

Az atmoszférikus plazma és alkalmazási lehetőségei a textilkészítésben

Tóth András

MTA Kémiai Kutatóközpont,
Anyag- és Környezetkémiai Intézet
1025 Budapest, Pusztaszeri út 59-67.
E-mail: totha@chemres.hu

Csiszár Emília

BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi
Tanszék
1521 Budapest, Műegyetem rkp. 3.
E-mail: ecsiszar@mail.bme.hu

1. Bevezetés

A textilanyagok funkcionalitásának és használati értékének a növelése, a textilkészítési eljárások költségeinek csökkentése és a környezetvédelmi szempontok fokozott érvényesülése miatt egyre nagyobb érdeklődésre tarthatnak számot a textilkészítésben a modern felületmódosítási eljárások. Az utóbbi időben a plazma-alapú módszerek a legtöbbet vizsgált felületmódosítási eljárások, amelyek előnyei közé tartozik, hogy hatékony, viszonylag kis anyag- és energiaigényű, oldószermentes, rendszerint környezetbarát eljárások. A szakirodalomban egyre több információ jelenik meg a plazmakezelés különböző textilipari alkalmazásairól [1–7]. Mielőtt azonban ezeket részletesen tárgyalnánk, célszerű tisztázni a plazma fogalmát és főbb típusait, továbbá szükséges megismerni a plazmakezelési eljárásokat és az alapvető berendezéseket.

2. A plazma fogalma és fő típusai

A szilárd, folyékony és gázállapot mellett az anyagok negyedik halmazállapota a plazma. Valójában ionizált gáz, amely elektrosztatikus töltés szempontjából általában makroszkopikusan semleges. Jellemzője, hogy szabad elektronokat, ionokat, atomokat, gyököket, gerjesztett részecskéket és fotonokat (köztük UV-fotonokat) tartalmaz. Plazma széles nyomás- és hőmérséklet-tartományban létezhet, azonban két alapvető típusa ismeretes: az egyensúlyi (vagy termikus) és a nemegyensúlyi (vagy hideg) plazma. Az előbbiben az atomok és az elektronok kinetikus energiája (hőmérséklete) termodinamikai egyensúlyban van, míg az utóbbiban az atomok hőmérséklete jóval (akár nagyságrendekkel) is elmarad az elektronokétól. Textilek felületmódosítására a hidegplazma alkalmas, amelyben az atomok szobahőmérsékleten, vagy ahhoz közeli állapotban vannak, elektronhőmérsékletük azonban ennél akár nagyságrendekkel is nagyobb lehet. A nagy elektronhőmérséklet nagy kémiai reaktivitáshoz vezet, ezért hidegplazmával hatékonyan lehet szilárd anyagok felületét módosítani, még akkor is, ha azoknak egyébként kicsi a szokásos értelemben vett kémiai reaktivitása. A hidegplazma kialakítása és fenntartása többféleképpen történhet, akár termikusan is, a hatások miatt azonban célszerű elektrosztatikus vagy elektromágneses teret alkalmazni erre a célra.

Hidegplazmás kezelés csökkentett nyomású térben vagy atmoszférikus nyomáson is végezhető. Bár mindkettő járható út, és az előbbinek nagyobb a tudományos irodalma, az utóbbinak azonban jelentős előnyei vannak (ld. lejjebb). A fejlődés egyre inkább az atmoszférikus eljárások kidolgozása és alkalmazása felé halad, ezért a továbbiakban ezek ismertetésére koncentrálnunk.

3. Atmoszférikus plazmakezelési eljárások

Az atmoszférikus plazmakezelési eljárások között megemlítendő a koronakisülés és a dielektromos akadálykisülés (dielectric barrier discharge, DBD), mely utóbbit szokták csendes kisülésnek is nevezni [4].

A koronakisülés aszimmetrikus elektromos térben létrehozott olyan elektromos kisülés, amelynek során az áram viszonylag kicsi, a μA és mA tartományba esik. Tipikusan fém elektródlap és fémtű, vagy vékony huzal és fémhenger között jön létre. A koronakisülés szálas szerkezetű. Alkalmazása textilkezelésre viszonylag korlátozott: főleg felületi elektrosztatikus töltés felvitelére vagy eltávolítására használják, de felületaktiválásra vagy felületi funkciók csoportok kialakítására (inhomogenitása miatt) ritkábban [4].

A DBD kisülés összetett folyamat és bár az elve régóta ismert, vizsgálata és alkalmazása az utóbbi évtizedekben indult fejlődésnek. Általában váltóárammal hozzák létre (50 Hz–10 MHz tartományban) és az áramot dielektrikum korlátozza (azaz általában legalább az egyik elektród szigetelt). Leggyakrabban szálas szerkezetű, nagy számú mikrokisülés jellemzi, és viszonylag nagy lehet az energiasűrűsége. Különböző elektródelrendezésekkel valósítható meg, pl. ún. térfogati csöves, térfogati sík, felületi és koplanáris felületi elrendezés [8]. Textilkezelésre leginkább az utóbbi alkalmas [9]. Speciális kísérleti körülmények között homogén kisülési rezsimű (tehát nem szálas szerkezetű) DBD plazmák is előállíthatók. Ezek technológiai szempontból azért fontosak, mert egyenletes felületkezelésre alkalmasak. A homogén atmoszférikus DBD plazmáknak két válfaja ismeretes: a parázskisülés jellegű (atmospheric pressure glow discharge, APGD) és Townsend-típusú (atmospheric pressure Townsend discharges, APTS) [10]. Az előbbi nemesgáz (pl. hélium) atmoszférában működik, áramsűrűsége 10 és 100 mA cm^{-2} közé esik, az utóbbi molekuláris gázokban (pl. nitrogénben) hozható létre, áramsűrűsége kb. egy nagyságrenddel kisebb.

A hidegplazmás felületmódosítás általában a legkülső felületre, illetve annak néhány atomi rétegére korlátozódik, tehát a tömbi jellegű tulajdonságok rendszerint nem változnak. A kezelési mélység változtatására lehetőséget ad különféle típusú és energiasűrűségű plazmák alkalmazása: pl. polietilén modellanyagban ún. induktív kicsatolású radiofrekvenciás oxigénplazmában mindössze egy monoréteg, mikrohullámú oxigénplazmában kb. 5 nm, koronakisüléses levegőplazmában pedig több mint 10 nm vastagságú réteg módosítható. Az eltérés a különböző plazmákban dominánsan jelenlévő reaktív részecskék (oxigénatom, szingulett oxigénmolekula, oxigéntartalmú ionok) eltérő reaktivi-

tásával és így eltérő behatolási mélységével magyarázható [11].

4. Néhány atmoszférikus hidegplazmás kezelőberendezés

Általánosságban elmondható, hogy atmoszférikus plazmakezelés során (ellentétben a kisnyomású plazmakezeléssel) nincs szükség költséges vákuumbereendezésre és csökkentett gáznyomás létrehozására és fenntartására. Az atmoszférikus hidegplazmás berendezés könnyen kezelhető, a kezelés kis kontaktidővel, ezért nagy sebességgel végezhető és a berendezés integrálható folyamatos technológiákba. Ismeretesek olyan folyamatos üzemű atmoszférikus hidegplazmás kezelő-berendezések, amelyekkel nagy sebességgel (800 m/min) aktiválható például 8 m széles polimerfóliák egyik vagy mindkét felülete [12], továbbá olyanok, amelyekkel textilek egy vagy mindkét oldalán lehet például hidrofób, szennytaszító, antimikrobiális, vagy lángálló kikészítéséhez alkalmas atmoszférikus hidegplazmás előkezeléseket végezni [13].

5. Az atmoszférikus hidegplazmák alkalmazása

Az atmoszférikus hidegplazmák szinte valamennyi iparágban és rendkívül eltérő területeken alkalmazhatók. A nem textilipari alkalmazások közül megemlíten-dő a gyógyászat (pl. sterilizálás, vérzéscsillapítás, sebgyógyászat, fogászat, szemsebészet, pszoriázis, bőrrák kezelése), az ózongenerálás és a keletkező ózon külön-féle felhasználása (pl. víztisztítás, vegyipar, szagtalanítás), környezetszennyező gázok hidegplazmás ártalmatlanítása (pl. szerves illékony vegyületek, nitrogénoxidok, kéntartalmú gázok, CO₂-CH₄ elegyek, stb.), valamint például nagyteljesítményű CO₂-lézerek, excimer lámpák, plazma sikképernyők előállítására [14].

Nagyon sok közlemény foglalkozik a különféle szilárd anyagok (pl. fémek, üvegek, szénszálak, műszálak és polimerek) plazma-alapú felületmódosításával is. Polipropilén, poliészter és poliamid fóliák felülete például olyan tulajdonságok javítása céljából aktiválható, mint a színnyomhatóság, az adhézió-növelés, a laminálhatóság vagy a fémvezetőség [15]. Szálerősítésű kompozitokban a szál töltőanyag felületének módosításával a szál-mátrix kölcsönhatás jelentősen javítható. Újságpapír plazmás felületaktiválása lehetőséget ad ún. nagyteljesítményű tintafestékek alkalmazására [16].

6. A plazmakezelés textilipari alkalmazásai

Az elmúlt időszakban a plazmakezelés alkalmazhatóságát, valamint a plazmakezeléssel elérhető hatásokat vizsgáló kutatások a szál- és textiltechnológiák területén is az érdeklődés középpontjába kerültek. A plazmakezelés fizikai és kémiai változásokat okoz a szálak és szövetek felületi rétegeiben és speciális funkciók kialakítását teszi lehetővé. (1) Plazmakezeléssel elérhetjük a szálfelület tisztítását és mikroérdességének a növelését. (2) A plazmakezelés kémiai gyökképződéshez vezethet. A reakcióképes gyökök aztán reagálhatnak a plazmában már jelenlévő (vagy célszerűen adalékolt illékony vegyületből kialakuló) reaktív részecskével, és így pl. hidroxil-, karboxil-, amin-, stb. funkciós csoportok alakíthatók ki a szálfelületen, ami a

felület aktivitásának a jelentős növelését eredményezi. (3) A reaktív gyököket tartalmazó aktivált felületen ojtás is megvalósítható, ha monomerekkel vagy azok oldataival hozzuk reakcióba. (4) A plazmagázba adagolt prekursor-molekulák segítségével különféle rétegek is felvihetők a felületre ún. plazmapolimerizációs vagy plazmával aktivált kémiai rétegleválasztásos (plasma enhanced chemical vapour deposition, PECVD) [4,5] eljárással. Plazmakezeléssel a szálfelület maximum 10 nm mélységben módosítható, miközben a szálanyag (tömbi) tulajdonságai (pl. fogás, hajlékonyság, esés, stb.) lényegében változatlanok maradnak.

Textíliák plazmakezelésével sokféle hatás érhető el. Kialakíthatunk hidrofíli, hidrofób, oleofil, oleofób, szennytaszító és antibakteriális textíli felületeket. Meg-növelhetjük a színezékelvételt, javíthatjuk az UV-állóságot és a lángállóságot, csökkenthetjük a gyűrődési hajlamot és a nemezelődő képességet, továbbá elektromosan vezető réteget alakíthatunk ki a szálfelületen. A továbbiakban pamut, len, gyapjú és szintetikus szálanyagok plazmakezelésével kapcsolatos kutatási eredményekre alapozva - a teljesség igénye nélkül - a textilkikészítéssel összefüggő alkalmazásokra mutatunk be példákat.

Hidrofíli felület létrehozása szintetikus szálakon

Poliamid, poliészter, poli(akril-nitril), polipropilén és polietilén szálak illetve kelmék különböző atmoszférában (levegő, oxigén, nitrogén, ammónia) végzett plazmakezelését követően jelentősen nőtt a szálfelület hidrofilitása és a felületi energia, továbbá jelentősen csökkent a peremszög (polipropilén esetén pl. 90°-ról 55°-ra) és a nedvesedési idő (poliamid kötött kelme esetén pl. 8,5 s-ra). A szálfelület hidrofilitását a plazmakezelés hatására a szálfelületen kialakuló poláris csoportoknak tulajdonították. Poli(akril-nitril) szálak nitrogén gázatmoszférában végzett plazmakezelését követően XPS módszerrel amid- és karboxil-csoportokat detektáltak. Poliamid kötött kelme levegő atmoszférában végzett plazmakezelésekor a kezelést többször (3-20 x) egymás után alkalmazva a kelme hidrofíli karaktere egyre jelentősebb lett [17,18].

Hidrofób és oleofób felületek kialakítása pamuton

A plazmakezelést fluorozott szénhidrogének vagy sziloxánok jelenlétében (pl. tetra-fluor-metán, hexa-fluor-etán, vagy hexametil-disziloxán atmoszférában) végezve hidrofób és oleofób felületek hozhatók létre. A módszer a már említett ún. plazmapolimerizációs vagy plazmával aktivált kémiai rétegleválasztásos (PECVD) eljárás, amelynek lényege, hogy a plazmában aktiválódott fluorozott szénhidrogén illetve sziloxán molekulák polimerizálódnak, majd lerakódnak a szálfelületre, ahol vékony és tartós polimerbevonatot képeznek. Pamut-szövet esetén hexametil-disziloxánt alkalmazva 130 °-os peremszöget mértek. A kezelés nem rontotta a szövet légáteresztő képességét. A hidrofób felület kialakulásával egyidejűleg - a plazmakezelés felületnővelő hatásának köszönhetően - az ún. lótosz-hatás is érvényesült, ami javította a felület szennyező-erősségét [1,19].

Gyapjú nemezelődő képességének csökkentése és színezhetőségének javítása

A plazmakezelésnek kétféle hatása van a gyapjúra: egyrészt a felületen (epikutikula) lévő nagyon vékony - adhézióval vagy kovalensen kötődő - lipid-réteget oxi-

dálja és részlegesen eltávolítja; másrészt, módosítja a legkülső réteg alatt lévő, diszulfid-hidakkal erősen kereszt-kötött exokutikula szerkezetét azáltal, hogy oxidálja a kereszt-kötéseket és jelentősen csökkenti azok sűrűségét. Az oxidáció eredményeképpen nőtt a szálfelület hidrofíl karaktere és lényegesen nagyobb lett a fajlagos felülete ($0,1 \text{ g/m}^2 \rightarrow 0,35 \text{ g/m}^2$). A plazmakezelés okozta kémiai és fizikai változások eredményeképpen felére csökkent a gyapjú nemezelődési hajlama és javult a mérettartása. Ahhoz azonban, hogy az elvárt 1 % körüli méretváltozást (háztartási mosógépben végzett 50 mosási ciklus után) elérjék, műgyantás kezelésre volt szükség. Végeredményben tehát a plazma-műgyantás kezeléssel hasonló eredményeket értek el, mint a környezetszennyező, klór-tartalmú vegyszereket használó hagyományos technológiával (Chlorine-Hercosett eljárás) [1].

A plazmakezelés színezhetőséget befolyásoló hatását többten vizsgálták. Különböző molekulaméretű savas, fémkomplex és reaktív színezékeket alkalmazva megállapították, hogy a plazmakezelés hatására létrejött hidrofíl felület kedvez a színezék és a szál közötti létrejövő elektrosztatikus kölcsönhatásoknak, de nem befolyásolja lényegesen az apoláris kötések (van der Waals) alapuló színezék-szál kapcsolatot. Azok a színezékek tehát, amelyek például több szulfonsav-csoportot tartalmaznak és megkötődésük elsősorban ionos kölcsönhatásokon alapul, gyorsabban és egyenletesebben kötődtek a plazmakezelés eredményeképpen kialakult hidrofíl szálfelülethez (azaz a fehérje molekulákhoz), mint a kezeletlen, hidrofób gyapjúhoz. Az egyensúlyi színezékfelvételt azonban nem befolyásolta a plazmakezelés. A gyapjú plazmakezelésének legfontosabb előnye tehát a színezés kezdetén a gyorsabb színezékfelvétel és az egyenletes színezés, poláris molekulaszervezetű színezékek alkalmazása esetén [20,21].

Antimikrobiális tulajdonság létrehozása vagy fokozása

Plazmakezeléssel a szálfelületre adszorbeálódó antimikrobiális hatóanyagok mennyisége jelentősen fokozható. Viszkóz oxigén-plazma kezelésével a szálfelület oxidálódik, karbonil- és karboxil-csoportok keletkeznek, amelyek révén aztán kb. 20 %-kal több kitozánt képes adszorbeálni a szálfelület. A több hatóanyag jelentősebb antimikrobiális hatékonyságot biztosít a textiliának [22].

Nanoezüst részecskék felületi megkötődését CH_4 -plazmakezeléssel segítették elő. A plazmakezelés nagymértékben megnövelte a felület mikroérdességét. A szálfelületen kialakult 150-500 nm-es "árkok" jelentősen hozzájárultak a nagy fajlagos felületű nanoezüst megkötődéséhez [23].

Cellulóz alapú szálanyagok enzimes folyamatainak hatékonyságnövelése

A plazmakezelés a lenrostok felületét borító viaszos anyagok kb. 20 %-át degradálja. Elsősorban a viasz és a szénhidrogén alkotók mennyisége csökken [24]. Lenszövetek levegő- és argon-plazmás kezelése javította a nedvszívóképességet és mérhető nedvesedési idővel jellemezhető szálfelületet hozott létre ($\infty \rightarrow 100 \text{ s}$ /levegő/; 80 s /argon/). A plazmakezelés - az AFM felvételek alapján - megbontotta a kutikula összefüggő viaszrétegét. A szálfelület legkülső rétegének a "szét-szabdálása" megnövelte a felület hozzáférhetőségét az enzim számára, és elősegítette az enzim-szubsztrát

kölcsönhatás létrejöttét, ami előfeltétele az enzimek katalizált reakcióknak. A plazmakezelés és pektináz enzim egymást követő alkalmazásával a hagyományos vegyszeres technológiára jellemző nedvesedési tulajdonságokat érhetünk el. Mindkét plazmakezelés után kismértékben színesebb lett a nyers lenszövet, és a sárgasági index kb. 4,5 egységgel nőtt. A plazma után alkalmazott enzimes kezelés hatására azonban eltűnt ez a színváltozás, és a szövetek színe megegyezett a lúgos főzött szövetek színével [25].

A plazma sikeres előkezelésnek bizonyult a biokikészítéskor alkalmazott celluláz enzimek számára is. A plazma megváltoztatta a fehérített lenszövetek felületi feszültségét, a felület kémiai összetételét és morfológiáját, és mindez kedvezően befolyásolta a celluláz enzim hatékonyságát. A plazmakezelés csökkentette a szövetek merevségét, növelte a vízvisszatartást, és kismértékben rontotta a fehérséget. A plazmakezelés okozta színváltozás az enzimes kezelést követően itt is eltűnt. A hatékonyabb enzimes folyamattal a megkívánt hatás rövidebb kezelési idővel volt elérhető [26].

7. Összefoglalás

Az elmúlt 40 évben számos publikáció jelent meg a plazmakezelés textilipari alkalmazásairól, és a rendkívül ígéretes laboratóriumi eredmények alapján több szabadalom is született. A kutatók egyetértenek abban, hogy a plazmatechnológia "intelligens" lehetőséget kínál egyrészt a szálfelület módosítására, ami a heterogén fázisú textilkikészítési folyamatok eredményessége szempontjából meghatározó jelentőségű; másrészt a szálfelület funkcionálisítását teszi lehetővé, ami magas hozzáadott értékű és szélesebb felhasználási területtel rendelkező ún. "smart" termékek előállítására ad lehetőséget. Ennek ellenére csak mérsékelt a textilipar érdeklődése a plazmatechnológia iránt, ami elsősorban a jelentős beruházási költséggel magyarázható. A technológia alkalmazása egyébként csupán 0,05 euróval növeli meg a szövet négyzetméter árát. Az igényesebb, speciális tulajdonságokkal rendelkező, és magasabb profitot jelentő textiliák részarányának a növekedésével azonban várható a jól kontrollálható és környezetbarát plazmatechnológia szélesebb körű elterjedése.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak az OTKA-nak és az NFÜ-nek a támogatásért (Projekt azonosítók: K67741 és K82044). A munka szakmai tartalma kapcsolódik a "Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen" c. projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását az ÚMFT TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programja támogatja.

Felhasznált irodalom

1. Höcker, H., Plasma treatment of textile fibers, *Pure Appl. Chem.*, **74**, 423-427 (2002).
2. Sharnina, L.V., Low-temperature plasma as the basis for creation of modern chemical technologies, *Fibre Chem.*, **36**, 431-436 (2004).
3. Borcia, G., Anderson, C.A., Brown, N.M.D., Surface treatment of natural and synthetic textiles using a dielectric barrier discharge, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 3074-3081 (2006).

4. Shishoo, R. (ed.), *Plasma Technologies for Textiles*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2007.
5. Morent, R., De Geyter, N., Verschuren, J., De Clerck, K., Kiekens, P., Leys, C., Non-thermal plasma treatment of textiles, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 3427-3449 (2008).
6. Benisek, L., Industrial use of atmospheric plasma, *Internatl. Dyer*, **194**, 16-18 (2009).
7. Verschuren, J., Kiekens, P., Leys, Ch., Textile-specific properties that influence plasma treatment, effect creation and effect characterization, *Text. Res. J.*, **77**, 727-733 (2010).
8. Kogelschatz, U., Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics and industrial application, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **23**, 1-46 (2003).
9. Simor, M., Ráhel, J., Vojtek, P., Cernák, M. Atmospheric pressure diffuse coplanar surface discharge for surface treatments, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2716-2718 (2002).
10. Fanelli, F., Thin film deposition and surface modification with atmospheric pressure dielectric barrier discharges, *Surf. Coat. Technol.*, **205**, 1536-1543 (2010).
11. Dilks, A., Report - Polymer, *Anal. Chem.*, **53**, 802A-816A (1981).
12. U. Kogelschatz, The plasma chemistry of large-scale industrial processes. Book of Abstracts. The Fourth Central European Symposium on Plasma Chemistry, August 21-25 2011, Zlatibor, Serbia, pp. 13-14.
13. <http://www.vutch.sk/stranka/en/news-file>
14. Kogelschatz, U., Salge, J., High-pressure plasmas: dielectric-barrier and corona discharges – Properties and technical applications, in: Hippler, R., Kersten, H., Schmidt, M., Schoenbach, K.H. (eds.), *Low Temperature Plasmas. Fundamentals, Technologies, and Techniques*, vol. 2, pp. 439-462 (2008).
15. http://www.cpi-plasma.com/index_uk.php?page=pdf_uk
16. Tóth, A., Cernáková, L., Cernák, M., Kunovská, K., Surface analysis of groundwood paper treated by diffuse coplanar surface barrier discharge (DCSBD) type atmospheric plasma in air and in nitrogen. *Holzforschung*, **61**, 528-531 (2007).
17. Liu, Y. C., Lu, D. N.: Surface energy and wettability of plasma-treated polyacrylonitrile fibers, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **26**, 119-126 (2006).
18. Labay, C., Canal, C., Garcia-Celma, M. J.: Influence of corona plasma treatment on polypropylene and Polyamide 6.6 on the release of a model drug, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **30**, 885-896 (2010).
19. Siliprandi, R. A., Zanini, S., Grimoldi, E., Fumagalli, F.S., Barni, R., Riccardi, C.: Atmospheric pressure plasma discharge for polysiloxane thin films deposition and comparison with low pressure process, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **31**(2), 353-372 (2011).
20. Naebe, M., Cookson, P. G., Rippon, J. A., Brady, P. R., Brack, N., Van Riessen, G., Wang, X. G.: Effects of plasma treatment of wool on the uptake of sulfonated dyes with different hydrophobic properties, *Textile Res. J.*, **80**(4), 312-324 (2010).
21. Naebe, M., Cookson, P. G., Rippon, J. A., Wang, X.G.: Effects of leveling agent on the uptake of reactive dyes by untreated and plasma-treated wool, *Textile Res. J.*, **80**(7), 611-622 (2010).
22. Zemljic, L.F., Persin, Z., Stenius, P.: Improvement of chitosan adsorption onto cellulosic fabrics by plasma treatment, *Biomacromolecules*, **10**, 1181-1187 (2009).
23. Gorjanc, M., Bukosek, V., Gorensek, M., Mozetic, M.: CF₄ plasma and silver functionalized cotton, *Textile Res. J.*, **80**(20), 2204-2213 (2010).
24. Sadova, S.F., Pankratova, E.V.: Low-temperature plasma surface modification of textiles made from natural fibers and advanced technologies, *High Energy Chemistry*, **43**(3), 234-240 (2009).
25. Karaca, B., Csiszár, E., Bozdogan, F.: Effects of atmospheric plasma pretreatments on pectinase efficiency in bioscouring of linen fabrics, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **31**(4), 623-633 (2011).
26. Wong, K.K., Tao, X.M., Yuen, C.W.M., Yeung, K.W.: Effect of plasma and subsequent enzymatic treatments on linen fabrics, *J. Soc. Dyers Colourists*, **116**, 207-214 (2000).