme na paru ili gas monomera [24–26]. U prvoj fazi se organski molekuli izloženi pražnjenju bombarduju elektronima, kada dolazi do njihove fragmentacije u radikale. Plazma–hemijskim reakcijama između radikala generišu se veći molekuli formirajući izrazito umreženi polimer koji se vezuje za površinu materijala. Ovako formirani polimer se naziva plazma polimer (engl. plasma polymer).

Polimerizacija plazmom pruža mogućnost depozicije (engl. plasma deposition) tankih slojeva polimera debljine reda veličine nekoliko desetina nm do jednog  $\mu\text{m}$ . Pri tome se oni praktično mogu generisati na bilo kojoj vrsti supstrata, uključujući metal, staklo, keramiku, polimerne i tekstilne materijale. Jedan od najbitnijih preduslova za uspešnu depoziciju plazma polimera je postizanje odgovarajuće adhezije, koja zavisi od prirode supstrata, brzine depozicije i debljine plazma polimernog filma. Bolja adhezija se ostvaruje kod sporije depozicije, tanjih slojeva polimera i polarnog supstrata [7].

Plazma polimeri imaju veoma složenu strukturu koja ne zavisi samo od uslova obrade plazmom, već i od strukture, pritiska i protoka monomera. Da bi došlo do polimerizacije monomeri bi trebalo da imaju polimerizujuće strukture koje podrazumevaju npr. postojanje dvostruke ili trostruke veze ili pak cikličnih struktura [7]. Mogu se koristiti različiti monomeri, ali su najčešće proučavane fluorokarbonske, sulfidne, siloksanske i silanske plazme [24]. Kao monomer se može koristiti i metan koji se ne može polimerizovati konvencionalnim postupcima polimerizacije [24,26]. Međutim, plazma polimeri nemaju strukturu konvencionalnih polimera, ni u hemijskom ni u fizičkom smislu [24]. Plazma polimeri su uglavnom amfoterni umreženi materijali čija je gustina veća od one kod konvencionalnog polimera na bazi istog monomera. Polimerizacijom plazmom se proizvodi osim željenog plazma polimera niz sporednih proizvoda kao što su rastvorljivi polimeri, nerastvorljivi filmovi, gasovi, prahovi, ulja, itd. Ipak, regulacijom parametara obrade plazmom moguće je stvaranje plazma polimera koji ima strukturu približno istu onoj kod konvencionalnog polimera.

Ugljovodonične plazme na bazi metana, etana, etilena, acetilena i benzena su našle široku primenu kod proizvodnje polimernih filmova koji su otporni na abraziju i koji poseduju antirefleksiona svojstva. Nanošenjem sloja debljine 5 nm plazma polimerizovanog metana na silikonsku gumu prevazilaze se nedostaci ovog materijala u proizvodnji kontaktnih sočiva, jer se povećava hidrofilitnost i smanjuje lepljivost [7].

Fluorokarbonske plazme se najčešće koriste za dobijanje hidrofobnih i oleofobnih površina. Posebno se

velike mogućnosti pružaju u medicini i oblasti tehničkog tekstila. Za bolje vezivanje matrice za vlakna nije uvek potrebno hidrofilizovati površinu vlakana, posebno kada se kao vlakna koriste neka hidrofilna prirodna vlakna. Kao podna obloga u automobilima može se koristiti sistem koji se sastoji iz vlakana lana i polipropilenske matrice. Da bi se obezbedilo vezivanje ovih komponenata, potrebno je plazma polimerizacijom naneti na vlakna lana tanak sloj polimera koji ima hidrofobna svojstva [27].

Materijali sa deponovanim fluorokarbonskim slojem su pogodni za imobilizaciju različitih proteina, ali i kod implantacije krvnih sudova za sprečavanje tromboze [7].

Plazma polimeri na bazi organosilicijumovih monomera pokazuju hemijsku i toplotnu otpornost, kao i izuzetna električna, optička i biomedicinska svojstva. Stoga oni mogu naći primenu kod proizvodnje dielektričnih prevlaka i enkapsulacije u mikroelektronici, kao antirefleksione prevlake u konvencionalnoj optici ili kao biokompatibilni materijali u medicini. Pri tome se primenjuju različiti organosilicijumovi monomeri–prekursori uključujući silane, disilane, disiloksane, itd. [24].

Interesovanje za depoziciju filmova koji sadrži metal je sve izraženije u oblastima gde je potrebno obezbediti adekvatnu otpornost na koroziju ili antistatička i antirefleksiona svojstva [28,29]. Tako plazma polimeri sa germanijumom i kalajem, nastali od tetrametilgermanijuma  $((\text{CH}_3)_4\text{Ge})$  i tetrametilkalaja  $((\text{CH}_3)_4\text{Sn})$ , imaju veliki potencijal za primenu kod gasnih senzora [7].

Polimerizacija plazmom može naći primenu u proizvodnji kompozitnih membrana za razdvajanje gasova zahvaljujući ultra tankom polimernom filmu koji obezbeđuje visoku vrednost tačke proboja [24]. Pored niza mogućnosti koje se pružaju kod separacionih procesa u industrijskim uslovima, zanimljiva je praktična primena plazma polimerizacije za proizvodnju PET ambalaže [1]. Naime, za suzbijanje propustljivosti PET flaša sa gaziranim pićima prema kiseoniku iz vazduha i ugljen–dioksidu iz pića, vrši se deponovanje tankog sloja amornog ugljenika korišćenjem acetilena kao gasa, ili pak nanošenjem silicijum–oksidnog sloja sa spoljašnje strane flaše čime se smanjuje propustljivost za gasove za faktor 4, a da ne dolazi do promene transparentnosti ambalaže [1].

## OBRADA TEKSTILNIH MATERIJALA PLAZMOM

Ideja o obradi tekstilnih materijala niskotemperaturnom plazmom datira iz druge polovine šezdesetih godina XX veka, kada su mnogi naučnici istraživali mogućnosti modifikovanja vunениh, a nešto kasnije i pamučnih materijala plazmom, ali bez komercijalnog interesa [30–33]. Naglo interesovanje za plazma tehnologiju obnovljeno je dvadesetak godina kasnije sa uvođenjem rigoroznih ekoloških propisa koji su nametnuli niz ograničenja tekstilnoj industriji posebno u razvijenim industrijskim zemljama [34–36].

Zahtevi u pogledu kvaliteta otpadnih voda naročito su pogodili vunarsku industriju u kojoj hlorovanje predstavlja osnovu velikog broja postupaka korišćenih u pripremi vune za štampanje, u obradi protiv pilinga i skupljanja usled filcanja, za modifikovanje opipa, itd. [37–39]. Mada se hlorovanjem postižu odlični rezultati u oplemenjivanju vune, ovim postupkom se generišu velike količine adsorbirajućih organskih jedinjenja hlora (AOX) čije su koncentracije u otpadnim vodama ograničene [34,35]. Tako se plazma tehnologija, kao pre svega ekološki opravdan postupak, nametnula kao moguća alternativa hlorovanju.

Dosada je najveći broj istraživanja bio fokusiran na obradu vune plazmom (kiseoničnom, vazdušnom, argonskom) u cilju smanjenja skupljanja usled filcanja [40–42]. Obradom vune plazmom dolazi do promene topografije i hemijskog sastava površine vlakna [43–46], odnosno do promene frikcionih svojstava i povećanja hidrofilitnosti usled formiranja novih polarnih grupa na površini vlakna [35,43]. Iako se obradom plazmom skupljanje usled filcanja značajno smanjuje, za dobijanje mašinski perive vune neophodna je naknadna obrada polimerom, npr. na bazi izocijanata, što je prikazano u tabeli 6 [47–49]. Takođe se ovim postupkom prevazilaze problemi pilinga kod vunjenih površinskih struktura, što se pripisuje promeni frikcionih svojstava vlakna [50].

Tabela 6. Površinsko skupljanje vunenog topsa prema IWTO TM31 [49]

Table 6. Area shrinkage of wool tops according to IWTO TM31 [49]

Obrada	Površinsko skupljanje, %
Neobrađen	69
Plazma	21
Plazma+polimer	1,3
Hlorovanje/Chlor Hercosett	1

Obrada plazmom se pokazala efikasnom u pripremi vunjenih tkanina i pletenina za štampanje, kako se već nakon kratkog vremena obrade plazmom (kiseoničnom, vazdušnom, argonskom, koronom) značajno povećava intenzitet obojenja usled povećane sposobnosti kvašenja i pojačanog bubrenja vlakana [51–53]. Pošto je obrada plazmom ograničena na površinski sloj vlakna debljine oko 10 nm, maksimalan broj mesta u vlaknu gde se mogu vezati molekuli boje ostaje gotovo nepromenjen, pa nije primećeno značajno povećanje završnog iscrpljenja boje pri bojenju vune kiselim bojama [45,54–56]. Međutim, brzina iscrpljenja se znatno povećava, tako da se vreme bojenja može skratiti, što je od značaja s ekonomskog aspekta.

S obzirom na izuzetne rezultate dobijene tokom laboratorijskog ispitivanja mogućnosti primene plazme u modifikovanju svojstava vune, otišlo se korak dalje, tako da su zaživela prva industrijska postrojenja za obradu vune plazmom. Prvi uređaji su uglavnom bili zatvoreni

diskontinualni sistemi koji rade pri niskom pritisku i kod kojih je bila moguća varijacija parametara procesa (vremena obrade, snage, protoka gasa, razmaka između elektroda) [37,57–59]. Osnovni problem ovakvih sistema su skupe vakuum pumpe koje obezbeđuju rad pri niskim pritiscima. Novija postrojenja za obradu vune plazmom rešavaju ovaj problem radom na atmosferskom pritisku odnosno primenom dielektričnog barijernog pražnjenja [49,60]. Ovakav jedan sistem ima svojih prednosti, ali se regulacija parametara plazme i stabilnost u odnosu na varnice i lučna pražnjenja ostvaruje mnogo lakše kod rf pražnjenja [61].

Obradom svile azotnom plazmom se značajno povećava sposobnost kvašenja i brzina bojenja, dok se primenom CF<sub>4</sub> plazme postiže drastično povećanje ugla kvašenja sa 0° na 136° usled inkorporacije atoma fluora na površini vlakna [5]. Sve je popularniji postupak obrade svilene pređe metakrilamidnom (MAA) plazmom u cilju otežavanja i povećanja higroskopnosti [62]. Ukoliko se želi veći stepen otežavanja svile, kalemnjenje (engl. plasma grafting) sa MAA plazmom može biti upotpunjenno tradicionalnim postupkom obrade sa rastvorima kalaj-hlorida, dinatrijum-fosfata i natrijum-silikata, a da se pri tome afinitet svile prema bojama samo neznatno menja.

Proučavanje uticaja plazme na modifikovanje celuloznih vlakana je pretežno fokusirano na pamuk, mada ima i istraživanja koja se bave lanom i konopljom [63–65]. Obrada pamučne češljane trake koronom rezultira značajnim povećanjem predivosti, jačine pređe i pletenine, otpornosti pletenine na abraziju, sposobnosti kvašenja i poboljšanjem svojstava bojenja [32,66–67]. Pri dužim vremenima obrade argonskom plazmom dolazi do pojave gubitka mase pamučne tkanine verovatno usled uklanjanja zaostalih voskova sa površine [67], što se može iskoristiti kao zamena za konvencionalni mokri postupak iskuvavanja pamuka jer se postižu gotovo identični efekti [5].

ESR spektroskopijom je utvrđeno da se obradom pamuka plazmom (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>, CO i CF<sub>4</sub>) relativni intenziteti slobodnih radikala značajno povećavaju čime je ukazano da u hemijskom modifikovanju površine vlakna značajan doprinos imaju reakcije sa slobodnim radikalima [68]. Slobodni radikali na površini vlakna igraju važnu ulogu u reakcijama polimerizacije i umrežavanja, što je iskorišćeno za dobijanje vodoodbojnih tkanina primenom ugljovodoničnih i fluorokarbonskih plazmi, kada se na površini formiraju CH<sub>3</sub> ili CF<sub>3</sub> grupe. Obrada pamučne tkanine etilenskom plazmom pokazala se veoma efikasnom za dobijanje tehničkog tekstila sa vodooodbojnim karakteristikama [69].

Aplikativni potencijal plazme u oblasti modifikovanja sintetskih vlakana je ogroman, a zasniva se na funkcionalizaciji, modifikovanju morfoloških i elektrokinetičkih svojstava površine. Stoga, efekti koji se mogu postići zavise prvenstveno od primenjenog gasa i vrste vlakna. Obradom PET, PA6 i PAN vlakana argonskom ili reaktivnim plazmama obezbeđuje se značajno povećanje sposobnosti kvašenja i skraćenje vremena bojenja [5,70–72].

Tako se obradom PET vlakana vazdušnom plazmom, vreme bojenja skraćuje za 6–42% na temperaturi bojenja od 100°C, a za 5–22% na temperaturi od 130°C [70]. Poznato je da sportska odeća od PES vlakana pokazuje odlična svojstva pri nošenju, ali se komfor nošenja može značajno poboljšati obradom plazmom, jer se povećanjem hidrofilnosti i specifične površine vlakna poboljšava transport vlage kroz materijal [71]. Takođe je uočeno povećanje električne provodljivosti PAN i PET vlakana, ali nema bitnijeg uticaja na provodljivost PA vlakana [71].

Današnja istraživanja su više orijentisana na modifikovanje sintetskih vlakana za proizvodnju tehničkog tekstila [5, 72, 73]. Obradom fluorokarbonskim plazmama PA i PET tkanine postaju hidrofobne i vodoodbojne, a postojanost ovog efekta zavisi pre svega od hemijske strukture fluorokarbonskog polimera. Vodoodbojnost se smanjuje posle pranja i sušenja, što ukazuje na mogućnost pojave rotacije molekularnih segmenata na površini vlakna. Naknadna XPS analiza ukazuje da reaktivne čestice fluorokarbonske plazme imaju dominantnu ulogu u modifikaciji površine polimera, mada se ne može ni ignorisati uticaj polimerizacije plazmom.

## ZAKLJUČAK

Plazma tehnologija je već zaživela u mnogim granama industrije pre svega zbog odlične efikasnosti, ekološke i ekonomske prihvatljivosti. Uprkos velikoj efikasnosti, uvođenje ove relativno nove tehnologije u industrijske okvire još uvek je veoma skupo i proćiće svakako dosta vremena da bude šire prihvaćena, posebno kada je tekstilna industrija u pitanju. Dalji pravci razvoja su usmereni na usavršavanje postojećih tehnika obrade različitih materijala plazmom, ali čine se posebno važnim pokušaji da se ova tehnologija primeni u modifikovanju žive materije što bi se iskoristilo čak i u lečenju kancerogenih oboljenja.

U analizi mogućnosti primene ovih tehnologija u industriji naše zemlje mora se povesti računa da se plazma uređaji u najvećem broju slučajeva ne mogu naći u prodajnim programima proizvođača opreme već se razvijaju saradnju proizvodnih organizacija sa naučnim institucijama. Ovo je razumljivo pošto je neophodno naći optimalne uslove za svaku posebnu aplikaciju za svaku proizvodnu liniju.

## LITERATURA

- [1] Anon., *Plasmatechnik, Prozessvielfalt und Nachhaltigkeit*, Bundesministerium fuer Bildung und Forschung, Bonn (2000)
- [2] H.V. Boenig, *Plasma Science and Technology*, Cornell University Press, London (1982)
- [3] A. Grill, *Cold Plasma in Materials Fabrication – From Fundamentals to Applications*, IEEE Press, New York (1994)
- [4] E.M. Liston, *Plasmas and Surfaces – A Practical Approach to Good Composites*, Kluwer Academic Publishers, London (1993)
- [5] M. Ueda, S. Tokino, *Rev. Prog. Coloration*, **26** (1996) 9.
- [6] T. Bahners, E. Schollmeyer, *Textil Praxis International*, **49** (1994) 422.
- [7] C.M. Chan, T. M. Ko, H. Hiraoka, *Surface Science Reports*, **24** (1996) 1.
- [8] Z.Lj. Petrović, F. Tochikubo, S. Kakuta, T. Makabe, *J. Appl. Phys.*, **73** (1993) 2163.
- [9] S. Kakuta, F. Tochikubo, Z.Lj. Petrović, T. Makabe, *J. Appl. Phys.*, **74** (1993) 4923.
- [10] K. Hioki, H. Hirata, S. Matsumura, Z.Lj. Petrović, T. Makabe, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18** (2000) 864.
- [11] A. Okigawa, T. Makabe, Z.Lj. Petrović, T. Shibagaki, T. Kogawa, A. Itoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) 1890
- [12] M. Tadokoro, H. Hirata, N. Nakano, Z.Lj. Petrović, T. Makabe, *Phys. Rev. E.*, **58** (1998) 7823.
- [13] B. Tomčik, D.R. Popović, I.V. Jovanović, Z.Lj. Petrović, *Journal of Polymer Research*, **8** (2001) 259.
- [14] S. Manola, Z.Lj. Petrović, R.M. Jankov, *Proceedings 16th SPIG XVI Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases, Belgrade (1993)* 285.
- [15] Z.Lj. Petrović, T. Makabe, *Material Science Forum*, **47** (1998) 282.
- [16] M. Shibata, T. Makabe, N. Nakano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995) 6230.
- [17] M. Shibata, N. Nakano, T. Makabe, *J. Appl. Phys.*, **77** (1995) 6181.
- [18] <http://www.igb.fhg.de/GVT/en/SurfModification.en.html>
- [19] *Plasma and Surface Techniques at Fraunhofer Institut for Finishing Techniques and Applicative Material research, Publication of the IFAM, Germany*
- [20] W.G. Pitt, J. E. Lakenan, A. B. Strong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48** (1993) 845.
- [21] T. Takata, H. Watanabe, *Japanese Journal of Tribology*, **41** (1996) 1255.
- [22] D. Bechter, S. Berndt, R. Greger, W. Oppermann, *Technische Textilien*, **42** (1999) 14.
- [23] T.G. Vargo, J.A. Gardella, Jr. and L. Salvati, *J. Polym. Sci.*, **27** (1989) 1267.
- [24] P.W. Kramer, Y.S. Yeh, H. Yasuda, *Journal of Membrane Science*, **46** (1989) 1.
- [25] F. Huber, J. Springer, M. Muhler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63** (1997) 1517.
- [26] Annon., *J. Appl. Polym. Sci.*, **62** (1996) 951.
- [27] T. Merten, H. Thomas, H. Höcker, *Taschenbuch fuer die Textilindustrie 1997*, Verlag Schiele und Schoen, Berlin (1997) 297.
- [28] T.H. Ying, A.M. Sarmadi, C.E.C.A. Hop, F. Denes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55** (1995) 1537.
- [29] G. Akovali, Z.M.O. Rzaev, D.H. Memedov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58** (1995) 645.
- [30] W.J. Thorsen, R.Y. Kodani, *Textile Res. J.*, **36** (1966) 651.
- [31] W.J. Thorsen, *Textile Res. J.*, **38** (1968) 644.
- [32] G.M. Abbott, *Textile Res. J.*, **47** (1977) 141.
- [33] G.M. Abbott, G.A. Robinson, *Textile Res. J.*, **47** (1977) 199.
- [34] G.B. Guise, *DWI Reports*, **108** (1991) 627.
- [35] W. Rakowski, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, No. **3** (1995) 45
- [36] R. Hönings, R. Peters, B.M. Müller, H. Thomas, H. Höcker, *Proceedings 9th Int. Wool Text. Res. Conf., Biella, Italy, Vol. I (1995)* 300.
- [37] M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, R. Trajković, Z.Lj. Petrović, *Hem. ind.*, **53** (2) (1999) 47.
- [38] K.M. Byrne, J. Godau, *Proceedings 9th Int. Wool Text. Res. Conf., Biella, Italy, Vol. IV (1995)* 415.
- [39] V. Bell, *J. Soc. Dyers Colour.*, **104** (1998) 159.
- [40] T. Merten, H. Thomas, H. Höcker, *Proceedings 9th Int. Wool Text. Res. Conf., Biella, Italy, Vol. IV (1995)* 386.
- [41] K.M. Byrne, W. Rakowski, A. Ryder, S.B. Havis, *Proceedings 9th Int. Wool Text. Res. Conf., Biella, Italy, Vol. IV (1995)* 422.
- [42] K.J. Dodd, C.M. Carr, B. Kidd, K. Byrne, *J. Soc. Dyers Colour.*, **111** (1995) 63.
- [43] T. Klausen, H. Thomas, H. Höcker, *Proceedings 9th Int. Wool Text. Res. Conf., Biella, Italy, Vol. II (1995)* 241.
- [44] P. Jovančić, D. Jocić, P. Erra, R. Molina, M.R. Juliá, *European Microscopy and Analysis, January (1998)* 15.



- [45] M. Radetić, Magistarska teza, TMF, Beograd (1998).
- [46] P. Jovančić, D. Jocić, B. Tomčik, M. Radetić, Z.Lj. Petrović, M.R. Juliá, P. Erra, *European Microscopy and Analysis*, November (2001) 5.
- [47] M. Zuchairah, M.T. Pailthorpe, S.K. David, *Textile Res. J.*, **67** (1997) 69.
- [48] R. Fellenberg, *Proceedings 10th Int. Wool Text. Res. Conf.*, Aachen, Germany, (2000) CD-ROM, PL-2.
- [49] Annon., *Info Phys Tech*, VDI Technologiezentrum Physikalische Technologien, Duesseldorf, Germany, (32) (2001)
- [50] M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, R. Trajković, Z.Lj. Petrović, B. Tomčik, *Proceedings 3rd International Conference "New Products and Production Technologies for a New Textile Industry"*, Gent, Belgium, (1999) 356.
- [51] M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, R. Trajković, Z.Lj. Petrović, *Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter*, **32** (4) (2000) 55.
- [52] M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, R. Trajković, Z.Lj. Petrović, *Proceedings 19th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases*, Zlatibor, Yugoslavia, (1998) 553.
- [53] J. Ryu, T. Wakida, T. Takagishi, *Textile Res. J.*, **61** (1991) 595.
- [54] H. Thomas, H. Höcker, *Proceedings 9th Int. Wool Text. Res. Conf.*, Biella, Italy, Vol. **IV** (1995) 351.
- [55] M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, R. Trajković, Z.Lj. Petrović, *Proceedings 1st International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries*, Chemical Sciences and Industry, Halkidiki, Greece, Vol. **I** (1998) 517.
- [56] T. Wakida, M. Lee, Y. Sato, S. Ogasawara, Y. Ge, S. Niu, J. Soc. Dyers Colour., **112** (1996) 233.
- [57] Tehnička literatura, INTES spa., Italija
- [58] Tehnička literatura, Sando Iron Works Co. Ltd and Unitika Research Laboratory, Inc., Japan
- [60] H.U. Poll, S. Schreiter, *Textilveredlung*, **79** (6) (1998) 466.
- [61] Z.Lj. Petrović, M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, *Glas, SA-NU*, (2003) u štampi
- [62] M. Tsukada, G. Freddi, Y. Ishiguro, H. Shiozaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50** (1993) 1519.
- [63] K.K. Wong, X.M. Tao, C.W.M. Yuen, K.W. Yeung, *J. Soc. Dyers Colour.*, **116** (2000) 208.
- [64] K.K. Wong, X.M. Tao, C.W.M. Yuen, K.W. Yeung, *Textile Res. J.*, **70** (2000) 886.
- [65] T. Topalović, M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, D. Pešić, Z.Lj. Petrović, *Zbornik radova 41. Savetovanje Srpskog Hemijskog Društva*, Beograd, (2003) 236.
- [66] W.J. Thorsen, *Textile Res. J.*, **41** (1971) 455.
- [67] W.J. Thorsen, *Textile Res. J.*, **44** (1974) 422.
- [68] J.R. Chen, *J. Appl. Polymer Sci.*, **62** (1996) 1325.
- [69] H. Thomas, B. Denda, M. Hedler, M. Käsemann, C. Klein, T. Merten, H. Höcker, *Melliand Textilberichte*, **79** (1998) 350.
- [70] G.W. Urbanczyk, *Zbornik radova, III Jugoslovenski simpozijum o hemiji i tehnologiji vlakana i tekstila*, Beograd, Jugoslavija, (1990) 3
- [71] A. Hesse, H. Höcker, *IWTO Meeting, Harrogate, Great Britain*, Report No. **12** (1995)
- [72] T. Wakida, S. Tokino, *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, **21** (1996) 69.
- [73] Y. Iriyama, T. Yasuda, D.L. Cho, H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39** (1990) 249.

## SUMMARY

### APPLICATION OF PLASMA TECHNOLOGY FOR THE MODIFICATION OF POLYMER AND TEXTILE MATERIALS

(Review paper)

Maja M. Radetić<sup>1</sup>, Zoran Lj. Petrović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Textile Engineering Department, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

<sup>2</sup>Institute of Physics, Zemun

Plasma treatment is based on the physico-chemical changes of the material surface and as an ecologically and economically acceptable process it can be an attractive alternative to conventional modifications. The possibilities of plasma technology application to the modification of polymer and textile materials are discussed.

Different specific properties of the material can be achieved by plasma cleaning, etching, functionalization or polymerization. The final effects are strongly influenced by the treatment parameters (treatment time, pressure, power, gas flow), the applied gas and nature of the material. The plasma treatment of polymers is predominantly focused on cleaning and activation of the surfaces to increase adhesion, binding, wettability, dyeability and printability. Current studies deal more with plasma polymerization where an ultrathin film of plasma polymer is deposited on the material surface and, depending on the applied monomer, different specific properties can be obtained (i.e. chemical and thermal resistance, abrasion resistance, antireflexion, water repellence, etc.).

Plasma application to textiles is mostly oriented toward wool and synthetic fibres, though some studies also consider cotton, hemp, flax and silk. The main goal of plasma treatment is to impart a more hydrophilic fibre surface and accordingly increase wettability, dyeability, printability and particularly, shrink resistance in the case of wool. Recent studies have favoured technical textiles, where plasma polymerization can offer a wide range of opportunities.

Key words: Plasma • Polymer • Textile • Plasma polymerization • Plasma functionalization •  
 Ključne reči: Plazma • Polimer • Tekstil • Polimerizacija plazmom • Funkcionalizacija plazmom •