



اصلاح سطحی لیف پلی پروپیلن به منظور افزایش آبدوستی به کمک پلاسمای DBD

مترجم: مسعود هاشمی

چکیده

لیف پروپیلن با خاصیت مرطوب‌شوندگی و آبدوستی کم به وسیله پلاسمای سد دی‌الکترونیک (DBD) تحت عمل قرار گرفت. لیف قبل و بعد از عملیات توسط میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM)، تفرق پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ نیروی هسته‌ای (AFM) و تست‌های صنعتی غوطه‌وری در آب بررسی شد. پلاسمای سرد در مخلوط هلیوم-هوا در فرکانس ۲ کیلوهرتز و ولتاژ ۱۲-۱۸ کیلوولت ایجاد شد. دوره‌های زمانی عملیات از ۱ دقیقه تا ۳ دقیقه تنظیم شده بود. نتایج، افزایش در میزان اکسیژن را ارائه کردند که از ۲/۵ به ۴/۸ درصد افزایش یافته بود. آنالیز SEM، تغییر سطحی لیف را به همراه تشکیل برجستگی‌های کوچک نشان داد که توسط AFM نیز تأیید شد. آزمایشات غوطه‌وری در آب، افزایش قابلیت آبدوستی نمونه‌ها را نشان داد.

مقدمه

پلیمرها بطور وسیعی در تولید منسوجات و روکش‌ها استفاده می‌شوند. گاهی اوقات پلیمرها نیاز به این دارند که رطوبت‌پذیری، آبدوستی، چسبندگی، واکنش‌پذیری و قابلیت چاپ را فراهم کنند. این خواص که همیشه به آسانی قابل دستیابی نیستند، به برخی از پلیمرها خصوصیت غیرقطبی می‌دهند. پلاسمای غیر حرارتی یا سرد برای عمل‌آوری پلیمرها با هدف افزایش این قبیل خواص یا موارد دیگر، مثل استریلیزه کردن برای جلوگیری از رشد میکروارگانیسم‌ها بکار رفته بود. در همه موارد، پلاسمای سرد توانایی ایجاد فرایندهای اکسایش ممکن را روی سطح مواد با حساسیت بالا به حرارت را دارد. با تنظیم شرایط کاری مناسب پلاسمای، امکان ایجاد برخی گونه‌های فعال مثل رادیکال‌های آزاد، یون‌های کم انرژی و الکترون‌های آزاد پر انرژی وجود دارد که قادر به تمیز کردن، خوردگی یا اکسید کردن سطح پلیمر هستند. یک مورد ویژه، پلی پروپیلن (PP) مورد استفاده برای تولید قطعات اتومبیل، تجهیزات پزشکی، مواد آزمایشگاهی، لباس‌های بهداشتی و غیره می‌باشد. کاربرد ویژه پلی پروپیلن در شکل لیف، تقویت ورقه‌های رزین در دکوراسیون و صنایع فرش می‌باشد. الیاف خصوصیت غیرقطبی از خود ارائه می‌دهند که از تجمع آنها در واسطه آبی جلوگیری می‌کند. بنابراین، به منظور افزایش آبدوستی آن، سطح لیف بصورت سنتی توسط فرایندهای شیمیایی مرسوم از جمله خیس خوردن در محلول‌های فعال‌کننده سطح در طول تولید، اصلاح می‌شود. اما با استفاده از این نرم‌کننده‌ها یا محلول‌های معین پیامدهای مضر زیستی می‌تواند ایجاد شود. پلاسمای بدون حرارت یا سرد می‌تواند سطح پلی پروپیلن را اکسید کند (فرایند خشک) و گروه‌های قطبی مثل کتون‌ها، الکل‌ها یا کربوکسیلیک اسیدها را بدون تغییر خواص ساختاری پلی پروپیلن به آن پیوند دهد. مطالعه پیش رو امکان‌پذیری افزایش آبدوستی الیاف پلی پروپیلن مورد استفاده در تولید ورقه‌های زینتی را، بوسیله کاربرد پلاسمای تخلیه سد الکترونیک در مخلوط هلیوم-هوا، گزارش کرده است. بسیار مهم است که اشاره شود، الیاف پلی پروپیلن تجاری بدون هیچگونه آماده‌سازی ویژه قبلی در وزن مولکولی، دانسیته، تبلور و ضخامت، تحت عمل قرار گرفتند.

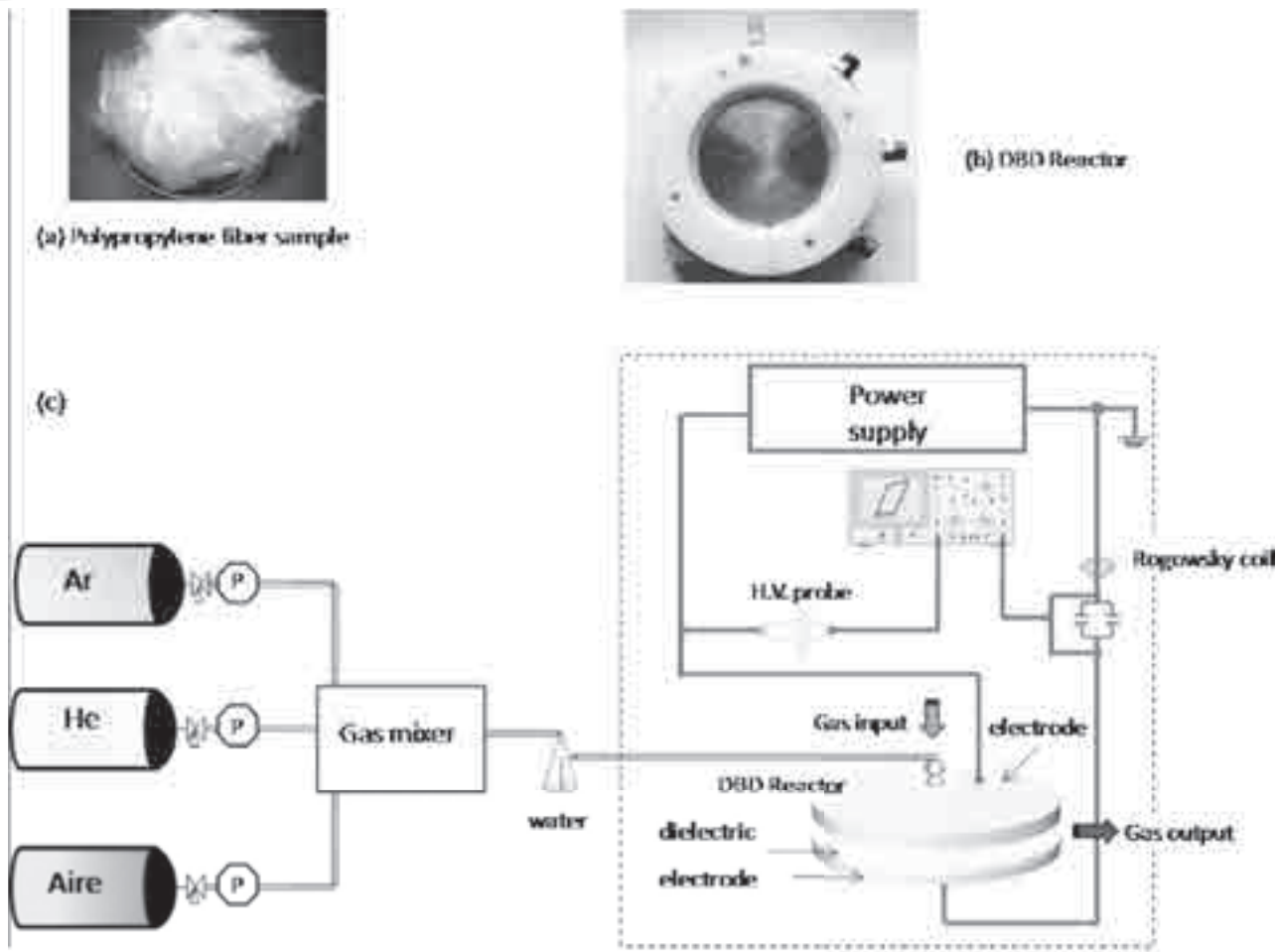
تجربیات

الیاف پلی پروپیلن تجاری بصورت قطعه‌های با طول تقریباً ۱ سانتی‌متر بریده شدند (شکل ۱a). قطر لیف تقریباً ۴۰ میکرومتر اندازه‌گیری شد. یک راکتور دایره‌ای دی‌الکترونیک تکی، شکل ۱b، برای تولید تخلیه سد دی‌الکترونیک استفاده شد. تجهیزات در شکل ۱c نشان داده شده است. مقدار مشخصی پلی پروپیلن روی الکتروند دی‌الکترونیک پایینی قرار داده شد (شکل ۱b). الکتروند بالایی ۳ میلی‌متر دورتر از دی‌الکترونیک قرار گرفت. ورودی گاز در یک مسیر عمودی (و در مرکز) نسبت به الکتروند بالایی به منظور اشباع نمونه قرار گرفت. مخلوط گاز هلیوم-هوا با نرخ ۰/۵ LPM تزریق شد. گاز از طریق محفظه آب برای افزودن رطوبت به راکتور، جاری شد. یک سیستم منبع تغذیه، ولتاژ ۱۲-۱۸ کیلوولت را در فرکانس ۲ کیلوهرتز برای تولید تخلیه پلاسمای سرد فراهم می‌کرد. رطوبت نسبی (%RH) با دستگاه رطوبت‌سنج HD500 Extech اندازه‌گیری شد. نمونه‌های عمل‌آوری شده توسط SEM، AFM، XRD و آزمایشات غوطه‌وری آب تجزیه و تحلیل شدند.

نتایج و بحث

۱- تجزیه و تحلیل SEM

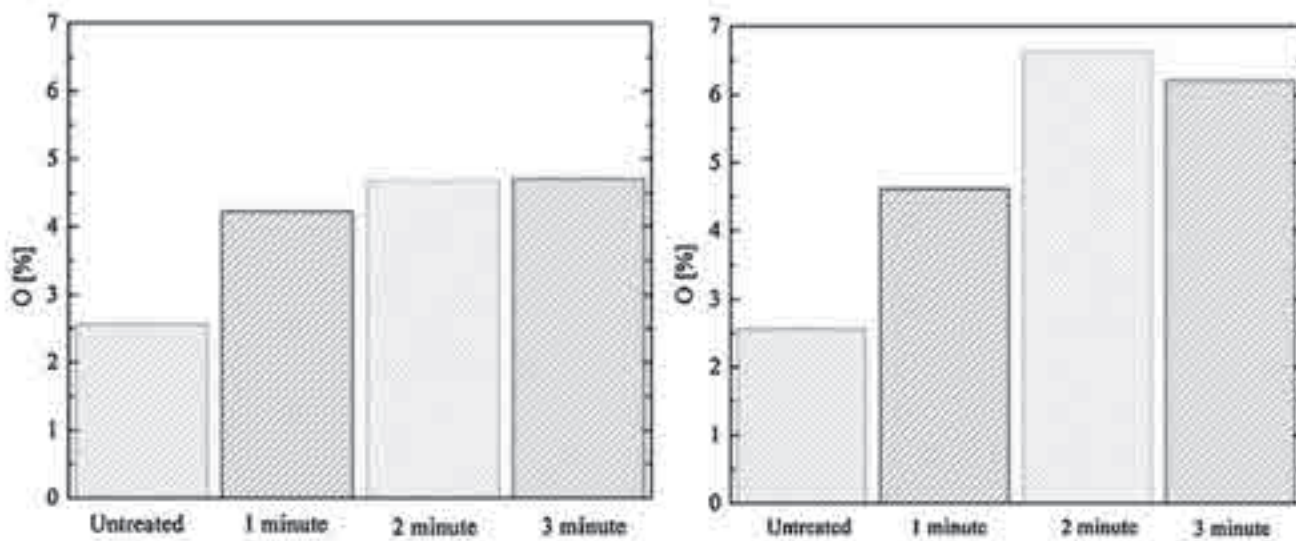
تجزیه و تحلیل عنصری قبل و بعد از عملیات توسط آنالیز EDX انجام شد. داده‌های خروجی به جز در مورد توان بالا و زمان عملیات طولانی، با افزایش توان و زمان عملیات، افزایش درصد اکسیژن اتمی را نشان دادند (شکل ۲، جدول ۱). همچنین امکان مشاهده این وجود داشت که زمان عملیات می‌تواند کمتر از ۳ دقیقه برای شرایط کاری مشابه باشد. در غیر اینصورت، زمان‌های پرتوگیری طولانی، باعث اکسید شدن و آسیب ماده به همراه تولید دی‌اکسید کربن (CO₂) خواهد شد. حضور اکسیژن در سطح پلی پروپیلن باعث افزایش قابلیت آبدوستی آن می‌شود. ولتاژهای ۱۰-۱۲ کیلوولت SEM برای آنالیز عنصری استفاده شدند و ۲۰ کیلوولت برای عکسبرداری بکار گرفته شد.



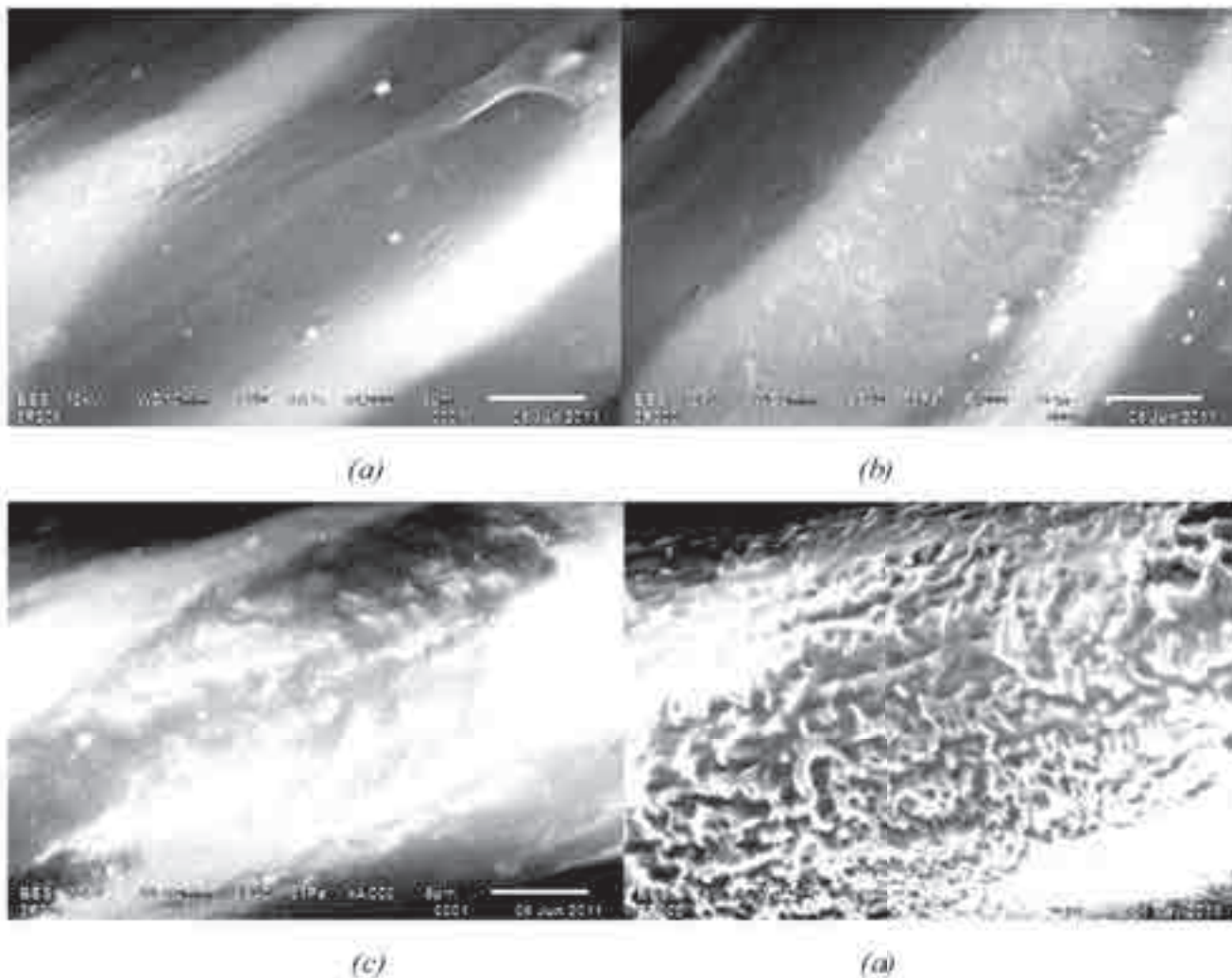
شکل ۱- تجهیزات مربوط به آزمایش

کاهش جرقه و لنتاژ تخلیه و همچنین دمای عملیات می شود که از آسیب وارده به لیف که با هوا رخ می دهد، جلوگیری می کند.

میکروگراف های SEM (شکل ۳) تحول توپوگرافی سطح لیف را در طول عملیات برای توانهای کاربردی مختلف و لیف عمل آوری نشده نشان دادند. در ثانیه های اول عملیات، شکل ۳ (b)، افزایش زبری (بدون اندازه گیری) مشاهده شد. افزودن هلیوم به مخلوط باعث



شکل ۲- درصد اکسیژن اتمی در (a) ۱۶/۷۰ وات و (b) ۳۱/۲ وات



شکل ۳- عکس‌های SEM نمونه لیف پلی‌پروپیلن :
 (a) نمونه عمل‌آوری نشده و نمونه عمل‌آوری شده برای ۳ دقیقه در ۷۱/۲ درصد رطوبت نسبی، (b) ۱۰ وات، (c) ۱۶/۷۰ وات، (d) ۳۲/۱۰ وات

۲- آنالیز AFM

لیف، همانطور که در شکل ۴ (b)-(d) دیده می‌شود، تشکیل شد که با گزارشات قبلی در توافق بود. اندازه این برآمدگی‌ها همراه با مدت زمان عملیات افزایش یافت. برخلاف نتایج قبلی، لیف نیازی به شسته شدن برای بررسی AFM نداشت.

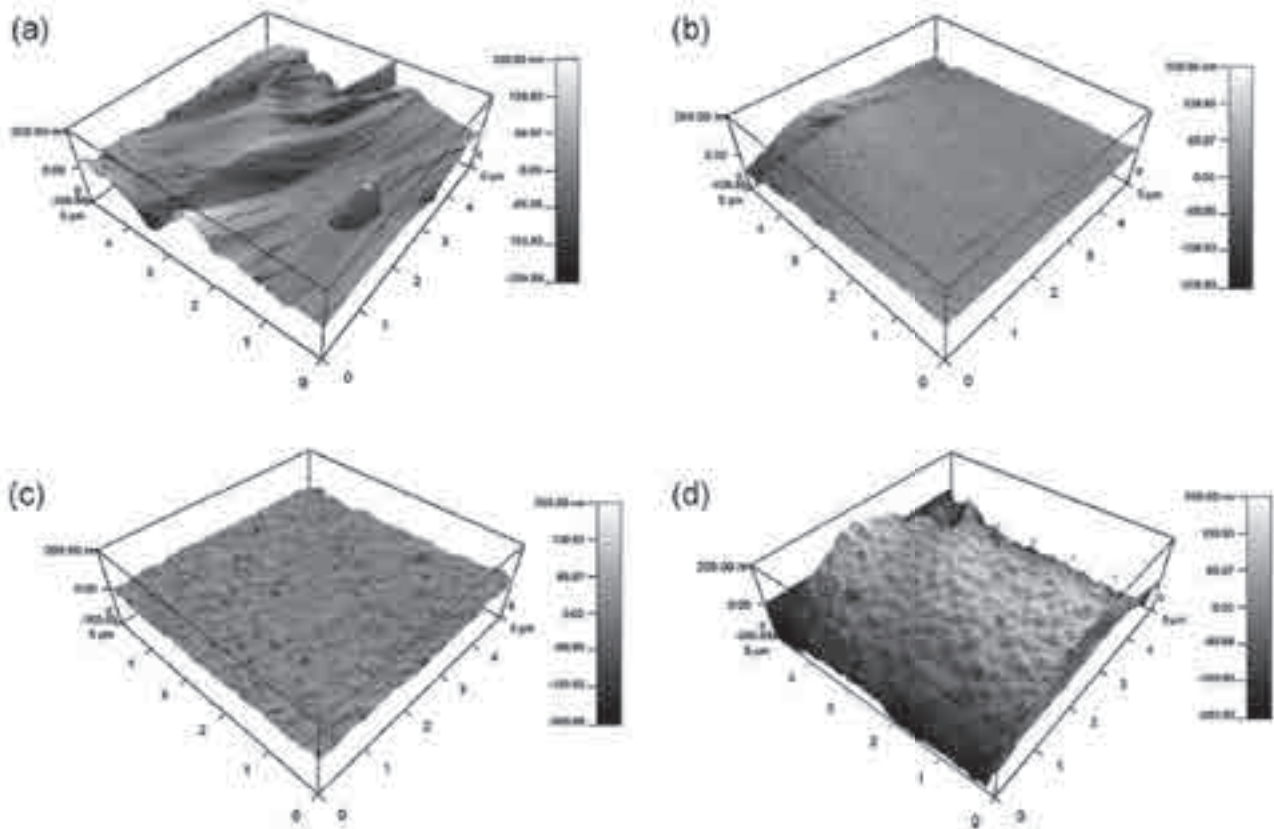
نمونه‌های لیف پلی‌پروپیلن، عمل‌آوری شده و نشده، توسط AFM با استفاده از شیوه بدون تماس بررسی شدند. نتایج، تغییرات روی سطح لیف را نشان داد. قبل از عملیات، ماده یک سطح یکنواخت با قدری گودی روی سطح نمایش داد. بطور کلی، بعد از پلاسما، می‌توان مشاهده کرد که اثر خوردگی روی سطح پلی‌پروپیلن باعث ایجاد الگوی منظمی شده است. با افزایش زمان عملیات پلاسما، برآمدگی‌های متعددی روی سطح

۳- آنالیزهای تفرق پرتوی ایکس

تفرق پرتوی ایکس نشان داد که صدمات جدی به لیف پلی‌پروپیلن وارد نشد و اینکه

جدول ۱- درصد عنصری اندازه‌گیری شده با SEM

Elements	Before treatment	After treatment at 16.70W		
		1 min	2 min	3 min
C (%)	97.44	95.78	95.33	95.3
O (%)	2.56	4.22	4.67	4.70
		After treatment at 31.20W		
C (%)	97.44	95.38	93.37	93.8
O (%)	2.56	4.62	6.63	6.2



شکل ۴- عکس‌های AFM لایف پلی‌پروپیلین برای: ج (a) نمونه عمل‌نشده و نمونه عمل‌آوری شده در ۱۶/۷۰ وات و ۷۱/۲ درصد رطوبت نسبی، برای (b) ۱ دقیقه، (c) ۲ دقیقه، (d) ۳ دقیقه

به خصوص این مقادیر: دومی در ۱۶/۹۳ درجه، سومی در ۱۸/۵۸ درجه، چهارمی در ۲۱/۸۲ درجه و نهمی در ۲۸/۳۹ درجه هستند. حضور دیگر پیک‌ها در نمونه عمل‌نشده مشاهده نشد، که اشاره بر این دارد که این پلی‌پروپیلین یا پلی‌پروپیلین گزارش شده در فایل داده‌های اطلاعاتی JCPDS اختلاف تبلور دارد. نتایج تفرق پرتوی ایکس همچنین نشان داد که، (۱) شدت پیک‌ها روی همه نمونه‌ها افزایش یافت که بدین وسیله می‌توان پنداشت که نمونه عمل‌آوری شده به دلیل آرایش ساختاری آنها در پلی‌پروپیلین، دارای تبلور بهتری است. (۲) برخی پیک‌ها عملاً قبل از عملیات مشاهده نشدند و بعد از عملیات بیشتر قابل مشاهده شدند، مثل صفحه (۰۱۲) نزدیک به ۲۸/۲۷۸ درجه. (۳) شیفته یا جابه‌جایی ناچیز ۲θ پیک‌ها به سمت راست پیک‌های نمونه عمل‌نشده مشاهده شد. (۴) پلی‌پروپیلین از لحاظ ساختار اصلاح نشد و ماده خواص ساختاری خود را همانطور که طیف X-ray بعد از عملیات نشان داد، حفظ کرد. علاوه بر این، طیف‌های پراکندگی پرتوی ایکس با زاویه پهن از تفرق پرتوی ایکس به منظور تعیین تبلور نمونه استفاده شد. تبلور بوسیله تقسیم کردن مساحت کل پیک‌های کریستالی از مساحت کل زیر منحنی تفرق (پیک‌های کریستالی علاوه بی‌نظم) محاسبه شد. بنابراین درصد تبلور حدود ۴۶/۴۵ درصد برای نمونه پلی‌پروپیلین عمل‌نشده و حدود ۵۰/۰۱ درصد برای نمونه عمل‌آوری شده با ۱ دقیقه عملیات پلازما تخمین زده شد (خط قرمز، شکل ۵).

روش زاویه تماس، بدلیل طبیعت نامنظم و استوانه‌ای لایف تکنیک مناسبی برای

در کل همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، لایف ساختار خود را حفظ کرد. شرایط غالب در هنگام تفرق پرتوی ایکس: شتاب ولتاژ ۳۵ کیلوولت، جریان ۲۵ میلی‌آمپر، طول موج مشخصه $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1/5406$ ، 2θ در محدوده ۱۰ تا ۳۰ درجه و اندازه گام زاویه‌ای ۰/۰۳۰ درجه، بودند. منحنی‌های تفرق پرتوی ایکس پلی‌پروپیلین عمل‌آوری شده و عمل‌آوری نشده در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. پهن‌شدگی در طیف‌های نمونه‌های عمل‌آوری شده مشاهده نشد، اما تغییر مکان یا شیفته ناچیز ۲θ پیک‌های اصلی به سمت راست، نسبت به نمونه‌های عمل‌آوری نشده مشاهده شد. شدت‌های نسبی لایف پلی‌پروپیلین صنعتی با فایل داده‌های JCPDS 00-054-1936 مقایسه شد. قابل مشاهده است که شدت‌های گزارش شده روی این فایل داده‌ها به نمونه پلی‌پروپیلین خرد شده به صورت پودر و تهیه شده با کرنات کلسیم بر می‌گردد. با اینحال، پیک‌های اصلی پروپیلین که در شکل ۵ نشان داده شده است به مقدار زیادی منطبق و بنابراین قابل شناسایی بودند. مطابق فایل داده‌های اطلاعاتی JCPDS 00-054-1936، صفحات تفرق و زوایای 2θ تفرق: (۱) (۱۱۰)، (۱۴/۰۸۹ درجه، (۲) (۴۰)، (۱۷/۰۸۷ درجه، (۳) (۱۳۰)، (۱۸/۴۸۵ درجه، (۴) (۱۴۰)، (۲۱/۷۸۳ درجه، (۵) (۱۵۰)، (۲۵/۰۸۰ درجه، (۶) (۱۵۱)، (۲۵/۵۸۰ درجه، (۷) (۱۶۰)، (۲۶/۰۷۹ درجه، (۸) (۲۰۰)، (۲۷/۲۷۸ درجه، (۹) (۰۱۲)، (۲۸/۲۷۸ درجه هستند. فقط صفحه اول (۱۱۰) در ۱۴/۰۸۹ درجه و صفحه ششم (۱۵۱) در ۲۵/۵۸۰ درجه بطور مستقیم شناسایی شدند. شدت‌ها و صفحات دیگر پلی‌پروپیلین عمل‌آوری نشده نسبت به مقادیر گزارش شده در فایل داده‌های اطلاعاتی 00-054-1936 به چپ یا راست شیفته پیدا کرده بودند.

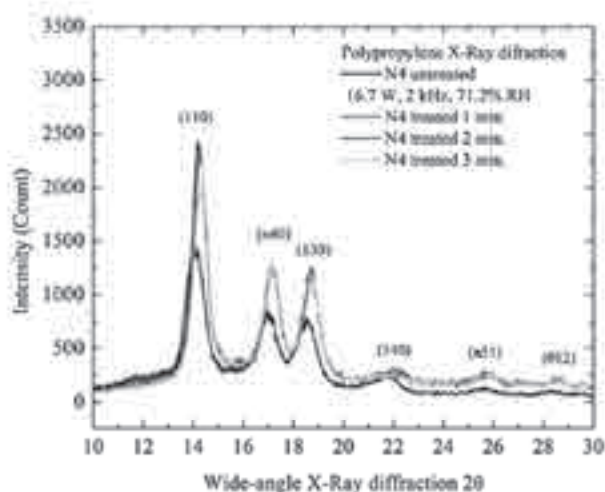


آن و ثابت گذاشتن آن و در نهایت مقایسه آن با لیاف عمل نشده می‌باشد. نتایج نشان داد که، بعد از ۱۵ دقیقه، پلی‌پروپیلن عمل‌آوری نشده شروع به خارج شدن از آب کرد، همانطور که در عکس‌های جدول ۲ دیده می‌شود.

نتیجه‌گیری

نتایج مطالعه پیش رو، افزایش در ظرفیت آبدوستی لیف پلی‌پروپیلن را بعد از عملیات با پلاسمای سرد نشان داد. مطالعات SEM و AFM تغییرات مورفولوژیکی را روی سطح پلی‌پروپیلن نشان دادند. هیچگونه آسیب جدی ناشی از عملیات بر روی سطح لیف پلی‌پروپیلن مشاهده نشد، اگرچه ما افزایش ناچیز تبلور را بعد از عملیات پلاسمای سرد مشاهده کردیم. افزایش در میزان تبلور به سود آبدوستی می‌باشد، به دلیل اینکه سختی زنجیر پلیمری را حفظ کرده و گروه‌های عاملی جدید را از دست نمی‌دهد.

بر خلاف مشاهدات محققان دیگر، لیاف شستشو شده، ظرفیت آبدوستی خود را وقتی دوباره در آب قرار گرفتند، حفظ کردند. بر خلاف روش‌های مرتباً بکار رفته برای فیلم پلی‌پروپیلن، ظرفیت آبدوستی لیف در توده، توسط غوطه‌ور کردن آنها در آب به منظور آنالیز تکامل موقتی آن، ارزیابی شد. نتایج این روش امیدوارکننده بود، از آنجایی که نشان داد که لیف پلی‌پروپیلن تجاری، در طول تولید ورقه پلی‌پروپیلنی، بطور یکنواخت در محلول آبی قرار می‌گیرد.



شکل ۵- تفرق پرتوی ایکس برای نمونه‌های عمل‌آوری نشده و عمل‌آوری شده

اندازه‌گیری آبدوستی لیف نمی‌باشد، و بدلیل ساختار متخلخل می‌تواند مایع را جذب کند. به جای آن ما روش صنعتی مستقیم را برای ارزیابی آبدوستی در انبوه یا توده لیاف عمل‌آوری شده استفاده کردیم. این روش شامل قراردادن مقداری وزن شده از تکه‌های لیف پلی‌پروپیلن عمل‌آوری شده در حجم مشخصی آب، شدیداً تکان دادن

جدول ۲- نتایج تجربی غوطه‌وری آب

Visualization time (min)	Untreated	Treated 16,70 W treatment time		
		1 min	2 min	3 min
0				
10				
15				