

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE

Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie

Katedra chemickej technológie dreva, celulózy a papiera

Práca ŠVOČ

Vplyv nízkoenergetickej plazmy na povrchové vlastnosti dreva

Vypracoval: Michal Hnát

Vedúci práce: Ing. Radovan Tiňo

Konzultanti: Doc. Ing. Svetozár Katuščák, CSc.

Prof. Ing. Vlasta Brezová, DrSc.

Bratislava 2005

OBSAH

OBSAH 2
1. Úvod 3
2. Ciele 4
3. Teoretická časť 5
3.1. Teória plazmy 5
3.2. Dielektrické bariérové výboje 7
3.3. Priebeh plazmovania 7
3.4. DSCBD zariadenie 9
3.5. Predpokladaný mechanizmus reakcie pri plazmovaní 12
4. Experimentálna časť... 13
4.1. Podmienky experimentu 13
4.2. Zariadenie v podmienkach KDCP... 13
4.3. Grafy a schémy 14
5. Výsledky a diskusia 18
6. Záver 19
7. Literatúra 20

1. ÚVOD

Drevo, ako ekologický a obnoviteľný materiál, nachádza nové širšie uplatnenie vďaka kombinácií nových alebo zlepšených špecifických vlastností ako sú napríklad zlepšená adhézia povrchov k lepidlám a náterovým látkam, hydrofóbnosť, stabilita voči UV žiareniu, a vynikajúce mechanické vlastnosti kompozitných materiálov na báze dreva. Bežné drevené materiály veľmi často nemajú povrchové vlastnosti potrebné pre náročné aplikácie. Na zušľachtovanie lacných a ľahko dostupných východzích drevných materiálov na cenné finálne produkty sa preto bežne používajú napr. promotéri adhézie obsahujúce prchavé organické zlúčeniny a rôzne iné chemikálie. Použitie týchto chemikálií je však často problematické zo zdravotného i environmentálneho hľadiska. Napríklad podľa súčasnej sprísnenej legislatívy EC o priemyselných tekutých odpadoch obsah formaldehydu v lepidlách pre preglejkové panely, laminované drevené panely a panely z podobných materiálov nesmie presiahnuť 0,5% hmotnosti [1]. Ako dôsledok vznikla trvalá potreba vývoja environmentálne priateľnejších, účinnejších a menej nákladných netradičných metód povrchových úprav dreva [2,3], vrátane postupov založených na využití neizotermickej plazmy [4].

Aplikácia neizotermickej plazmy je dobre odskúšanou a široko používanou technikou na leptanie a povrchové úpravy v elektronickom priemysle. Neizotermická plazma sa čoraz viac sa používa na úpravy polymérnych povrchov i v leteckom, automobilovom, zdravotníckom, obalovom a textilnom priemysle.

2. CIELE

Cieľom mojej práce je:

- potvrdiť aktiváciu povrchu dreva vznikom radikálov
- určiť typ vznikajúcich radikálov
- sledovať vplyv podmienok pri experimente na účinnosť plazmy
- vybrať najlepšie podmienky plazmovania pre aktiváciu povrchu bukového dreva.

3. TEORETICKÁ ČASŤ

3.1 Teória plazmy

Podľa teórie energetická plazma narúša molekulové väzby na povrchu substrátu, ktoré následne rekombinujú s voľnými radikálmi tvorenými v objeme plazmy, čím dochádza k tvorbe nových funkčných skupín na povrchu a ďalej podľa podmienok k očkovaniu, presieťovaniu alebo k polymerizácii a tvorbe vrstvy [7]. Za prítomnosti kyslíka dochádza k rýchlej oxidácii, čo zvyšuje polaritu a celkovú povrchovú energiu, pričom ľahko dochádza k degradácii povrchu a tvorbe nízkomolekulových produktov [8, 9]. Najmä pri nanášaní vrstiev a farieb na vodnej báze je nárast energie povrchu veľmi potrebný.

Za určitých podmienok môže dôjsť k zosilenému leptaciemu účinku plazmy, až k stenšovaniu papiera a v závislosti na pracovnom plyne plazmy aj k jeho postupnej hydrofobizácii na nízku úroveň povrchovej energie [10]. Hydrofobizácia papiera a celulóзовých materiálov sa však väčšinou dosahuje fluorináciou tenkej vrstvy, napr. v plazme fluorotrimetylsilánu (FTMS) [11], v CF_4 [2], v atmosferickej SF_6 plazme [12], alebo plazmovou polymerizáciou siloxánov (hexametyldisiloxán) [13], kde bola zistená presieťovaná štruktúra Si-O-Si a Si-O-C, alebo tiež pomocou bioaktívnych akrylátov [14].

Plazmou nazývame čiastočne alebo úplne ionizovaný plyn. Plazmu možno získať viacerými metódami, najčastejšie však elektrickým výbojom. Obsahuje vysokoenergetické aktívne častice – elektróny, excitované molekuly a atómy, množstvo radikálov, kladné a záporné ióny a UV i VUV fotóny. Ich vznik vo výboji zabezpečujú najmä reakcie elektrónu s ťažšími časticami v plyne. Nepružné zrážky vedú k vzniku aktívnych častíc:

- vzbudenie $e + A_2 \rightarrow e + A_2^*$
- disociácia $e + A_2 \rightarrow e + (A+A)$
- ionizácia $e + A_2 \rightarrow e + A_2^+$

ale môžu viesť i k zániku aktívnych častíc:

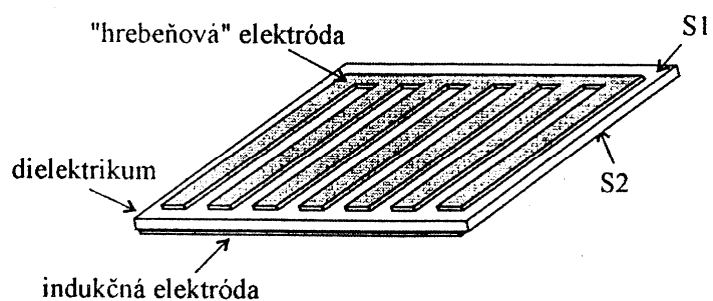
- rekombinácia $e + A_2^* \rightarrow e + A_2 + hv$

Excitované molekuly a radikály spôsobujú chemické zmeny na tuhom povrchu. Rekombinácia alebo deexcitácia energetických častíc plazmy na tuhom povrchu vedie k vzniku aktívnych skupín, centier, povrchových radikálov, ktoré povrch aktivujú. Za prítomnosti kyslíka sa povrch oxiduje, prítomnosť dusíka vedie k nitridácii povrchu a v čistom inertnom plyne dochádza k dehydrogenácii polymérnych povrchov v plazme.

Opracovanie plazmou je veľmi známa a široko akceptovateľná technika používaná v rôznych odvetiach priemyslu na zvýšenie zmáčavosti povrchu a zlepšenie adhézných vlastností polymérov a kompozitných materiálov ako plasty, sklo, keramika, textil, papier,

kartón a iné. Väčšina fyzikálnych procesov v plazme je komplikovaná a nie je úplne známa. Závisí od mnohých faktorov a prebieha rôznymi mechanizmami vrátane povrchového nabíjania, chemickej modifikácie, mechanického leptania, rozprašovania alebo depozície.

Elektródový systém je tvorený rovinnou, zväčša korundovou (Al_2O_3) platňou, elektródou v tvare individuálneho pásika alebo skupiny navzájom prepojených pásikov (pripomínajúcich hrebeň) na povrchu keramickej platne (S1) a druhou indukčnou elektródou na opačnej strane keramickej platne (S2). Práve Al_2O_3 ako dielektrikum sa používa kvôli svojej vysokej tepelnej vodivosti, vysokej dielektrickej pevnosti a chemickej odolnosti.



3.2. Dielektrické bariérové výboje

Dielektrické bariérové výboje (DBD) sú generované pomocou rôznych konfigurácií elektród, v ktorých sa v priestore medzi elektródami nachádza aspoň jedna dielektrická vrstva. Ich veľkou výhodou v porovnaní s nízkotlakými výbojmi alebo výbojmi budenými rýchlo rastúcim impulzným napätím pri atmosferickom tlaku je hlavne vysoká účinnosť tvorby voľných radikálov, metastabilov a excimérov.

Najrozsiahlejšou priemyselnou aplikáciou výbojov je ich využitie pri generovaní ozónu a v posledných rokoch sa využívajú na čerpanie CO₂ z excimérnych laserov a excimérnych lúčov. Veľmi sľubné sú výsledky niektorých experimentálnych štúdií, ktoré naznačujú ich ďalšie možné využitie pri povrchových úpravách polymérnych materiálov – ovrstvenie, čistenie a aktivácia povrchov, odstraňovanie škodlivých látok z povrchov.

DBD výboje sa používajú v širokej škále frekvencií (50 Hz až 50 kHz) a sú závislé od druhu pracovného plynu, tlaku a konfigurácie elektród. Medzi elektródami vzniká veľké množstvo mikrovýbojov, štatisticky náhodne rozložených v čase a priestore. Prechodu mikrovýboja do oblúkového bráni elektrický náboj, ktorý sa akumuluje v mieste kontaktu kanála mikrovýboja s dielektrickou bariérou. Prítomnosť dielektrika vedie k nutnosti napájať DBD striedavým alebo impulzným napätím. Kvôli dobrému kontaktu plazmy s opracovávaným substrátom sa sústreďuje pozornosť na využitie povrchového a koplanárneho bariérového výboja.

3.3. Priebeh plazmovania

Pri generácii neizotermickej plazmy dochádza účinkom silného elektrického poľa k ionizácii molekúl plynu, čím vznikajú elektróny a kladné ióny. Elektróny v silnom elektrickom poli získajú vysokú energiu odpovedajúcu teplote rádovo až 10⁴ K a pri ich zrážkach s molekulami plynu dochádza k tvorbe chemicky aktívnych častíc a vzbudených molekúl. Tieto pri kontakte s povrchom polymérneho materiálu, napr. celulózy, vyvolávajú roztrhnutie polymérneho reťazca a vznik voľných radikálov na povrchu materiálu. Týmto spôsobom možno plazmovým opracovaním dosiahnuť unikátne povrchové vlastnosti i pre následné nanosovanie a očkovanie inými druhmi polymérov. Teplota pracovného plynu sa pri generácii plazmy významne nezvyšuje, čiže molekuly plynu nie sú v tepelnej rovnováhe s elektrónami (termicky nerovnovážna, čiže neizotermická plazma), takže nedochádza k termickému poškodeniu opracovávaného polymérneho materiálu. Keďže pri opracovaní plazmou sa dosahujú žiaduce úžitkové povrchové vlastnosti modifikáciou len veľmi tenkej

povrchovej vrstvy vlákien o hrúbke rádovo 10 nm táto progresívna technológia spadá do oblasti nanotechnológií.

Nevýhodou bežne dostupných zariadení na povrchové úpravy polymérnych materiálov plazmou je skutočnosť, že pracujú iba pri nízkom tlaku, čo zvyšuje cenu zariadení a náklady, keďže je nevyhnutné používať kapitálovo náročné vákuové zariadenia obsluhované kvalifikovaným personálom. Pri nízkych tlakoch pracovného plynu je tiež prakticky nemožné kontinuálne opracovanie materiálov, čo je zvlášť významné a kritické v aplikáciách, kde sa *plazma pri nízkom tlaku* aplikuje na opracovanie drevených povrchov [5-8].



Obr.1. Skúšobné zariadenie (Tigres, Nemecko) pre povrchové opracovanie planárnych drevených kusov použitím štandardného bariérového výboja, resp. "priemyselnej koróny" [10-13].

3.4. DCSBD zariadenie

Súčasný trend v priemyselných aplikáciách nízкотеплотnej plazmy je nahradiť opracovanie plazmou vo vákuových systémoch opracovaním *plazmou pri atmosferickom tlaku* [9]. Hoci na opracovanie povrchu dreva [10-13] (viď obr.1) už boli testované plazmové technológie pôvodne určené na opracovanie polymérnych fólií a podobných materiálov pri atmosferickom tlaku, založené na štandardnom bariérovom výboji alebo zdrojoch plazmy typu „priemyselnej koróny“, dosiaľ nie je dostupné žiadne komerčné zariadenie použiteľné pre povrchové opracovanie dreva. Vážnou prekážkou komercializácie technológie na báze bariérového výboja alebo „priemyselnej koróny“ je veľká spotreba energie a bezpečnostné riziko spojené s použitím opracovaného dreveného materiálu ako druhej elektródy výboja.

Vysoká spotreba energie zdrojov plazmy pri atmosferickom tlaku testovaných na opracovanie drevených povrchov [10-13] je spôsobená hlavne tvorbou výbojovej plazmy v objemoch podstatne väčších než je objem, v ktorom sú generované aktívne častice reagujúce s opracovávaným povrchom (viď obr.1). Dôsledkom toho je podstatná časť výkonu výboja zbytočne rozptýlená v objeme plazmy, napríklad rekombinačnými procesmi a zohrievaním plynu. Ako sa už dokázalo v prípadoch plazmového opracovania textílií [14-19], fólií [20], a papiera [21], aplikácie tenkých (rádovo 0,1 mm) vrstiev plazmy generovaných pomocou „plazmových panelov“, ktoré sú v bezprostrednom kontakte s opracovávanými povrchmi, môžu poskytnúť podstatné výhody z hľadiska energetickej efektívnosti, expozičného času a technickej jednoduchosti.

Takéto plazmové panely môžu byť skonštruované s použitím nového plazmového zdroja s povrchovým výbojom (Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge – DCSBD) [14,20,21] vyvinutého kolektívom Prof. Černáka na Fakulte matematiky, fyziky a informatiky, Univerzity Komenského, ktorý je chránený prihláškami patentov [15, 22]. V DCSBD zdrojoch plazmy pracujúcich za atmosferického tlaku pracovného plynu je generovaná tenká vrstva makroskopicky homogénnej plazmy s vysokou hustotou na keramickom Al_2O_3 povrchu bez akéhokoľvek kontaktu s elektródami. Začiatkom roku 2004 bola založená spoločnosť *REDA Tech s.r.o.* s cieľom komerčnej výroby DCSBD plazmových zdrojov na Slovensku podľa pôvodnej technológie chránenej prihláškou patentu [22]. Laboratórne testy potvrdili nasledujúce unikátne vlastnosti DCSBD ako plazmových zdrojov, ktoré zreteľne odlišujú a z technického hľadiska nadradujú DCSBD zdroje vyššie spomínaným zdrojom nízкотеплотnej plazmy používaným v zahraničí:

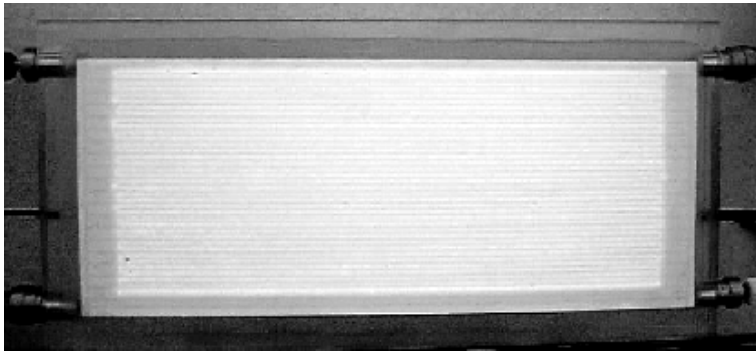
- **homogenita DCSBD plazmy sa zvyšuje s hustotou výkonu výboja a táto hustota výkonu sa pohybuje rádovo okolo 100 W/cm³**

Ako je zrejmé z obr. 2 tiež napr. z článku [23], DCSBD generuje tenkú (približne 0,3 až 0,5 mm) homogénnu vrstvu plazmy pri povrchovej hustote výkonu do 5 W/cm², ktorá vykazuje hustotu plazmového výkonu rádovo 100 W/cm³. Podľa našich vedomostí je toto najvyššia známa hustota výkonu u nízko-teplotnej neizotemickej plazmy medzi plazmovými zdrojmi doteraz testovanými pre aplikácie opracovávaní polymérnych povrchov. Extrémne vysoká hustota umožňuje veľmi krátke doby a vysokú účinnosť opracovania.

- **robustnosť a bezpečnosť**

Ako dokumentuje obr.2 a článok [23], kontakt ľudského tela s elektródovým systémom a DCSBD plazmou s vysokou hustotou nie je nebezpečný, dokonca ani bolestivý. Systém je tiež mechanicky robustný (pozri obr. 2), a preto môžu byť opracovávané vzorky pritlačené ku povrchu elektródového systému, čo je dôležité pre laminovanie a opracovanie špecifických drevených materiálov.

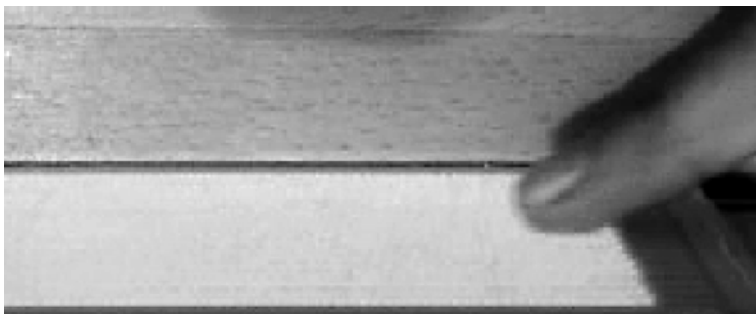
DCSBD plazmové zdroje preukázali svoj potenciál pre bezpečné a energeticky efektívne povrchové opracovanie širokého spektra polymérnych materiálov [14,15,21,22]. Napriek zjavným potenciálnym výhodám použitia DCSB zdrojov na povrchovú modifikáciu dreva oproti v súčasnosti za týmto účelom testovanému štandardnému barierovému výboju [10-13], zatiaľ ešte nebol vykonaný výskum tejto aplikácie DCSB zdrojov plazmy. Hlavným dôvodom je nedostatok poznatkov základného charakteru týkajúci sa interakcie plazmy (plazmochemických reakcií i fyzikálnych efektov) DCSBD plazmových zdrojov v rôznych pracovných plynoch s povrchom rôznych druhov povrchov drevených materiálov. Je tiež potrebné špecifikovať a určiť optimálne parametre plazmy pre požiadavky aplikácie na drevené povrchy.



2a)



2b)



2c)

Obr. 2. Ilustrácia homogenity (2a), robustnosti (2b) a bezpečnosti (2c) DCSBD elektródového systému (pozri tiež [8]). Zobrazené DCSBD boli generované pri napätí o amplitúde („špička-špička“) 7 kV a frekvencii 15 kHz, pri hustote výkonu 3 W/cm².

Priemyselne aplikovateľným cieľom je zvýšenie úžitkových vlastností materiálov na báze dreva s využitím pôvodnej DCSBD plazmových technológií a zdrojov nízkoenergetickej plazmy vyvinutých na Slovensku. Výsledky projektu majú viesť k napr. k zlepšenej trvácnosti systémov povrchových úprav dreva určených pre vonkajšie použitie a k zlepšenej adhézii náteru pomocou povrchového aktivačného ošetrovania. Opracovanie DCSBD plazmou by malo tiež viesť k zlepšeniu adhézie lakov používaných v drevárskom priemysle, a tak pomôcť produkovať drevené materiály s lepšími úžitkovými, estetickými a environmentálnymi vlastnosťami. Konkrétne navrhujeme uskutočniť laboratórne testy nasledujúcich potenciálnych aplikácií:

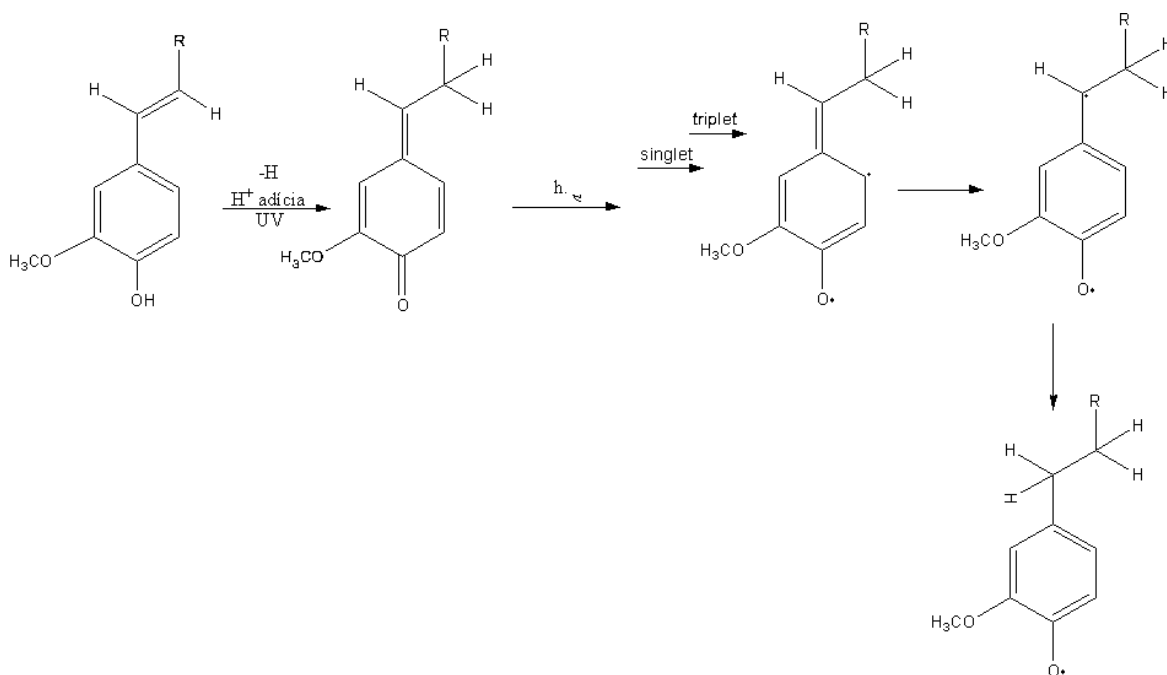
Aplikácia č. 1

DCSBD plazmová aktivácia s cieľom zvýšiť povrchovú energiu a adhezívne vlastnosti planárnych drevených dielov pred striekaním náterových hmôt a ich konečnou úpravou.

Aplikácia č. 2

DCSBD plazmová aktivácia s cieľom zvýšiť úžitkové charakteristiky panelov s dreveným základom ako sú drevovláknité a drevotrieskové dosky, preglejka a vysokostlačené lamináty, ktoré budú vyrobené štandardnými priemyselnými technikami.

3.5. Predpokladaný mechanizmus reakcie pri plazmovaní [24].



4. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

4.1. Podmienky experimentu

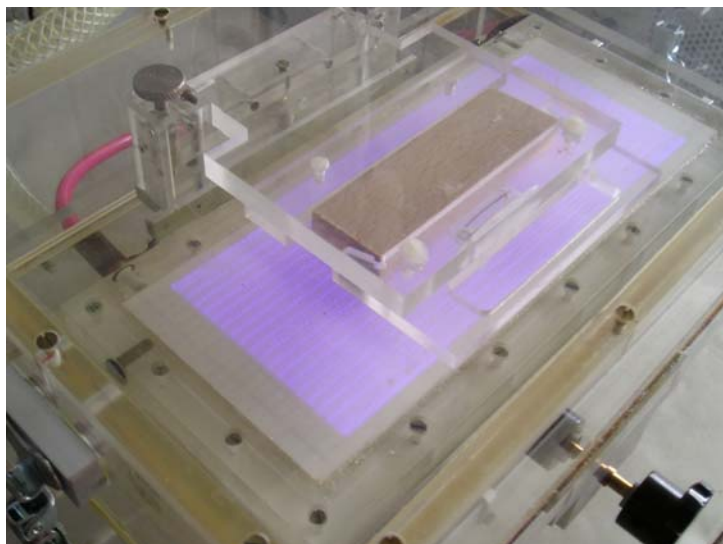
- Vzorka: Buk
- Teplota: 20°C (293,15K)
- Čas opracovania: 10 sekúnd
- Výška v zariadení: 0,2mm
- Prietok plynu: 4,5 l/min
- Čas medzi opracovaním plazmou a meraním (FTIR, EPR): 40 min = stabilné radikály.

4.2. Zariadenie v podmienkach KDCP

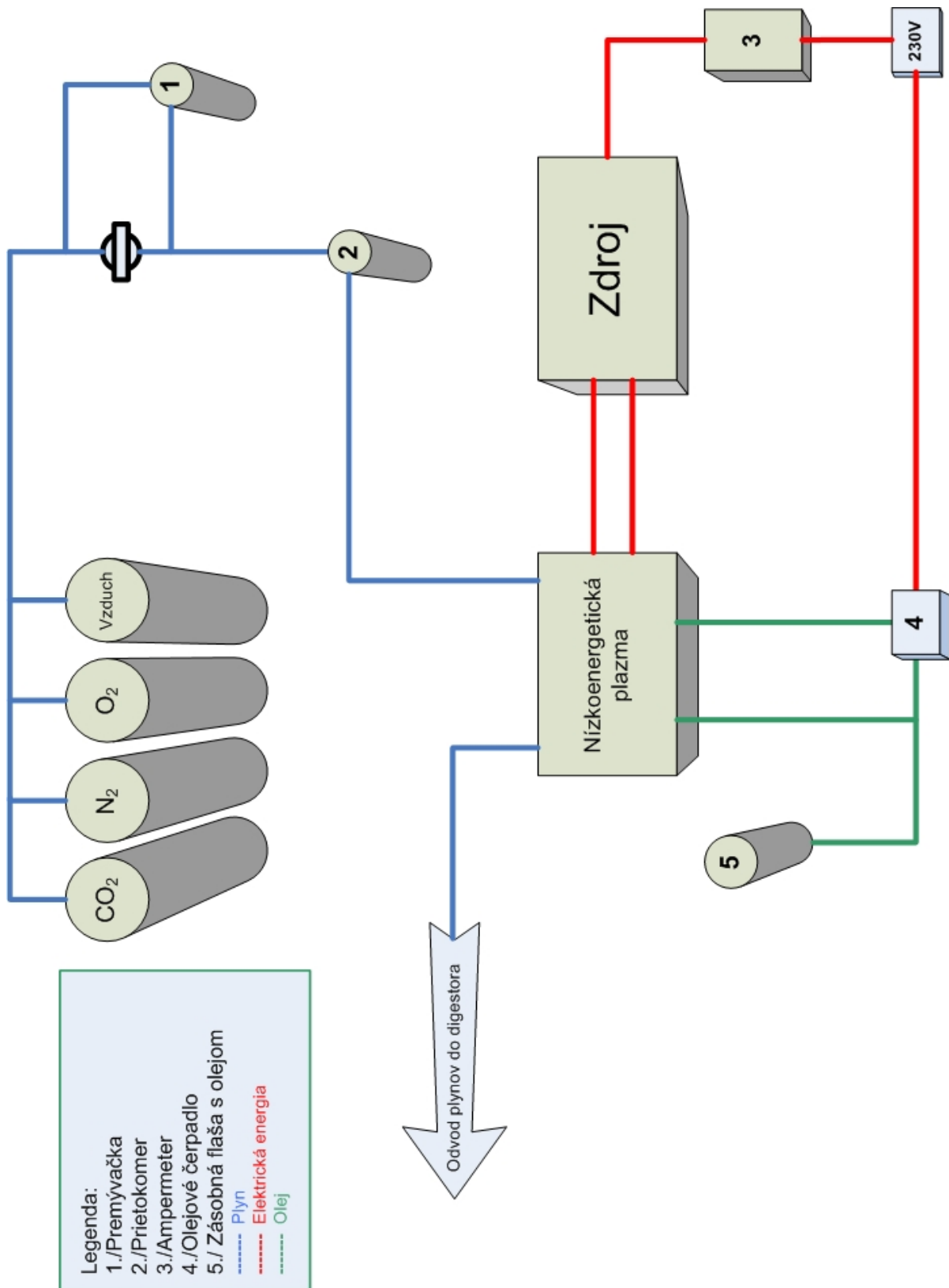
Obr. 3.



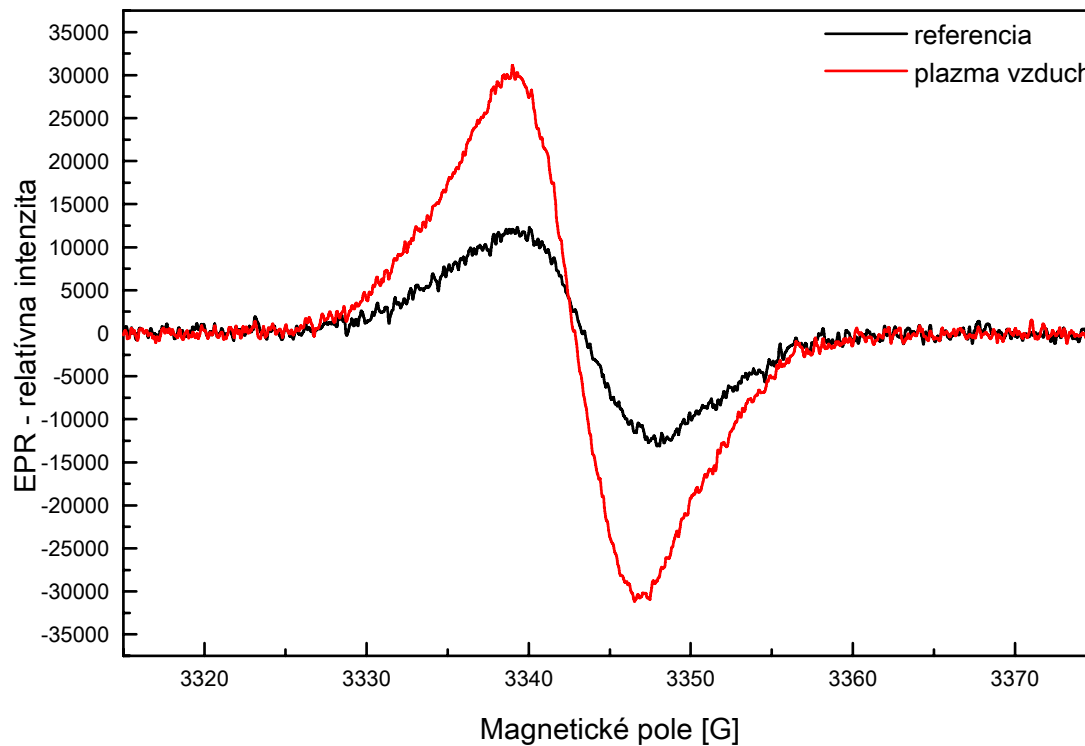
Obr. 4.



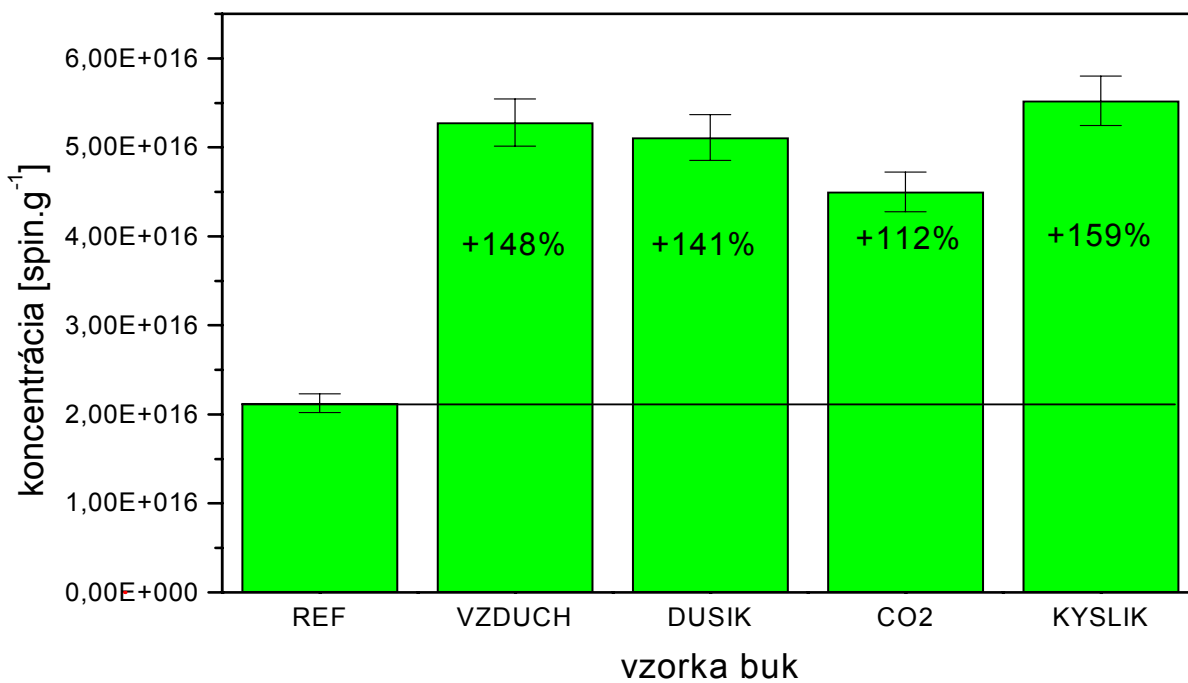
4.3. Grafy a schémy



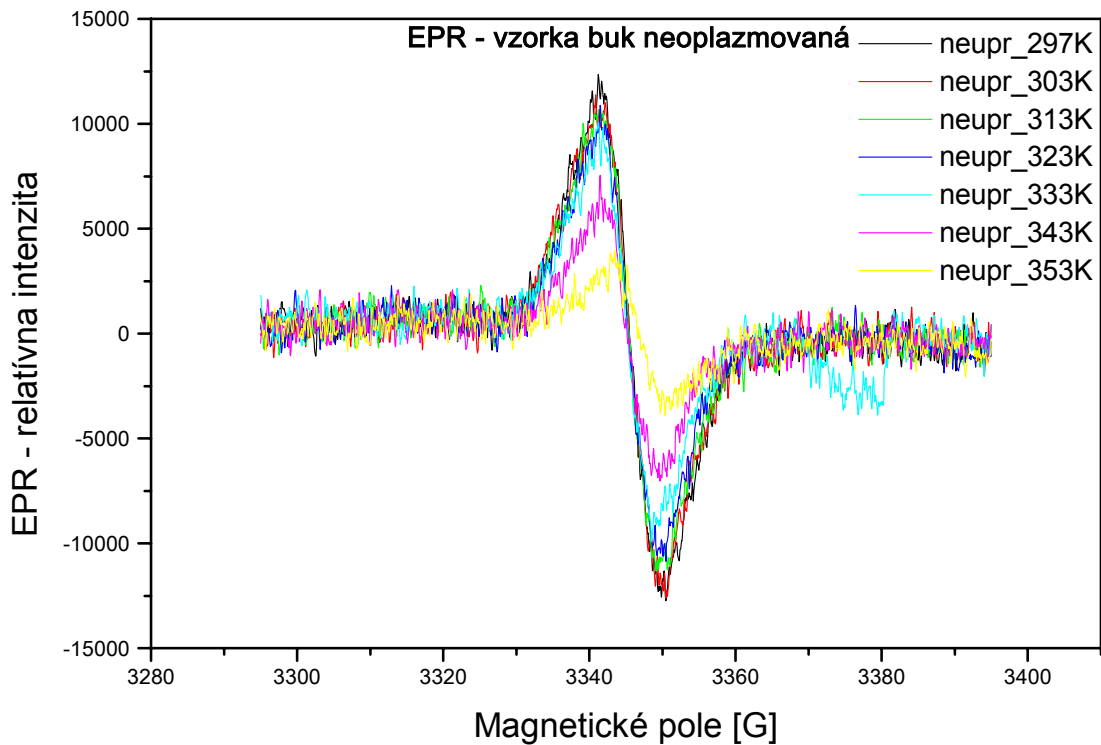
Obr. 5. Technologická schéma zariadenia v podmienkach KDCP



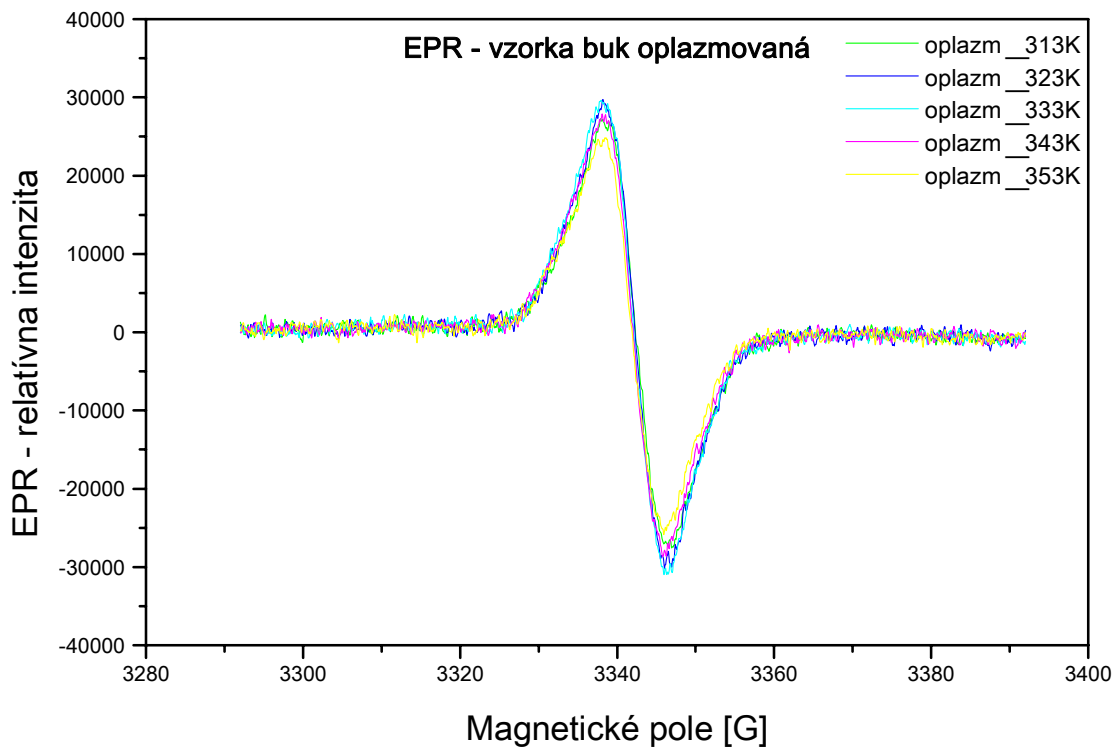
Graf 1. Porovnanie hodnôt EPR referenčnej a oplazmovanej vzorky v atmosfére vzduchu



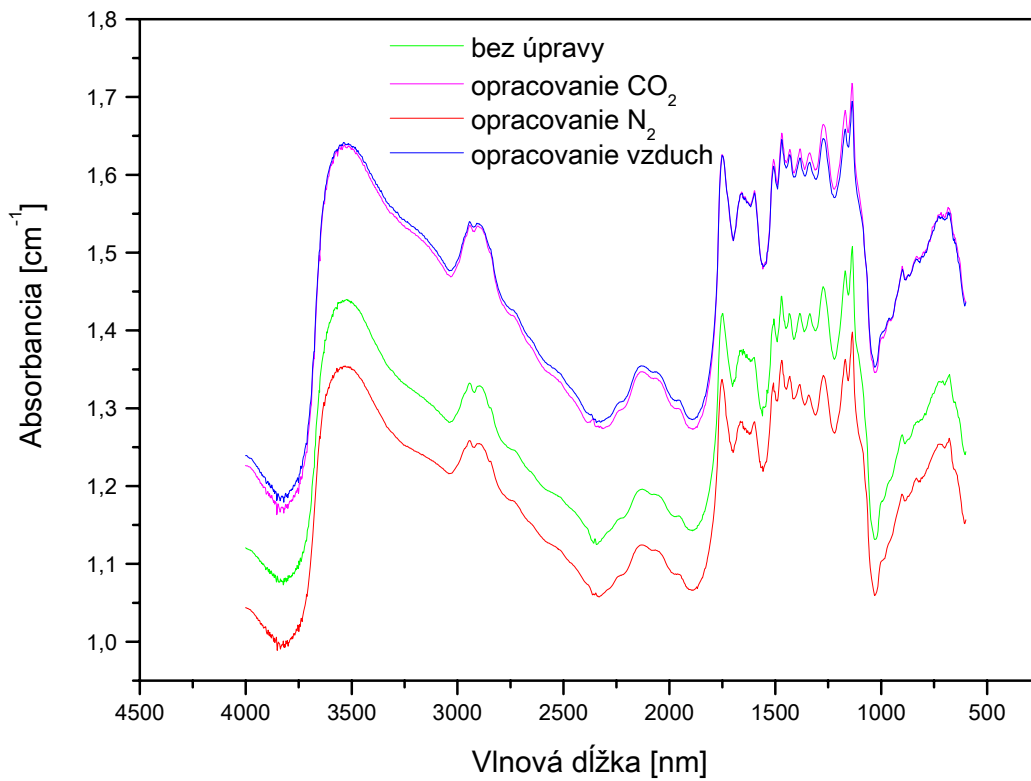
Graf 2. Porovnanie koncentrácií voľných radikálov v závislosti od použitej atmosféry.



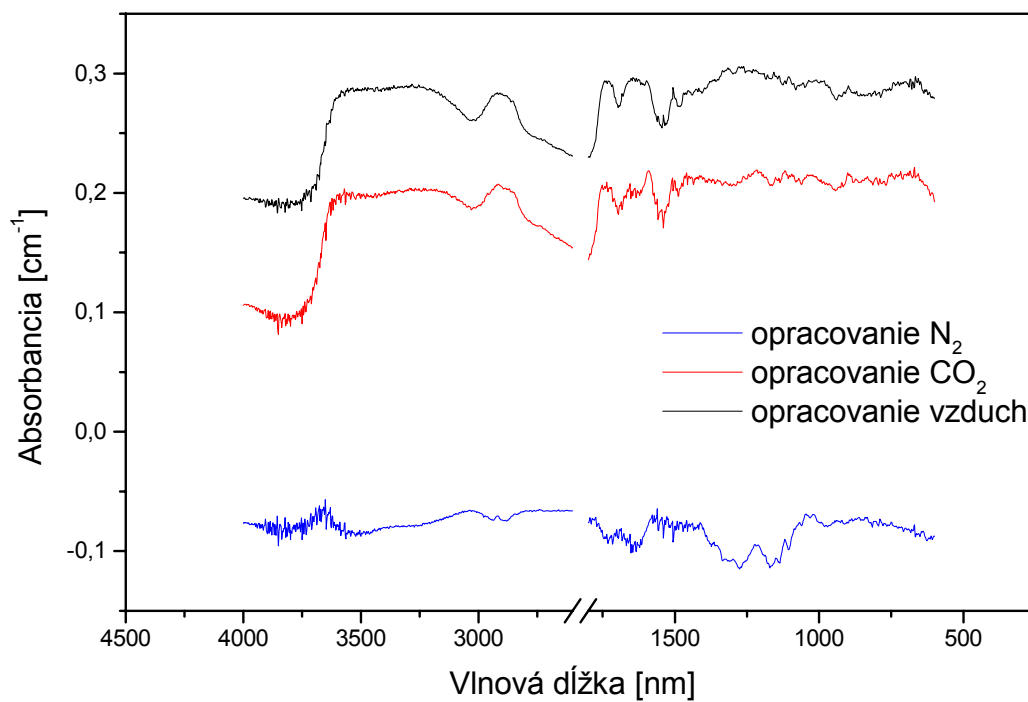
Graf 3. Vplyv teploty na zánik voľných radikálov (neoplazmovaná vzorka)



Graf 4. Vplyv teploty na zánik voľných radikálov (oplazmovaná vzorka)



Graf 5. FTIR spektrá vzorky pred a po oplazmovaní v rôznych atmosférach.



Graf 6. Diferenčné FTIR spektrá vzorky upravenej v rôznych atmosférach (opracovaná vzorka – referenčná [neopracovaná] vzorka)

5. Výsledky a diskusia

Na Grafe 1. je zobrazená oblasť, v ktorej bol zaznamenaný výskyt radikálov chinónového typu. Pri porovnaní neopracovanej vzorky a vzorky opracovanej difúznym koplanárnym povrchovým bariérovým výbojom je zrejmé, že účinkom plazmy dochádza k vzniku stabilných radikálov chinónového typu. Opracovanie plazmou v trvaní 10s spôsobilo nárast počtu radikálov o cca 150% oproti neoplazmovanej vzorke.

Na Grafe 2. je zobrazené porovnanie vplyvu atmosféry plazmy na celkový počet vzniknutých stabilných radikálov, pričom nárast pre jednotlivé plyny je znázornený v Tab. 1. Z uvedeného vyplýva, že oplazmovanie spôsobilo nárast počtu stabilných radikálov chinónového typu o 112 – 159%, pričom najnižší nárast bol zaznamenaný pri použití atmosféry CO₂ a najvyšší pri použití atmosféry kyslíka.

Na Grafe 3. je znázornená závislosť zániku stabilných radikálov neoplazmovanej vzorky od teploty. Z Grafu 3. je zrejmé, že so stúpajúcou teplotou dochádza k evidentnému zániku radikálov. Teplotná závislosť bola meraná v rozmedzí 24 - 80°C (297 – 353K). V meranom rozsahu teplôt došlo k zániku radikálov o cca 70%.

Na Grafe 4. je znázornená závislosť zániku stabilných radikálov oplazmovanej vzorky od teploty v rozmedzí 40 – 80°C (313 – 353K). Z tohto grafu je zrejmé, že pri plazmovaní vznikajú stabilné radikály. Toto tvrdenie potvrdzuje iba 16% pokles počtu radikálov.

Graf 5. znázorňuje závislosť vlnovej dĺžky [nm] od nameranej absorpcie [cm⁻¹] meraných pomocou FTIR metódou DRIFT (difúzny odraz). Na prvý pohľad nie sú zrejmé štrukturálne zmeny účinkom plazmy, čo sa dá podporiť podobnosťou tvaru spektier vzoriek oplazmovaných v rôznych atmosférach a neoplazmovanej vzorky.

Graf 6. znázorňuje diferenčné FTIR spektrá, ktoré boli vyhotovené odpočítaním hodnôt spektra referenčnej vzorky (neoplazmovanej) od hodnôt jednotlivých spektier vzoriek oplazmovaných v rôznych atmosférach.

6. Záver

Na záver môžeme skonštatovať, že ciele mojej práce boli splnené v plnom rozsahu. Bolo potvrdené, že aktivácia povrchu bukového dreva účinkom DCSBD plazmy vedie k vzniku značného počtu stabilných radikálov.

Ďalším skúmaním metódou EPR sme dospeli k záveru, že sa jedná o vznik radikálov chinónového typu.

Z ďalších meraní bol sledovaný vplyv teploty na zánik vzniknutých radikálov. Keďže sa u oplazmovaných vzoriek množstvo radikálov so stúpajúcou teplotou neznižovalo ani inak nemenilo, dospeli sme k záveru, že sa jedná o stabilné formy radikálov chinónového typu.

Sledovali sa vplyvy štyroch rôznych typov atmosfér na účinnosť plazmovania. Zistili sme, že zmena atmosféry ovplyvňuje počet vzniknutých stabilných radikálov. Rozdiely medzi vzduchom, dusíkom a kyslíkom boli zanedbateľné, iba pri atmosfére CO₂ vzniklo celkovo menej stabilných radikálov.

Z hľadiska efektívnosti aktivácie povrchu dreva a dostupnosti použitých atmosfér sa ako najlepšia zo skúšaných atmosfér javí atmosféra vzduchu.

Vďaka tejto práci som sa oboznámil s praktickým využitím metód EPR a FTIR. Zoznámil som sa s problematikou plazmy a jej možností pri aktivácii povrchov lignocelulóзовých materiálov.

Za nezanedbateľnú považujem aj možnosť podieľať sa na sprevádzkovaní DCSBD plazmy na KDCP.

7. Literatúra:

- [1] Regulation (EC) No 1980/2000 of the European Parliament
- [2] Project „*Unconventional methods in surface treatment of wood*“ Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Proj. Leader: Dr.M.Jacob (Project start: 3-2003)
- [3] Project „*Improving the performance and adhesion properties of wood-coatings with the use of flame ionisation technology*“ FAIR-CT97-3781 (Project duration: 1997-2001)
- [4] Project:“*Transposition of textile industry plasma treatment to wood surface to improve the adhesion of finishes and glues*“ COST E18, Proj. Leader: Dr. B. Chevet (Project duration: 1995-97)
- [5] F. Denes, L. Nielsen and X. Tu: "*Improvement of Biobased Fiber-Plastic Composite Properties Through Cold Plasma Treatments*", 1996. Wood-Fiber Plastic Composites, Proceedings No. 7293, Forest Products Research Soc., Madison, WI., pp 227-234.
- [6] H. Sabharwal, F. Denes, and L. Nielsen: "*Free Radical Formation in Lignocellulosics from Argon Plasma Treatment*" J. Agric. Food Chem. **41** (1993) 2202.
- [7] W.L.E Magalhaes, M.F. de Souza „*Solid softwood coated with plasma-polymer for water repellence*“ Surface and Coat. Technology **155**(2002)11-15
- [8] A.R. Denes, R.A. Young:“*Reduction of weathering degradation of wood through plasma-polymer coating*“ Holzforschung **53**(1999) 632-640
- [9] J.R.Roth:“*Industrial Plasma Engineering Vol.2: Applications o Nonthermal Plasma Processing*“ IOP Publishing Ltd 2001
- [10] Podgorski L., Chevet B., Onic L., Merlin A.:“*Modification of wood wettability by plasma and corona treatments*“ Inter. Journal of Adhesion and Adhesives (2000)103-11.
- [11] P Rehn , W. Viöl :“ Dielectric barrier discharge treatments at atmospheric pressure for wood surface modification“ Holz als roh-und werkstoff“ **61**(2003)145-150
- [12] W. Viöl: German patent (1999) DE 199 578 775
- [13] P. Rehn, A. Wolkenhauer, M. Bente, S. Foster, W. Viöl: „*Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure*“ Surface and Coating Technology **174-175** (2003)515-518.
- [14] M. Šimor, J. Rahel, P. Vojtek, A. Brablec, M. Černák:“*Atmospheric-pressure diffuse coplanar surface discharge for surface treatments*“ Appl. Phys. Lett., **81**(2002) 2716-2718
- [15] M. Černák: "*Method and apparatus for treatment of textile materials*" Int. Patent Appl. No.PCT/SK02/000008 (WO 02/095115)
- [16] J. Ráhel, M. Černák, I. Hudec, A. Brablec, D. Trunec:“*Atmospheric-pressure plasma treatment of ultra-light- molecular-weight polypropylene fabric*" Czech. J. Phys. **50**(2000), Suppl. S3,445-48

- [17] Ráhel J., Šimor M., Černák M., Štefečka M., Imahori Y., Kando M. "Hydrophilization of polypropylene nonwoven fabric using surface barrier discharge" *Surface & Coatings Technology* **169** (2003), pp. 604-609
- [18] Štefečka M, Kando M, Matsuo H, Nakashima Y, Koyanagi M, Kamiya T, Černák M. "Electromagnetic shielding efficiency of plasma treated and electroless metal plated polypropylene nonwoven fabric" *J. Materiál Sci.* 39(2004)2215-7
- [19] Šimor M, Ráhel J, Černák M, Imahori Y, Štefečka M, Kando M: Atmospheric-pressure plasma treatment of polyester nonwoven fabrics for electroless plating, *Surface & Coatings Technology* **172** (2003), (1):1-15
- [20] Štefečka M, Kando M, Černák M, Korzec D, Finantu-Dinu EG, Dinu GL, Engemann J: "Spatial distribution of surface treatment efficiency in coplanar barrier discharge operated with oxygen-nitrogen gas mixtures" *Surface & Coatings Technology* **174** (2003) 553-558
- [21] M. Šimor, P. Šťáhel, A. Brablec, Z. Navrátil, D. Kováčik, A. Zahoranová, V. Buršíková and M. Černák: "Deposition of polymer films in the diffuse coplanar surface discharge, *Proceedings of the 16th International Symposium on Plasma Chemistry*" Taormina, Italy, June 22-27, 2003. Full paper on CD Rom (R. D'Agostino, P. Favia, F. Fracassi, F. Palumbo, Eds. Taormina, IMIP, CNR Bari).
- [22] M. Černák, J. Ráhel, M. Šimor: "Electrode element for generation of diffuse coplanar barrier discharge and the method of its manufacturing" *Slovak Patent Appl.* PP 0136-2003
- [23] www.redatech.sk
- [24] E. L. Anderson, Y. Pawlak, N. L. Owen and W. C. Feist "Infrared studies of Wood Weathering Part I.: Softwoods" *Applied Spectroscopy* vol.45, Number 4, **646** (1991).