

key words

Plasma

Polymer

Polypropylene

Positron annihilation life-time spectroscopy

Surface and Shallow depth Changes

Measurement of Surface and Shallow depth Changes of Polypropylene Due to Gliding Discharge Plasma

Effat Yahaghi^{1*}, Mahdiyeh Bakhtiyari-Ramezani², Ali Biganeh³, Maryam Azizi¹, Syedeh Maryam Nori Dogahi¹

1. Department of Physics, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran
2. Plasma and Fusion Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute (NSTRI), Tehran, Iran
3. Expert Physics and Accelerators Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute (NSTRI), Tehran, Iran

Abstract

Research subject: Polypropylene (PP) is a thermoplastic polymer that is used in a wide range of applications, including films and sheets, blow molding, injection molding, food packaging, textiles, laboratory and medical equipment, pipes, industrial and construction applications, and the manufacture of automotive components. In the applications of this polymer, improving the surface of PP has been considered. One of the usual methods for improving the surface is the cold plasma method. Plasma is a chemically highly active environment where there are many ions and radicals. In this research, atmospheric pressure gliding discharge plasma was used to increase the hydrophobicity of PP and the surface and depth changes of PP were investigated.

Research approach: The depth and surface changes of PP were investigated by radiating the gliding discharge plasma to the PP polymer surface at the different times. FTIR and XRD tests were performed to investigate volume changes and FESEM investigated the surface changes. The hydrophobicity of PP was investigated by contact angle (CA) test and positron lifetime spectroscopy (PALS) was used to investigate shallow depth changes.

Main results: The results show that the applied cold plasma did not cause volumetric changes in PP, but caused surface changes and roughness. In this polymer, the contact angle has increased from 30.1 ± 0.1 to 34.4 ± 0.1 and the hydrophobicity of the surface has increased. Examining the changes in holes by PALS test shows that after plasma irradiation the volume of the holes increased from 217 \AA^3 to 222 \AA^3 and their intensity decreased. This is due to the heat of the plasma and the energy of its particles. The results show that the cold plasma caused surface and depth changes and the contact angle increased from 30.1 ± 0.1 to 34.4 ± 0.1 and the hydrophobicity of the surface increased.

*To whom correspondence should be addressed:
yahaghi@sci.ikiu.ac.ir

اندازه‌گیری تغییرات سطحی و کم عمق پلی پروپیلن بر اثر پلاسمای تخلیه تابان

عفت یاحقی^{۱*}، مهدیه بختیاری رضائی^۲، علی بیگانه^۲، مریم عزیزی^۱، سیده مریم نوری دوگاهی^۱

۱ گروه فیزیک، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران
۲ گروه گداخت، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران
۳ گروه پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: پلی پروپیلن یک پلیمر گرمانرم می‌باشد که در یک بازه گسترده از کاربردها شامل فیلم و ورق، قالب‌گیری دمشی، قالب‌گیری تزریقی، بسته‌بندی غذایی، نساجی، تجهیزات آزمایشگاهی و پزشکی، لوله، کاربردهای صنعتی و ساختمانی و ساخت اجزاء خودرو مورد استفاده قرار دارد. در کاربردهای این پلیمر، بهبود خواص سطحی PP آن همواره مد نظر بوده است. یکی از روش‌های معمول بهبود خواص سطحی پلاسماست. پلاسمای به لحاظ شیمیایی محیطی به شدت فعال است که در آن یون‌ها و رادیکال‌های زیادی وجود دارند. در این تحقیق برای افزایش خصلت آبریزی پلی پروپیلن (PP) از پلاسمای تخلیه تابان فشار اتمسفری استفاده گردیده و تغییرات سطحی و عمقی PP مورد بررسی قرار گرفته است.

روش تحقیق: با تابش پلاسمای تخلیه تابان به سطح پلیمر PP با زمانه‌های متفاوت تغییرات عمقی و سطحی بررسی شد. آزمون‌های FTIR و XRD برای بررسی تغییرات حجمی و FESEM برای بررسی تغییرات سطحی انجام شد. آبریزی PP با آزمون زاویه تماس (CA) بررسی شد و از طیف سنجی طول عمر پوزیترون (PALS) برای بررسی تغییرات عمقی کم استفاده شد. **نتایج تحقیق:** نتایج نشان می‌دهد که پلاسمای سرد اعمال شده تغییرات حجمی در PP ایجاد نکرده، ولی باعث تغییرات سطحی و زیر شدگی آن شده است. زاویه تماس در این پلیمر از 0.1 ± 30.1 به 0.1 ± 34.4 افزایش پیدا کرده و آب‌گریزی سطح بیشتر شده است. بررسی تغییرات حفره‌ها با آزمون PALS نشان می‌دهد بعد از تابش پلاسمای حجم حفره‌ها از 217 \AA^3 به 222 \AA^3 افزایش پیدا کرده و تعداد آنها کمتر شده است. این امر به علت گرمای ناشی از پلاسمای و انرژی ذرات آن است.

کلمات کلیدی

پلاسمای

پلیمر

پلی پروپیلن

طیف سنجی عمرسنج پوزیترون

تغییرات سطحی و کم عمق

*مسئول مکاتبات:

yahaghi@sci.ikiu.ac.ir

۱. مقدمه

پلی پروپیلن، یکی از پرمصرف‌ترین پلیمرهایی است که در ساخت فیلم و ورق، قالب‌گیری دمشی، قالب‌گیری تزریقی، بسته‌بندی غذایی، نساجی، تجهیزات آزمایشگاهی و پزشکی، لوله، کاربردهای صنعتی و ساختمانی و ساخت اجزاء خودرو، تولید وسایل تقویت شده با الیاف، تولید نخ فیلامنتی، تزریق پلاستیک و تزریق بادی کاربرد دارد. علامت اختصاری محصول PP و فرمول شیمیایی آن $-[CH_2-CH(CH_3)]_n-$ می‌باشد. مولکول پروپیلن دارای ساختار شیمیایی نامتقارن می‌باشد، از این رو فرایند پلیمریزاسیون آن می‌تواند به سه نوع توالی در ساختار پلیمر حاصل منتهی گردد. به دلیل اثرات ناشی از ممانعت فضایی گروه‌های متیل، توالی سر به دم دارای نظم ساختاری بالاتری نسبت به سایر انواع می‌باشد. پلی پروپیلن دارای سه پیکربندی فضایی مختلف می‌باشد که عبارتند از ایزوتاکتیک، سیندیوتاکتیک و اتاکتیک. در نوع ایزوتاکتیک گروه‌های متیلی در یک طرف صفحه عبوری از زنجیر اصلی می‌باشند. در نوع سیندیوتاکتیک گروه‌های متیل به صورت یک در میان در دو طرف صفحه عبوری از زنجیر قرار می‌گیرند [۱]. در نوع اتاکتیک هم هیچ نوع نظم خاصی وجود ندارد. یک کاتالیست زیگلر-ناتا قادر است قرار گرفتن مونومرها را در یک آرایش یافتگی ویژه محدود سازد و تنها اجاره می‌دهد که مونومرها در جهت درست به زنجیر پلیمری اضافه شوند. اکثر پلی پروپیلن‌های معمول که با استفاده از کاتالیست‌های تیتانیوم کلراید تولید می‌شوند، دارای درصد بالایی از پلی پروپیلن ایزوتاکتیک می‌باشند. بدلیل اینکه گروه‌های متیل در یک طرف قرار گرفته‌اند، بعضی مولکول‌ها تمایل دارند که به شکل مارپیچی دربیایند، این مارپیچ‌ها یک به یک در کنار هم قرار می‌گیرند و مقاومت پلی پروپیلن معمول را ایجاد می‌کنند. ایزوتاکتیک تجاری شده دارای خصوصیات متنوعی می‌باشد که موجبات استفاده گسترده آن را به خصوص در صنعت پلاستیک و الیاف فراهم آورده است. یکی از مهم‌ترین خصوصیات این ماده نسبت به پلیمرهایی نظیر پلی آمیدها عدم جذب رطوبت در آن می‌باشد که آن را به عنوان گزینه‌ای مناسب برای بسیاری از کاربردها تبدیل کرده است. این پلیمر دارای قیمت نسبتاً ارزان، وزن مخصوص کم است و انعطاف‌پذیری و قابلیت تولید با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متغیر، امکان بهبود خواص رده‌های تولیدی جدید را دارد و باعث پرکاربرد بودن این پلیمر در صنایع مختلف از جمله خودروسازی شده است. خصوصیات این ماده را می‌توان با انجام برخی اصلاحات بعدی بهبود داد. مهم‌ترین اصلاحاتی که در حال حاضر انجام می‌گیرد عبارت‌اند از کنترل فرایند تخریب، شبکه‌ای کردن، عاملیت دار نمودن و شاخه دار کردن [۱-۲].

بخاطر کاربردهای زیاد این پلیمر، تغییرات آب‌گریزی

آن همواره مورد نظر بوده است. برای این منظور از روش‌های اصلاح سطح استفاده می‌شود. روش‌های اصلاح سطح برای پلیمرها بسیار متنوع هستند از جمله روش شعله، اسفاده از تابش پرتوهای ایکس، الکترونی و گاما، لیزر و پلاسما [۱-۲].

پلاسما در دو نوع حرارتی و سرد کاربرد دارد. پلاسما حرارتی برای اصلاح سطح مناسب نیست و به تخریب ماده منجر می‌شود [۳-۴]. ولی در پلاسما سرد که در فشار اتمسفر ایجاد می‌شود، دمای یون بسیار کمتر از دمای الکترون است و یونش به طور جزئی انجام می‌گیرد. در نتیجه، برای اصلاح سطح مواد حساس مناسب است [۵]. ترکیب شیمیایی پلاسما سرد معمولاً شامل اکسیژن، دی‌اکسید کربن، مخلوط گاز نیتروژن و یون‌های $(CO_3^+, NO^+, N_3^-, O^+, N^+, O_2^-)$ هستند. بیشترین واکنش‌پذیری در این نوع پلاسما مربوط به اکسیژن‌آتمی و رادیکال‌های با هیدروکسیل هستند [۶]. بطور کلی پلاسما سرد باعث کند و کاشت و تولید رادیکال در سطح پلیمر شده و باعث تغییرات در سطح و عمق‌های کم می‌شود مقدار تغییرات به نوع پلیمر و سطح انرژی پلاسما بستگی دارد. معمولاً پلیمرهای دارای گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند کربوکسیلی و استری، حساسیت بیشتری در برابر پلاسما دارند. ایجاد گروه‌های هیدروکسیل، کربونیل، کربوکسیل، آمین و آمید روی سطح پلیمر بر اثر پلاسما باعث تغییرات خواص سطحی پلیمر شده و در تغییر آب‌گریزی اثر دارند. اندازه‌گیری تغییرات سطحی و عمقی اعم از مورفولوژی سطح، ترکیب شیمیایی و ساختار بلوری پلیمر از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR)، پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف‌سنجی طول عمر پوزیترون (PALS) قابل بررسی است [۳]. همچنین از آزمون زاویه تماس (CA) به منظور بررسی تغییرات در آب‌گریزی پلیمر استفاده می‌شود. در تحقیقات مختلف، تغییرات آب‌دوستی و آب‌گریزی پلی پروپیلن بررسی شده، برای مثال با توجه به آب‌گریزی بودن لیف پلی پروپیلن، بیشتر تحقیقات در این زمینه بر بهبود خاصیت آبدوستی آن متمرکز بوده است [۷-۸].

برای اندازه‌گیری تغییرات عمقی کم از روش طیف‌سنجی با روش اندازه‌گیری طول عمر پوزیترون (PALS) می‌توان استفاده کرد که روشی غیرمخرب برای شناسایی تخلخل مواد، حفره‌ها و نقص‌های جامدات است. روش PALS تنها روش تجربی است که می‌تواند حجم آزاد موضعی را در مقیاس اتمی محاسبه کند. عمرسنج پوزیترون در علم مواد مختلفی مثل فلزات، نیمه‌رساناها و پلیمرها کاربرد دارد [۹].

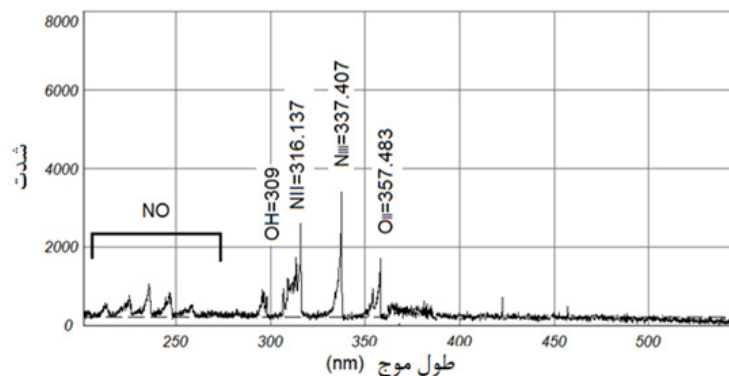
در این تحقیق برای بررسی تغییرات سطحی و عمقی پلی پروپیلن برای سطح انرژی‌های مختلف پلاسما تخلیه تابان از آزمون‌های مختلف استفاده شده است.

خطوط اتمی نیتروژن تمایل به افزایش دارند که با تشکیل ساختارهای عملکردی جدید سازگار است. همچنین گاز نیتروژن به دلیل انرژی یونش و پاسخ آن به برهمکنش بهتر با پلیمرها و در نتیجه فراهم کردن امکان تولید گونه‌های فعال بیشتر [۱۰]، در این مطالعه در نظر گرفته شده است. همچنین تیمار پلاسمایی گاز نیتروژن، گروه‌های عاملی قطبی را روی سطح ایجاد می‌کند که انرژی سطحی پلیمر را تغییر می‌دهد [۱۱]. نمودار طیف نشری نوری (OES) این پلازما که شدت برحسب طول موج را نشان می‌دهد در شکل ۱ نشان داده شده است. رادیکال‌های OH، N_2^+ ، N_2 و O_2 در طیف دیده شده‌اند و شدت N_2^+ و N_2 در طیف بیشتر از همه است. دستگاه طیف سنجی دارای CCD - ۳۶۴۸ p، اندازه پیکسل $8 \times 200 \mu m$ ، محدوده طول موج $900 - 200 nm$ ، اندازه شکاف $15 \mu m$ و قدرت تفکیک

تغییرات حجمی با دو آزمون FT-IR و XRD بررسی شده و تغییرات سطحی با آزمون‌های FESEM و CA مورد بررسی قرار گرفته است. برای عمق‌های میکرومتری از آزمون PALS استفاده شده است.

۲. روش کار

در این تحقیق از پلیمر پلی‌پروپیلن (PP) استفاده شده است. گرانول‌ها تحت پرس گرم تبدیل به ورق با ابعاد $10 \times 10 mm^2$ با ضخامت $2/2 mm$ شده و این ورق‌ها به ابعاد $2 \times 2 mm^2$ تقسیم شده‌اند و تحت تابش قرار گرفته‌اند. مدت تابش بین ۵ تا 180 ثانیه بوده که با دستگاه پلاسمای تخلیه تابان تابش دهی شده است. در مقالات مختلف زمان‌های تیمار مختلف پیشنهاد شده‌اند و زمان‌های بهینه برای هر دستگاه متناسب با توپولوژی و ساختار آن متفاوت است، با



شکل ۱. طیف نشری نوری پلاسمای تخلیه تابان مورد استفاده

Fig 1. The optical emission spectrum of the desired plasma

۱۵ nm / ۰ است.

۲.۱. دستگاه آزمون PALS

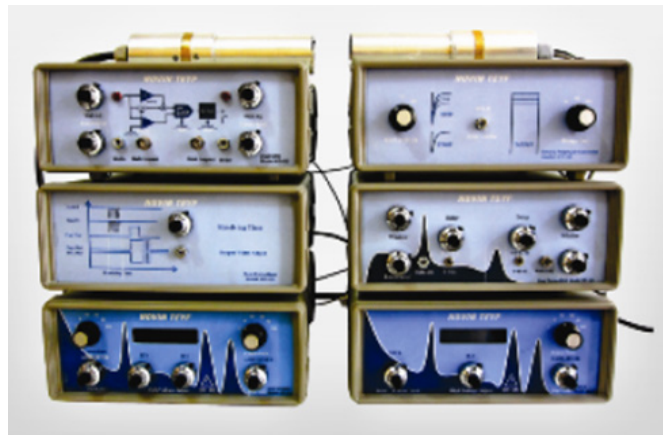
دستگاه عمرسنج پوزیترون ساخت شرکت نوین طیف پرتو گستر از ایران بوده (شکل ۲) و اجزای دستگاه آن عبارتند از: منبع قدرت با ولتاژ زیاد HV آشکارساز جرقه زن پلاستیکی SC پایه اصلی تکثیر کننده نوری و لوله تکثیر کننده نوری PMT مجزاگر جزء ثابت CFD که کسر پوزیترونی از بین رفته در منبع را کم می‌کند، همزمانی سریع FC، جعبه تاخیر DB، مبدل زمان به دامنه TAC مبدل قیاسی به رقمی، تحلیل گر چندکانالی ADC/MCA و چشمه پوزیترون ^{22}Na استفاده می‌شود. آشکارسازهای جرقه زن پلاستیکی سرعت بالایی دارند و برای اندازه‌گیری سیگنال‌های تند آند مناسب هستند. جزئیات مربوط به سیستم آشکارسازی و نحوه تنظیمات آن در مرجع [۷] ارائه شده است. چشمه استفاده شده در دستگاه چشمه سدیم ^{22}Na با فعالیت 10 میکروکوری است. هنگام آزمایش دو پلیمر در دو طرف چشمه قرار می‌گیرند. این دستگاه دارای رزولوشن زمانی $360 ns$ است و ساخت شرکت نوین طیف می‌باشد. هنگام

توجه به اینکه انجام این پژوهش در راستای تحقق این هدف انجام شده که اثر پلاسمای تخلیه تابان بر تغییرات سطحی پروپیلن بدون ایجاد تغییر ماهیت و استحکام در این ماده انجام شود، بازه‌های زمانی موردنظر به منظور بررسی اثرگذاری پلاسمای نیتروژن مختص دستگاه پلاسمایی مورد استفاده، نرخ رشد این اثرات بر تغییرات سطحی و یافتن زمان بهینه در نظر گرفته شده است. همچنین بازه‌های زمانی طولانی‌تر به علت جلوگیری از ایجاد آسیب احتمالی در ماهیت ماده در دستور کار قرار نگرفت. در واقع، هدف این بوده است که در کمترین بازه‌های زمانی ممکن تغییرات سطحی مورد بررسی قرار گیرند و گزارش شوند. همچنین استفاده از گازهای فلوردار یا کلردار به دلیل اجتناب از آلایندگی‌های شیمیایی و محدودیت هزینه (قیمت بالا) مورد استفاده قرار نگرفته‌اند.

برای تحقیق از دستگاه پلاسمای تخلیه تابان شرکت توسعه فناوری پلازما استفاده شده که منبع تغذیه آن 16 کیلوولت و فرکانس آن 20 کیلوهرتز است و توان 130 وات و جریان آن 116 میلی آمپر داشته و گاز آن نیتروژن بوده است. با اعمال پلاسمای نیتروژن،

به سه مؤلفه قابل تجزیه است [۹]. یکی از روشهای اندازه‌گیری حفره‌های موجود در پلیمرها و شیشه‌های پرمغذ استفاده از مدل تاو-الدروپ است که در آن با استفاده از طول عمر اورتوپوزیترونیموم اندازه حفره‌ها تعیین می‌شوند. با توجه به τ_p از مدل [۱۲] رابطه شعاع متوسط حفره‌های ماده و زمان نابودی پوزیترون در حفره‌ها که بر اساس تابع موج یک ذره داخل یک چاه پتانسیل کروی و به صورت یک تابع بسط بیان می‌شود، برای پایین‌ترین حالت انرژی بدین ترتیب محاسبه می‌شود:

آزمایش دمای محیط حدود ۲۳ درجه سلیسیوس بوده است. خروجی دستگاه طیف گوسی شکل است که از روی آن مقادیر خروجی که مقادیر شدت و τ هر بخش است محاسبه می‌شود. این طیف سنجی بر اساس از دست رفتن انرژی پوزیترون در برخوردی کشسان در ماده در طی چند پیکو ثانیه است. این فرایند را حرارتی شدن می‌نامند و مدت زمان آن به مراتب کمتر از طول عمر پوزیترون در ماده است. فرایند حرارتی شدن پوزیترون سبب می‌شود که پوزیترون تا عمق معینی از ماده نفوذ کند. مشخصه توقف پوزیترون با توجه به مکانیزم حرارتی شدن آن تابعی از انرژی پوزیترون و چگالی ماده هدف است. بنابر این اصول، طیف بدست



شکل ۲. طرح چینش دستگاه‌ها برای اندازه‌گیری طیف حاصل از نابودی پوزیترون
Fig.2 PALS system Set up

$$\tau = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1} \quad (2)$$

در این معادله ΔR پهنای چاه پتانسیل کره فرضی برابر $1/656 \text{ \AA}$ است و با داشتن τ مقدار شعاع و حجم حفره‌ها از $V_h(\text{\AA}^3) = (4/3)\pi R^3$ بدست می‌آید. با این رابطه اندازه نقص‌های با شعاع کمتر از ۱ نانومتر را می‌توان بدست آورد. در روش PALS با نرم افزار LT-10 رابطه (۱) بر روی طیف جمع آوری شده برازش شده و مقدار زمان τ_p بدست می‌آید.

۲.۲ مشخصات دستگاه‌های آزمون‌ها

برای بررسی پلیمرهای تابش دیده و بررسی تغییرات سطحی و حجمی آن‌ها از آزمون‌های مختلفی استفاده شده است. آزمون FT-IR که با یک دستگاه مدل AVATAR ساخت شرکت Thermo کشور آمریکا انجام شده و بر اساس جذب تابش طیف مادون قرمز و بررسی ارتعاش مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی است، به منظور بررسی تغییرات شیمیایی پلیمر انجام شده است. این آزمون معمولاً برای شناسایی مولکول‌ها و بخصوص گروه‌های عاملی مولکول‌ها استفاده می‌شود. برای شناسایی پلیمر مورد نظر FT-IR متوسط با حدود دامنه 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} استفاده شده است.

آمده در آزمون PALS بر اثر واکنش یک پوزیترون با یک الکترون در داخل حفرات ماده است که در سه حالت اتفاق می‌افتد. نابودی پوزیترون به طور آزاد، در این حالت پوزیترون و الکترون مستقیماً ترکیب شده و دو گاما آزاد می‌کنند، طول عمر این واکنش حدود ns در این حالت پوزیترون و الکترون دارای اسپین مخالف هم هستند که طول عمر آن حدود ns ۰/۱۲۵ است. حالت سوم نابودی ارتوپوزیترونیموم است در این حالت پوزیترون و الکترون دارای اسپین هم جهت‌اند و طول عمر آن حدود ns ۱۴۲ است. این زمان‌ها با τ_1 ، τ_2 و τ_3 نشان داده می‌شوند و طیف بدست آمده با این رابطه قابل بیان است [۹، ۱۲-۱۳]:

$$y(t) = \sum_{i=1}^{k+1} \frac{I_i}{\tau_i} \exp \left(-\frac{t}{\tau_i} \right) \quad (1)$$

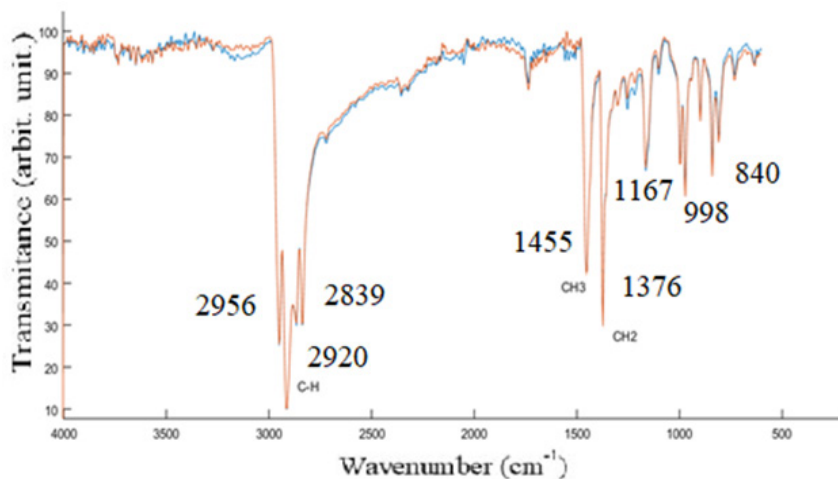
در رابطه (۱)، τ_i زمان‌های مربوط نابودی پوزیترون به شکل‌های مختلف در ماده و I_i شدت مربوط به هر یک از مؤلفه‌های طول عمر است. در پلیمرها به دلیل چگالی پایین الکترون، اتم پوزیترونیم تشکیل شده و می‌تواند به عنوان کاوشگر حجم حفره‌های آزاد عمل کند. بنابراین، طیف طول عمر پوزیترون در پلیمرها

پلی پروپیلن تاثیر گذارند. تابش پلاسما گلایدینگ با هندسه عمود بر سطح پلی پروپیلن و با فاصله یک میلی‌متری آن انجام شده است. برای بررسی های حجمی از دو آزمون FT-IR و XRD استفاده شده است.

در شکل ۳ نتایج آزمون FT-IR قبل و بعد از تابش پلاسما بر روی PP برای مدت ۱۸۰ ثانیه، نشان داده شده‌اند. این طیف دارای پیک‌هایی در طول موج‌های ۲۹۵۶، ۲۹۲۰، ۲۸۳۹، ۱۴۵۵، ۱۳۷۶، ۱۱۶۷، ۹۹۸، و ۸۴۰ است که مربوط به پیوندهای C-H، C-H_۲ و C-H_۳ هستند که مکان آن‌ها در شکل داده شده‌اند. بررسی دو طیف نشان می‌دهد که تغییراتی در پیوندها و ساختار مولکولی به وجود نیامده و همچنان ساختار PP بعد از تابش پلاسما حفظ شده است.

در ادامه آزمون پراش اشعه ایکس انجام شد، بررسی شکل ۴ و جدول ۱ نشان می‌دهد که در طیف XRD پلی پروپیلن تغییر چندانی قبل و بعد از تابش پلاسما دیده نمی‌شود و بیشترین تغییرات در حدود زاویه ۱۰

برای آزمایش XRD از یک دستگاه Rigaku مدل Ultima IV ساخت کشور ژاپن استفاده شده است. زاویه شروع پویش ۲/۰۰۹۱ و زاویه پایانی ۹۹/۹۷۷۱ بوده که با تغییر ۰/۰۲۶۰ با هر پله انجام شده است. زمان روبش حدود ۳۲/۹ ثانیه طول کشیده است. در آزمون FESEM که با دستگاه TeScan مدل Mira۳ محصول کشور جمهوری چک انجام شد، بررسی و مطالعه مورفولوژی و سطح مواد بررسی قرار گرفته و تغییرات سطح در حد چند میکرومتر بررسی شد. این یک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی FE-SEM با عملکرد بالا است. این میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FE-SEM مدل MIRA۳ دارای منتشرکننده Schottky با رزولوشن بالا برای تصویربرداری با وضوح بالا و نویز کم می‌باشد. میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مدل MIRA۳ تمام مزایایی که با آخرین فن‌آوری‌ها و پیشرفت‌های SEM ارائه می‌شود را دارا می‌باشد. آزمون زاویه تماس با دستگاه مدل CA-ES۲۰ نام دستگاه IFT-CA، ساخت شرکت ازدیاد برداشت فارس



شکل ۳. طیف FT-IR در پلی پروپیلن بدون تابش پلاسما (قرمز) بعد از تابش پلاسما (آبی).

Fig 3. FTIR spectrum in PP without plasma irradiation (red) after plasma irradiation (blue).

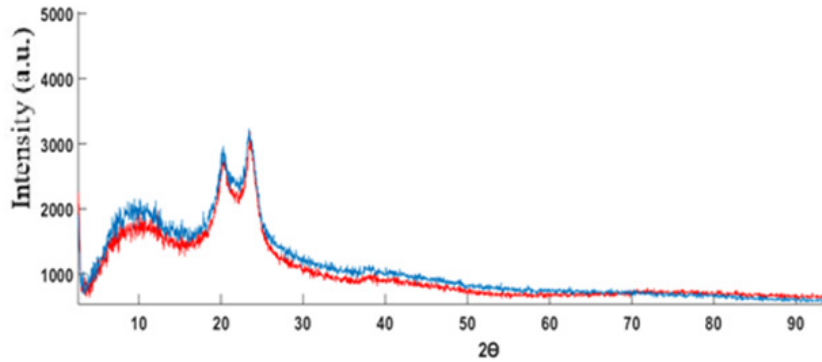
درجه اتفاق افتاده است و دو پیک حدود ۲۰ و ۲۳ درجه قبل و بعد از تابش اندازه‌های تقریباً یکسانی دارند. سایر پارامترها مانند FWHM، شدت نسبی و جایجایی صفحات قبل و بعد از تابش یکسان بوده‌اند که مقادیر آن در جدول نشان داده شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که شدت پلاسما طوری بوده که تغییری در ساختار پلی پروپیلن ایجاد نکرده و تغییراتی در شبکه اتفاق افتاده که باعث نامنظم شدن شبکه و تغییرات اندازه پالس‌ها شده است. برای بررسی دلیل تغییرات ارتفاع پالس در XRD، آزمایشات مربوط به سطح سنجی انجام شد و از آزمون FESEM استفاده شد.

در شکل ۵ تصاویر FESEM قبل و بعد از تابش پلاسما در ۱۸۰ ثانیه برای پلیمر PP، نشان داده شده‌اند. همانطوری که در شکل مشاهده می‌شود، پلی پروپیلن

کشور ایران، انجام شد. در این آزمون حجم قطره آب ۴ μl بوده و آزمون در محیط آزمایشگاه با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شده است. این آزمون‌ها برای پلیمرها در حالت بدون تابش پلاسما و تابش با زمان ۱۸۰ ثانیه انجام شده است. زمان آزمون دوهفته بعد از تابش پلاسما بوده است تا تغییرات پلیمر بعد از تابش پلاسما به حالت پایدار برسد.

۳. بحث و تحلیل نتایج

در این تحقیق تغییرات سطحی و عمقی پلی پروپیلن تحت تابش پلاسما گلایدینگ برای زمان‌های مختلف تابش ۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۸۰ ثانیه بررسی شده است. با توجه به شکل ۱ دیده می‌شود که N_{III}، N_{II} و O_{II} بیشترین شدت در طیف نشری نوری را دارند و می‌توانند بر روی



شکل ۴. طیف XRD در پلی‌پروپیلن بدون تابش پلاسما (آبی) بعد از تابش پلاسما (قرمز).

Fig 6. XRD spectrum in low-density polyethylene without plasma irradiation (red) after plasma irradiation (blue).

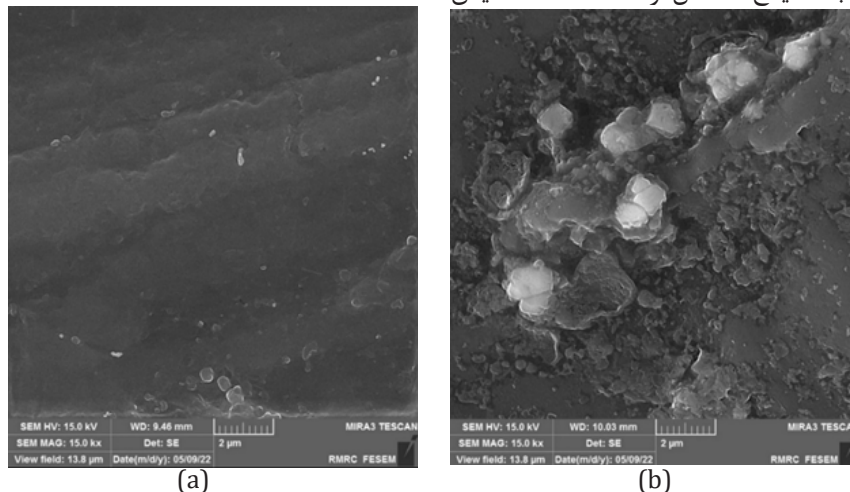
جدول ۱. مشخصات پیک‌ها در آزمون XRD قبل و بعد از تابش پلاسما بر روی پلی‌پروپیلن.
Table 1. Specifications of peaks in XRD test before and after irradiation

Specifications of test peaks XRD				No radiation	After irradiation for 180 seconds
Pos [$^{\circ}2\theta$.]	Relative intensity [%]	d-spacing [\AA]	FWHM [$^{\circ}2\theta$.]	Pulse height [cts]	Pulse height [cts]
10.1920 \pm 0.0001	62.34 \pm 0.01	8.6793 \pm 0.0001	0.6118 \pm 0.0001	2209.24 \pm 0.01	1804.80 \pm 0.01
20.3727 \pm 0.0001	88.38 \pm 0.01	4.3592 \pm 0.0001	0.8117 \pm 0.0001	3131.88 \pm 0.01	3027.84 \pm 0.01
23.4347 \pm 0.0001	100.80 \pm 0.01	3.7961 \pm 0.0001	0.1257 \pm 0.0001	3543.70 \pm 0.01	3539.83 \pm 0.01

دیگر در زمینه فعالسازی سطوح پلیمرها مطابقت دارد. به عنوان مثال مطالعات گومتی در سال ۲۰۱۲ نشان می‌دهد که تصاویر FESEM بعد از تابش پلاسما سطح زبرتر شده است. این مطالعه با جو نیتروژن و توان ۲۰۰ وات بر روی پلی‌پروپیلن، انجام شده است [۱۴]. در مطالعه‌ای دیگر برای تولید پلاسما از امواج رادیویی با فرکانس ۱۳/۷۴ مگاهرتز استفاده شد [۱۵] که با نتایج اصل همخوانی دارد. زبری سطح می‌تواند بر اثر کندو کاشت سطح پلیمر با ذرات پلاسما و یا گرمای ناشی از

در حالت قبل از تابش، سطوحی صاف و یکنواخت دارد، درحالی‌که با تابش پلاسما سطح زبرتر شده که به آن حکاکی نیز گفته می‌شود. قبل از تابش سطح صاف است و ناصافی‌هایی در حد ۰/۲ میکرومتر روی سطح دیده می‌شود ولی بعد از تابش پلاسما برجستگی‌هایی در حدود ۲ میکرومتر روی سطح با فراوانی زیاد قابل ملاحظه هستند.

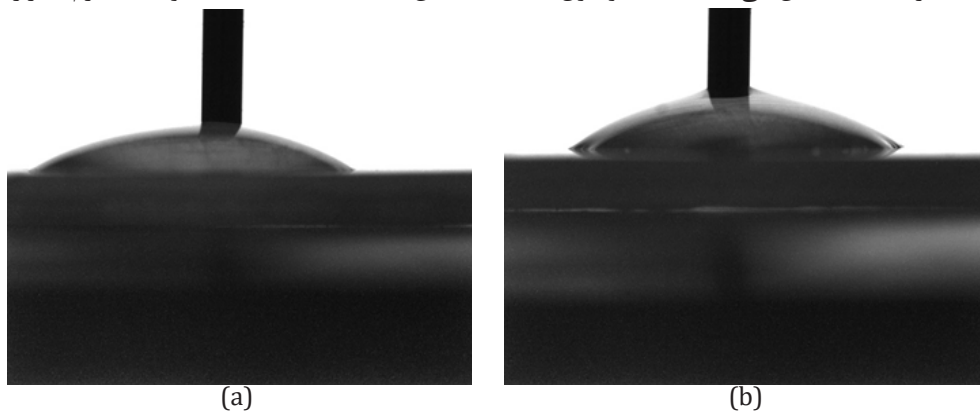
نتایج حاصل از تصاویر FESEM نشان می‌دهد که نتایج این آزمون با نتایج حاصل از مطالعات محققین



شکل ۵. تصاویر FESEM سطوح PP الف-قبل و ب- بعد از تابش پلاسما
Fig 5. FESEM images of PP(a) before and (b) after plasma irradiation.

نوع پلیمر، نوع پلاسمای اعمال شده و همچنین کاهش مقدار انرژی آزاد سطح و افزایش زاویه تماس با آب را می‌توان از جمله دلایل افزایش آبگریزی در این پژوهش ذکر کرد [۱۶]. لئوسکو و همکاران نیز اثرات زبر شدن سطح پلی پروپیلن را بر اثر پلاسمای با شدت‌های مختلف نشان داده‌اند [۱۷].

در ادامه از آزمون PALS برای بررسی عمق‌های حدود میکرومتر استفاده شد تا تغییرات عمقی کم قبل و بعد از تابش پلاسمای بررسی شود. در شکل ۴ طیف خروجی دستگاه PALS برای تابش ۱۸۰ ثانیه پلاسمای نشان داده شده است که توسط نرم افزار LT۱۰ مورد



شکل ۶. تصاویر آزمون سطح تماس الف- قبل و ب- بعد از تابش پلاسمای
Fig 6. CA images of PP (a) before and (b) after plasma irradiation.

بررسی قرار گرفته است. با آن نرم افزار یک تابع سه قسمتی گوسی بر منحنی برازش شده و مقادیر چگالی I_1 ، I_2 و I_3 و همچنین زمان‌های τ_1 ، τ_2 و τ_3 که در رابطه (۱) توضیح داده شده، برای قبل از تابش پلاسمای و زمان‌های تابش پلاسمای ۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۸۰ ثانیه آورده شده است. در شکل ۷ نقطه‌های قرمز رنگ داده‌های اصلی، منحنی‌های سبز پر رنگ و کم رنگ و قهوه‌ای سه منحنی برازش شده و منحنی آبی رنگ جمع آن‌هاست. در قسمت زیر منحنی خطا نشان داده شده است. در اندازه‌گیری حجم آزاد در پلیمرها τ_p اهمیت دارد، تغییرات τ_p بر حسب تغییرات زمان تابش پلاسمای بررسی و در شکل ۸ رسم شده است. قابل توجه است که با افزایش زمان پلاسمای مقدار τ_p در شکل افزایش پیدا کرده است. در جدول ۲ شعاع و حجم حفره‌های آزاد کروی شکل محاسبه شده برای هر زمان تابش که با معادله (۲) محاسبه شده اند را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان تابش، حفره‌های کوچکتر بهم پیوسته و حفره‌های بزرگتری را بوجود آورده‌اند. نتایج حاصل از محاسبات حفره با مرجع [۱۸] همخوانی دارد.

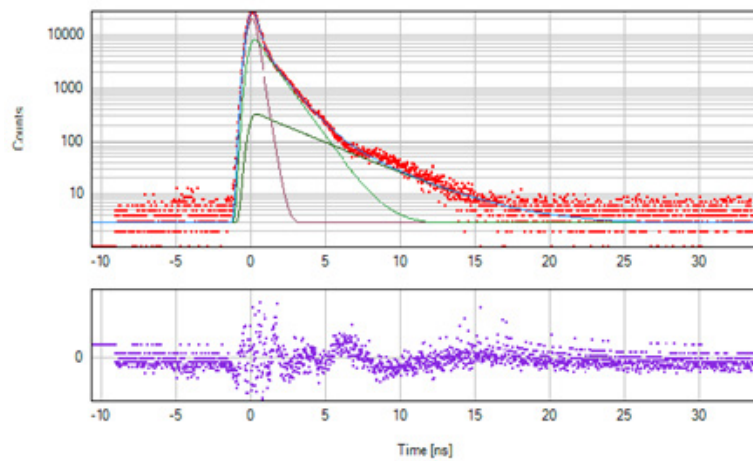
مقایسه نتایج این تحقیق با [۱۹] نشان می‌دهد که همانند پلی اتیلن در این پلیمر نیز حفره‌ها بزرگتر شده و تعداد آنها کمتر شده‌اند. ولی در پلی اتیلن تغییرات حجم حفرات بیشتر از پلی پروپیلن بوده‌است.

آن باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان تابش پلاسمای، سطح دچار زبری بیشتری شده است. زبر شدن سطح می‌تواند تغییرات اندازه طیف XRD نیز توضیح دهد، بر اثر نامنظم شدن سطح پراکندگی‌ها بیشتر شده و طیف بعد از تابش در XRD مقدار کمتری دارد.

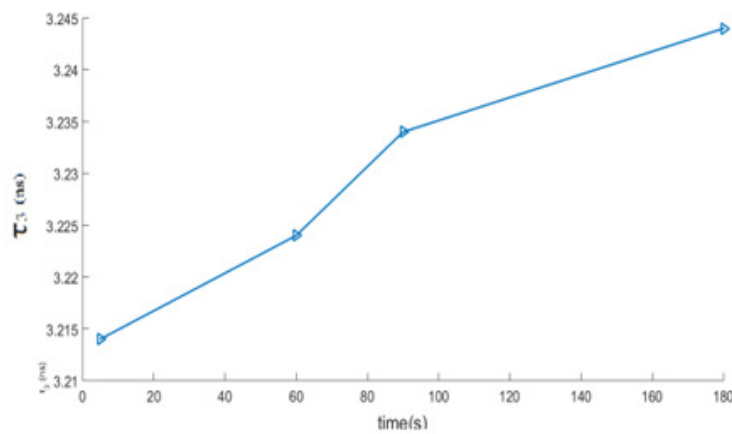
با توجه به نتایج بدست آمده از FESEM که نشان داد سطح زبرتر شده است، نمونه‌های قبل و بعد از تابش با آزمون سطح تماس نیز بررسی شده‌اند. در آزمون آب‌دوستی/آبگریزی هر چه اندازه زاویه تماس قطره آب با سطح بیشتر باشد نشان می‌دهد که مولکول‌های

آب تمایلی به پخش شدن روی سطح را ندارند و سطح آب‌دوست نیست. برعکس هر چقدر زاویه تماس کوچکتر باشد قطره آب روی سطح پخش شده و سطح آب‌دوست است. در شکل ۶ تصاویر آزمون سطح تماس قبل و بعد از تابش پلاسمای آورده شده است. با توجه به شکل ۶ دیده می‌شود که زاویه تماس بعد از تابش پلاسمای بیشتر شده و سطح آب‌گریزتر شده است.

با استفاده از روش اندازه‌گیری زاویه تماس بر روی نمونه‌ی پلی پروپیلن بعد از تابش پلاسمای میانگین زاویه تماس برابر با $134 \pm 4^\circ$ محاسبه شده که افزایش جزئی نسبت به مقدار اولیه سطح تماس پلیمر که $90 \pm 1^\circ$ بوده، داشته است. با توجه به اینکه در گزارشات علمی آمده است که پلاسمای می‌تواند با ایجاد گروه‌های فعال آلدوست مانند $C=O$ ، $O-C=O$ و $C-O$ روی خاصیت آلدوستی پلی پروپیلن تاثیر بگذارد [۶]. این نتیجه نشان می‌دهد که شدت پلاسمای تابشی در حدی نبوده که بتواند گروه‌های عاملی را تغییر دهد در نتیجه فقط باعث زبری سطح شده و خاصیت آب‌گریزی را بیشتر کرده است. قابل ذکر است که افزایش آبگریزی سطح پلیمر موردنظر با استفاده از پلاسمای تابان گاز نیتروژن محقق شده و پلاسمای هوا مورد استفاده قرار نگرفته است. اگر چه در مواردی پلاسمای موجب افزایش آلدوستی سطح می‌شود، مسئله بازایی پلیمرها به موادی با سطوح آبگریز به نسبت



شکل ۷. نمونه طیف خروجی دستگاه PALS برای تابش ۱۸۰ ثانیه تابش پلاسما
 Fig 7. Sample of the spectrum obtained from the PALS device for 180s plasma radiation



شکل ۸. تغییرات τ_3 برحسب افزایش زمان تابش پلاسما.
 Fig 8. Changes τ_3 in terms of increasing plasma irradiation time.

جدول ۲. تغییرات شعاع و حجم حفرات با زمان تابش پلاسما.
 Table 2. Changes in radius and volume of holes with plasma irradiation time.

Plasma irradiation time(s)	(ns) τ_3	(Å) Radius	(Å ³) Volume
5	3.214±0.01	3.72±0.01	217.2621±1.7576
60	3.224±0.01	3.74±0.01	219.0197±1.7615
90	3.234±0.01	3.75±0.01	220.7812±1.7710
180	3.244±0.01	3.76±0.01	222.5522±1.7804

تغییرات سطحی و عمق کم پلی پروپیلن بوده تا با عدم تغییر ساختار مولکولی مقدار آب‌گریزی افزایش پیدا کند. نتایج نشان می‌دهد که بر اثر برخورد ذرات پلاسما با سطح پلیمر، کندوکاوت صورت گرفته و باعث زبری سطح پلی پروپیلن شده و آب‌گریزی سطح تغییر کرده‌است. همچنین بررسی تغییرات عمقی در حد چند میکرومتر در پلیمر با روش PALS نشان می‌دهد که تغییراتی در حفره‌ها ایجاد شده و حفره‌ها به یکدیگر پیوسته و تشکیل حفرات بزرگتر با تعداد کمتر را داده‌اند.

همچنین با افزایش شدت پلاسمای تخلیه تابان پلی پروپیلن تغییرات حجمی کمتری نسبت به پلی اتیلن داشته و حفرات آن تغییر حجمی کمتری داشته‌اند. علت دمای ذوب بالاتر پلی پروپیلن، می‌تواند باشد که به تغییرات دمایی ناشی از پلاسما حساسیت کمتری دارد.

۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق تغییرات سطحی و عمقی پلی پروپیلن بر اثر تابش پلاسمای تخلیه تابان با ولتاژ و فرکانس خاص مورد بررسی قرار گرفته است. هدف بررسی

مراجع

- [۱] اعظم رحیمی، آشنایی با پلیمرها و کاربرد آنها، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۸۴
- [۲] نری ال، ریچارد سون، پلاستیک‌های صنعتی، مترجمان: شیرین خسروی، مرتضی مضطرزاده، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، انتشارات یزد.
- [3] Adamson A. W., Alice A. P., and Gast P., *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, USA, Chap. 12, 1997.
- [4] Khoee S. and Bageri Y., Surface Modification of Magnetite Nanoparticles via Click Reaction for Biomedical Application, *Polymerization (In Persian)*. 5, 16-26, 2014.
- [5] Ali A.M., Hassan M.A.A., for Efficient Treatment of Industrial and Wastewater Sludge, *Int. Organ. Sci.*, 10, 63-75, 2016.
- [6] Borcia C., Borcia G., Dumitrascu N., Plasma Induced Surface Modification in Relation to Polymer Characteristics, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 10(3), 675-679, 2008.
- [7] Fridman A., Nester S., K. Lawrence A., Savelev A., Mutaf-Yardimci O., Gliding Arc Gas Discharge, *Progress in Energy and Combustion Science*, 25, 211-231, 1999.
- [۸] ا. حاجی، ا. موسوی شوشتری، مقدمه ای بر عمل آوری با پلاسما و کاربرد آن در اصلاح خواص سطحی الیاف پلی پروپیلن، مجله علمی - ترویجی علوم و فناوری نساجی، سال چهارم، شماره ۴، زمستان ۱
- [9] Tuomisto F., Defect Identification in Semiconductors with Positron Annihilation: Experiment and theory, *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 85, No. 4, October-December 2013, pp. 1-49.
- [10] Mansuroglu D., Uzun-Kaymak I. U., Argon and nitrogen plasma modified polypropylene: Surface characterization along with the optical emission results. *Surface and Coatings Technology*, 358, 551-559, 2019.
- [11] Altuncu E., Üstel F., Esen S.G., Karayel E., Influence of oxygen and nitrogen plasma treatment on polypropylene (PP) bumper surface, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 77/1,18-23, 2016.
- [12] Pettersb K., Krause-Rehberg R., Asharful Alamd M., Studies of Interdiffusion in Polymer Blends by PALS, *Radiation Physics and Chemistry*, 68, 369-373, 2003.
- [13] Chen Zh., Wang Zh, Fu Q., Ma Zh, Fang P., He Ch., Microstructure and Surface State of Plasma-treated High-density Polyethylene Elucidated by Energy-tunable Positron Annihilation and Water Contact Angle Measurements, *The Japan Society of Applied Physics, Proc. 2nd Japan-China Joint Workshop on Positron Science, JJAP Conf. Proc. 2, 011202 (2014) doi:10.7567/JJAPCP.2.011202*
- [14] Gomathi N., Rajasekar R., Rajesh Babu R., Mishra D., Neogi S., Development of Bio/Blood Compatible Polypropylene Through Low Pressure Nitrogen Plasma Surface Modification; *Materials Science and Engineering C* 32 1767-1778, 2012.
- [15] Andrei V. Smirnov, Vsevolod S. Atkin¹, Ilya A. Gorbachev, Alexander I. Grebennikov, Ilya V. Sinev and Viatcheslav V. Simakov., Surface Modification of Polystyrene Thin Films by RF Plasma Treatment; *BioNanoSci.* 7:680-685, 2017.
- [16] Novák I., Florián Š. Investigation of long-term hydrophobic recovery of plasma modified polypropylene. *Journal of Materials Science* 39, 2033-2036, 2004.
- [17] Lehocký M, Drnovská H., Lapčíková B. Barros-Timmons A.M, Trindade T, Zembala M, Lapčík Jr L, Plasma Surface Modification of Polyethylene, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 222, Issues 1-3, 30 July 2003, Pages 125-131
- [18] Biganeh A., Kakuee O., Rafi-Kheiri H., Lamehi-Rachti M., Sheikh N., Yahaghi E., Positron Annihilation Lifetime and Doppler broadening Spectroscopy of Polymers, *Radiation Physics and Chemistry* 166 ,2020, 108461. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108461>
- [19] Azizi M., Bakhtiari Ramezani M., Yahaghi E., Nohekhan M., Effect of Plasma on Polyethylene by Positron Lifetime Spectroscopy, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, (In Persian), 35, 4, 380-390, 2022, DOI: 10.22063/JIPST.2022.3182.2162.