Applied Research in Chemical - Polymer Engineering

Vol. 7, No.4 page 15-32 ,winter 2023

key words

Plasma gliding arc

polyethylene

surface energy

hydrophilicity

surface roughness

Direct modification of polyethylene surfaces using nonequilibrium gliding arc plasma with air at atmospheric pressure

Faeze Ghahremannezhad ¹, Babak Mohammadhosseini¹^{*}, Mohammad Reza Khani², Jaber Khanjani ³

1 Department of Physics, Science Faculty, Imam Khomeini International University, 3414896818 Qazvin, Iran

2 Laser and Plasma Research Insititute, Shahid Beheshti University, G.C, 1983963113 Tehran, Iran

3Department of Materials Engineering, Chemistry and Polymer, Buien Zahra Technical University, 1111-9-34518 Qazvin, Iran

Abstract

Research subject: Polyethylene surfaces are often modified because of different reasons such as cleaning, etching, change in the performance of the surface, and surficial precipitation. One of the surfaces in the blow molded applications that must be treated in order to be ready for the adhesion of the labels is the surface of the bottle of the hygiene detergents, being the purpose of this research. In this paper, gliding arc plasma device is used at atmospheric pressure with air gas to modify the surface of polyethylene sheets in order to change their structure.

Research approach: Various analyzes such as AFM, SEM and XPS tests have been used to investigate the changes in the chemistry and physics of polyethylene surface after plasma modification. Optical emission spectroscopy (OES) has also been used to identify plasma elements.

Main results: The contact angle between the water droplet and the polyethylene surface reached 46.96° after 40 s of treatment, while this contact angle was 66.53° before plasma treatment. The decrease in the contact angle size of the water droplet and the sample surface indicates the hydrophilicity of the polyethylene surface after plasma modification. The surface free energy of polyethylene was calculated before and after plasma modification using the Owens-Wendt-Rabel Kaelble method. The surface energy of polyethylene has increased from 42.20 mJ.m-2 in the control sample to 60.32 mJ.m-2 in the modified sample. The increase in surface roughness of the modified sample with gliding arc plasma was confirmed by AFM test. The surface roughness of polyethylene in the control sample was 47.18 nm, while the roughness in the modified sample increased to 59.86 nm. The XPS test confirmed the presence of oxygenated and nitrogenous functional groups on the surface of the modified sample. This test also showed the formation of C-C=O and C-O-C bonds on PE surface.

*To whom correspondence should be addressed: Babak.mohammadhosseini@gmail.com

اصلاح مستقيم سطوح يلىاتيلن بهوسيله يلاسماي غيرتعادلي جرقه لغزان در فشار اتمسفر با گاز هوا یژو،ش می کاربردی پ مهندسی شیمی - پلیمر قهرمان نژاد،فائزه۱؛ محمدحسيني، بابک۱؛ خاني، محمدرضا۲؛ خانجاني، جابر۳ ۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بین المللی امام خمینی(ره)، صندوق پستی ۳۴۱۴۸۹۶۸۱۸ ۲ پژوهشکده لیزر و پلاسما دانشگاه شهید بهشتی تهران، صندوق پستی ۱۹۸۳۹۶۳۱۱۳ ۳ گروه مواد، شیمی و پلیمر، مرکز فنی مهندسی بوئین زهرا، صندوق پستی ۱۱۱۱-۹-۳۴۵۱۸ حكىسدە فصلنامه علمي - پژوهشی بین رشته ای سال هفتم، شماره ۴، نسخه ۱ موضوع تحقيق: سطوح پلی اتیلن را اغلب به دلایل مختلفی همانند زمستان ۱۴۰۲ ، صفحه ۳۲–۱۵ پاکسازی و حکاکی سطح (Etching)، تغییر عملکرد سطح و رسوب سطحی اصلاح می کنند. یکی از سطوحی که در کاربردهای ظروف بادی می بایست اصلاح شود تا چسبندگی مناسب برچسبها به آن محقق شود، سطوح بطری های شوینده های بهداشتی است که مورد هدف این پژوهش است. در این مقاله از دستگاه پلاسمای جرقه لغزان در فشار اتمسفر با گاز هوا برای اصلاح سطح ورقه های پلیاتیلن بهمنظور ایجاد تغییر در ساختار آن ها استفاده شده است. روش تحقیق: بهمنظور بررسی تغییرات ایجادشده در شیمی و فیزیک سطح پلیاتیلن بعد از اصلاح پلاسمایی از آزمون های مختلفی مانند آزمون های AFM، SEM و XPS استفاده شده است. همچنین آزمون طیفسنجی گسیل نوری (OES) برای شناسایی عناصر پلاسما استفاده شده است. نتایے اصلی: زاویہ تماس (Contact Angle) بین قطرہ آب و سطح پلی اتیلن كلمسات كليسدى بعـد از ۴۰ ثانیـه اصـلاح بـه ۴۶/۹۶ درجـه رسـیده اسـت، در حالی کـه ایـن زاویـه تماس قبل از اصلاح پلاسمایی ۶۶/۵۳ درجه بوده است. کاهش در اندازه زاویه يلاسماي جرقه لغزان تماس قطره آب و سطح نمونه، بیانگر آبدوست شدن سطح پلیاتیلن بعد از اصلاح پلاسمایی است. با استفاده از روش Owens-Wendt-Rabel Kaelble يلى اتيلن انرژی سطحی پلیاتیلن قبل و بعد از اصلاح پلاسمایی محاسبه شده است. انرژی سطحی پلیاتیلن از ۴۲/۲۰ mJ.m^{-۲} در نمونه کنترل به انرژی سطحی ۶۰/۳۲ در نمونه اصلاحشده افزایش پیدا کرده است. افزایش در زبری سطح نمونـه اصلاحشـده بـا پلاسـمای جرقـه لغـزان توسـط آزمـون AFM تأییـد شـد. ُبدوستى زبری سطح پلیاتیلن در نمونه کنترل ۴۷/۱۸ nm بوده در حالی که، زبری در نمونــه اصلاحشــده بــه ۸۹/۸۶ nm افزايــش يافتهاســت. آزمــون XPS حضـور زبری سطح گروههایعاملی اکسیژندار و نیتروژندار را روی سطح نمونه اصلاحشده تأیید کـرد. همچنیـن ایـن آزمـون تشـکیل پیوندهـای C=O−C و C−O−C را در سـطح يلى اتيلن اصلاحشده، نشان داد. *مسئول مكاتبات:

Babak.mohammadhosseini@gmail.com

۱. مقدمه

پلیمرها بهطور گسترده تقریباً در تمامی وسایلی کـه هـر روز بـا آنهـا سـروكار داريـم، اسـتفاده مىشـوند. اهمیت پلیمرها بهدلیل کاربردهای آنها در ابعاد گوناگـون علـم، تکنولـوژی و صنعـت، از مصـارف پایـهای تا پلیمرهای زیستی و درمانی بسیار برجسته است [۱]. پلی الفین ها (پلی اتیان و پلی پروپیلن) دسته ای از گرمانرم اها هستند که بیشترین تولید و مصرف را در سراسی جهیان دارنید. مقرون به صرفه بودن، در دسیترس بودن آسان، سهولت در پردازش، وزن سبک و قابلیت بازیافت آسان [۲]، پایداری مکانیکی و شیمیایی و تبلور كنترل شده بعضي از دلايل محبوبيت گسترده اين پلیمرهـا در جهـان هسـتند کـه امـکان اسـتفاده از آنهـا در صنایع انرژی، آب، الکترونیک و پزشکی را فراهم میکند [7]. پلیالفین ها باوجود ویژگی های فیزیکی و مکانیکی خوبی که دارند، بهدلیل پایین بودن انرژی سطحی، اغلـب بــه هنــگام اســتفاده در صنایــع مشــکلاتی را هــم دربر دارند. در سالهای اخیر، حجم قابلملاحظهای از مقالات به اصلاح سطح پليمرها به خصوص پلى اتيلن و پلی پروپیلن با هدف بهبود ویژگی ها و مشخصه های سطحی آن ها، بدون ایجاد تغییر در ساختار زنجیر اصلی آن ها، اختصاص یافته است. اصلاح سطح پلیمر با پلاسما یکی از روش های نوین اصلاح در جهان به شمار میآید [۴و۵و۶]. از روشهای دیگر اصلاح میتوان هالــه (Corona) [۲و۸و۹]، تابــش (Radiation) [۱۰و۱۱] و باریکے یونے (Ion beam) [۱۴و۱۳و۱۴] را نام برد. اصلاح پلاسمایی سطوح پلیمری همچون سطح پلیاتیلن [۱۵و۱۶و۱۷و۱۸] در زمینهها و کاربردهای مختلفی، از جمله در کاربری های پزشکی [۱۹و۲۰و۲۲] از اهمیت بسزایی برخوردار است. اصلاح با پلاسما باعث تشکیل گروه های عاملی شیمیایی روی سطح، تغییر در زبری سطح، فرسایش و حکاکی سطح می شود. مطالعات اخیر نشان داده است که پلاسمای جرقه لغزان می تواند شیمی و زبری سطح را تغییر دهد [۲۳].

اصلاح سطوح پلی اتیلین با هدف ارتقای کیفیت شاخصههای سطح، اغلب به طرق مختلفی از جمله پاکسازی، حکاکی سطح، تغییر عملکرد سطح و رسوب سطحی انجام می شود. سطح پلیمرها را با دو روش فیزیکی و شیمیایی اصلاح می کنند. در فرایندهای پاکسازی و حکاکی سطح، هدف حذف مواد نامطلوب پاکسازی و تشکیل لایه ای روی سطح می توان ویژگی های سطحی و تشکیل لایه ای روی سطح می توان ویژگی های سطح را از لحاظ فیزیکی و نیز شیمیایی تغییر داد. ایجاد سطح را از لحاظ فیزیکی و نیز شیمیایی تغییر داد. ایجاد سطح می شود که این تغییر به به بودی رنگ پذیری، پایداری و دیگر ویژگی های آن می انجامد. اصلاح سطح پلیمرها با روش فیزیکی نسبت به روش شیمیایی ترجیح داده می شود زیرا در این روش، کنترل پار امترها

آسان تر بوده، دقت عمل بیشتری دارد و همچنین جزو روش[¬]های دوستدار طبیعت است. اصلاح با شعله، تابش، تابش فرابنفش، پرتوی گاما، اصلاح با لیزر و پلاسمای سرد را میتوان از روشهای اصلاح سطح پلیمری نام برد. پلاسما برای اصلاح سطح به آب و مواد شیمیایی نیاز ندارد؛ در نتیجه فرایندی اقتصادی و دوستدار محیطزیست به شمار میرود. از مهمترین مزایای استفاده از فناوری پلاسما، میتوان کاهش شدید آلودگی و آلایندهای سمی، کاهش هزینههای مربوط به پساب و پسماند [۲۴]، امنیت بالای کاربر و

در طـول فراینـد اصـلاح پلاسـمایی، گونههـای فعـال پلاسما مانند الكترون ها، يون ها، راديكال ها، اتم هاى پرانرژی و کم ثبات با اتمهای موجود در بالاترین لایه سطح پلیمر، برهم کنش دارند. برای پیوستن اتمها و رادیکال های آزاد تولیدشده در پلاسما به عنوان گروه عاملی در سطح پلیمرهای الفین، توسط فرایند بازترکیبی رادیکالی، اتمهای هیدروژن باید از زنجیر اصلی یا از شاخههای فرعبی پلیمر حذف شوند. حذف اتم هیدروژن و جایگزینے آن توسط اتمھا و رادیکال ہای آزاد دیگر، فرایند جانشینی نام دارد. چنین واکنش های جانشینی در فرایند بازترکیبی رادیکالی انجام میشوند. رادیکالها مسئول همه محصولات توليدشده در واكنشهاى ش_يميايي هس_تند. فراين_د پليمريش_دن پلاس_مايي ي_ا مشاركت شيميايي بهمنظور عاملدار كردن سطح، زمانی شروع می شود که پلاسما این رادیکال ها را ایجاد کرده باشد [۲۵].

ایجاد گروههای عاملی جدید روی سطح از دو طریق ممکن است اتفاق بیفتد. در روش احتمالی اول، ساختارهای ضعیف و اشباعنشده روی سطح پلیمر بهدلیل انتقال انرژی از پلاسما به ساختارهای اشباعشده وسنگین تر تبدیل میشوند. در روش دوم، تشکیل گروههای عاملی جدید میتواند نتیجه واکنش بین محصولات گازی و گونههای فعال پلاسما باشد [۲۶].

پلاسـماهای کمفشـار غیرتعادلـی بـه مـا اجـازه اصـلاح ترکیبات سطح پلیمر و همچنیـن ایجـاد گروههای عاملی جدیـد روی سطح پلیمرهای طبیعـی و غیرطبیعی توسط گونههای پرانـرژی و فعـال شـیمیایی را میدهنـد. طیـف گسـتردهای از اتمها از جملـه اکسـیژن، نیتـروژن، گوگـرد و مالوژنها وجـود دارنـد کـه از بیـن آنهـا گروههای عاملی ماننـد هیدروکسـیل، اتـر، اپوکسـی، کتـون، کربوکسـیل، سولفونیکاسـید، پراکسـید و کلریداسـید بیشـتر جهـت اصـلاح سـطح پلیمـری مـورد اسـتفاده قـرار میگیرنـد. فعالیـت بسـیار بـالای چنیـن پلاسـماهایی، امکان بسـیار فراهـم مـیآورد. وجـود انـرژی و شـیمی سطوح پلیمـری فراهـم مـیآورد. وجـود انـرژی دائمـی و اضافـی در پلاسـما میتوانـد مانـع از هرگونـه گزینشپذیـری در فرایندهـا باشـد. برایـن اسـاس، در زنجیـره پلیمـری، شکستهشـدن

هـر دو پيونـد كربـن ـ هيـدروژن و كربـن ـ كربـن همزمـان اتفــاق مىافتــد [٢۵].

(٢)

- $C-H + plasma \rightarrow C\bullet + H\bullet$ (1)
- $C-C + plasma \rightarrow C \bullet + C \bullet$

انرژی های یونش و انرژی های متناظر با سایر ویژگی های پلاسما همانند طول موج کوتاه تابشی، توان پیوسته ورودی، کمثباتی و غیره، امکان سازگاری دو سطح انرژی را با مشکل مواجه میسازد (تطابق انرژی پیوندی پلیمر با انرژی پلاسما).

در بین انواع روشهای تولید پلاسما، پلاسمای جرقه لغزان، از جمله پلاسماهای غیرتعادلی و غیر گرمایی در فشار اتمسفر محسوب می شود که اغلب در مهندسی محیطزیست و صنایع شیمیایی استفاده می شود. با توجه به اینکه اتمها در این روش اصلاح پلاسمایی نسبت به سایر روشها دمای بالاتری دارند، در نتیجه واکنشهای شیمیایی و ایجاد گروههای عاملی بر روی سطح بهبود می یابد و از سوی دیگر، چگالی الکترون های آزاد در روش جرقمه لغزان نسبت به روش های پلاسمایی دیگر بالاتر است کے منجر بے اثر گذاری بیشتر بر روی سطح چـه بـه لحـاظ حکاکـی و چـه بـه لحـاظ ظهـور گروههـای عاملیے جدید می شود. پلاسیمای جرقیه لغزان برای اصلاح سطح فيلم هاى پليمرى نيز استفاده مىشود [۲۸و۲۸]. این در حالی است که استفاده از مشعل پلاسـما (Plasma Torch)، در قیـاس بـا پلاسـمای جرقـه لغزان، بهدليل كمبودن ناحيه اصلاح، كارايي مناسبي ندارد و همین امر استفاده از اصلاح پلاسمایی توسط مشعل پلاسما در صنعت را محدود کرده است [۲۹].

در سال ۲۰۰۳ ماریان لیوکی و همکاران [۱۷] با استفاده از پلاسمای فرکانس رادیویی هوا و گاز اکسیژن به اصلاح سطح پلیاتیلن سنگین پرداختند و ظهرور گروههای عاملی بر پایه اکسیژن بر روی سطح پلیاتیلن را نشان داده و نتیجـه گرفتنـد کـه ایـن امـر منجـر بـه افزایـش چشـمگیر در زبـری سـطح میشـود. در سـال ۲۰۰۱ پـارک و هم کاران [۷] با استفاده از روش تخلیه تابشی به اصلاح پلیاتیلن سبک بهمنظور بهبود رنگدانه پذیری پرداختند که نتایج نشان داد اصلاح پلی اتیلن سبک منجر به افزایش رنگدانه پذیری ترکیب های پلیمری بر پایه پلیاتیلن سبک میشود. پاندیاراژ و همکاران [۳۰] در سال ۲۰۱۳ با استفاده از پلاسمای جریان مستقیم گاز هوای فشار پایین، به اصلاح سطح فیلم پلیاتیلن برای بهبود ویژگیهای چسبندگی آن پرداختند. نتایج نشان داد ترشوندگی و انرژی سطحی فیلم پلیاتیلن با ظهور گروههای قطبی حاوی اکسیژن بر روی سطح افزایےش یافیت. همچنیےن بررسے ویژگیهای چسبندگی با استفاده از آزمون های استحکام چسبندگی (Adhesion Strength)، پوستکنی T-شکل (T-Peel) و استحکام برشی (Shear Strength) نشان داد که بهبود ویژگیهای

ریختاری و شیمیایی سطح منجر به ارتقای چسبندگی شده است. به صورت کلی مروری بر پژوهش های انجامشدہ بر اصلاح پلاسمایی پلیاتیلن نشان میدھد کـه بیشـتر تحقیقـات بـر روی فیلمهـای پلیاتیلنـی از نـوع یلی اتیلین سبک انجام شده است و تحقیقات کمی بر روى اصلاح سطح پلى اتيلن سنگين انجام شده است. به ویرژه پژوهش قابل توجهی بر روی ظرفهای بادی از نوع پلیاتیلن سنگین، بهمنظور بررسی کامل ویژگیهای چسبندگی این ظروف به برچسبهای کاغذی و پلیمری صورت نگرفته است. در قسمت اول این پروژه، به بهینهسازی اصلاح سطح پلیاتیلن سنگین پرداختـه شـده اسـت تـا زمينـه انجـام مرحلـه دوم كـه بـه بررسی چسبندگی برچسبها بر روی سطوح بادی از نــوع پلیاتیلــن ســنگین خواهــد پرداخــت (ونتایــج آن در آینده انتشار خواهد یافت)، فراهم شود. هرچند که در برخيى تحقيقات انجامشده، از روش پلاسماى جرقه لغزان مانند ساير روشهاي مرسوم پلاسمايي بهمنظور اصلاح سطح پلیمرها استفاده شده است، اما اصلاح سطح به کمک پلاسمای جرقه لغزان و همچنین سایر روشهای توليد پلاسما بر روی پلیاتیلن سنگین بادی بهمنظور افزایـش انـرژی آزاد سـطح آن گـزارش نشـده اسـت.

همچنین پردازش سطوح پلیمر در دماهای پایین و در فشار اتمسفر بدون تغییر در ویژگیهای مکانیکی ساختار اصلی پلیمر دلیل اصلی استفاده از این فناوری در مقیاس بزرگ است. در اصلاح پلاسمایی پارامترهایی مانند نوع گاز پلاسما، توان پلاسما، سرعت ورود گاز، فاصله نمونه تا كاوند (Probe) دستگاه، زمان اصلاح و غیره اهمیت بالایی دارند. از این رو، در این تحقیق، اصلاح سطح ورق های پلیاتیلن با استفاده از دستگاه جرقه لغزان در فشار اتمسفر، که اغلب ویژگیهای لازم و مهم در اصلاح سطوح پلیمری را دارد، انجام شده است. آزمون های طیفسنجی گسیل نوری، طیفسنجی فوتوالكتروني پرتوى ايكس، زاويه تماس، انرژى سطحى، میکروسے کوپی نیے روی اتمے و میکروسے کوپی الکترونے پویشیی بهمنظور بررسی تغییرات فیزیکی و شیمیایی ايجادشده روى سطح پليمر بعد از اصلاح صورت پذيرفته اسـت.

۲ بخش تجربی ۲-۱ آمادهسازی نمونه و اصلاح پلاسمایی

صفحـه پلی اتیلـن (گریـد BL۳ پتروشـیمی جـم) بـه ابعـاد ۱ mm ۲۰۰۳×۳۰ توسـط بـرش لیـزری بریـده شـدند. سـپس در حمـام فراصـوت بـا دمـای ۲۰ ۴۵ بـا اسـتون بـه مـدت ۱۰ دقیقـه بـرای از بیـن رفتـن آلودگیهـای قطبـی و غیرقطبـی و همچنیـن آلودگیهـای محیطـی شستوشـو داده شـده و سـپس در دمـای محیـط خشـک شـدند.

نمونههای پلیاتیلین با دستگاه جرقه لغزان (ولتاژ ۲۰۰ ۲ منان ۲۰۰ و دارای منبع تغذیهای با فرکانس



شکل ۱ مدار الکتریکی دستگاه جرقه لغزان [۳۰] Figure 1 Electrical circuit of gliding arc device [30]



شکل ۲ طرحواره دستگاه جرقه لغزان Figure 2 Scheme of arc gliding device

منتشر می کنند که آزمون طیفسنجی گسیل نوری، این فوتونها را شناسایی و تفکیک می کند. هر یک از فوتونهای گسیل شده دارای طول موج منحصربه فردی هستند که اطلاعاتی درباره غلظت گونههای موجود در پلاسما را بهدست میدهند [۳۱]. طیفسنجی روشی غیراختلالی است و به همین علت تأثیری بر پلاسما ندارد. با وجود توسعه روشهای پیشرفته تر در دهههای اخیر، پژوهشگران همچنان از آزمون طیفسنجی گسیل نوری به دلیل غیرمخرب بودن، مقرون به صرف بودن در مقایسه با طیفسنجی پرتوی ایکس و گاما، در دسترس بودن، دقت بالا و انعطاف پذیری برای آزمون عنصری مواد استفاده می کنند.

در این تحقیق از اسپکترومتر (Avaspece ۳۶۴۸–USB۲) با تـوری پـراش بـا تعـداد خطـوط ۳۰۰ خـط بـر میلیمتـر و شـکافسا ۱۰ اسـتفاده شـده اسـت. ایـن دسـتگاه توانایـی آشکارسـازی بـازه طول موجـی ۱۱۰۰ nm ۲۰۰ را دارد. نمونههـا در فاصلـه ۲۰۱ از نـازل دسـتگاه مورد پـردازش پلاسـمایی قـرار گرفتنـد، بـه همیـن دلیـل آزمـون طیفسـنجی گسـیل نـوری نیـز در همیـن فاصلـه از پلاسـمای جرقـه لغـزان انجـام گرفت. Hz۵۰) ساخت شرکت دانش بنیان ساتیا با پلاسمای هوا در فشار اتمسفر و در دمای اتاق در آزمایشگاه اصلاح شدند. سامانه جرقه لغزان شامل دو الکترود چاقویی است که بهصورت نشان داده شده در شکل ۱ در مدار قرار می گیرند. یکی از آن ها به قطب مثبت منبع تغذیه و دیگری به قطب منفی آن متصل میشود. شکل ۲ طرحواره کلی سامانه جرقه لغزان را نشان میدهد. اصلاح نمونههای پلیاتیلن در بازههای نشان مدهد. در این تحقیق فاصله کاوند دستگاه جرقه لغزان در تمام مراحل آزمایش ثابت و برابر mm بوده است.

۲-۲ آزمونها

T-T-1 طيفسنجي گسيل نوري (OES)

یکی از روش های تعیین نوع و غلظت عناصر در پلاسما، طیفسنجی گسیل نوری است. طیفسنجی گسیل نوری میتواند تابش های ناشی از برخوردهای منجر به برانگیخته شدن اتم ها را شناسایی کند. این تابش ها فوتون های مشخصی از گونه های موجود در پلاسما را

۲-۲-۲ طیفســـنجی فوتوالکترونـــی پرتــوی ایکــس (XPS)

طيفسنجى فوتوالكترون پرتوى ايكس، أزموني قدرتمند برای ارزیابی سطح نمونه تا عمق حدود ۱۰۰ انگستروم از نظر آزمون عنصری، ترکیب شیمیایی و تعیین حالت پیوندی است. آزمون XPS از روشهای غيرمخـرب اسـت و آسـيبي بـه نمونـه وارد نمي كنـد بههمین دلیل برای آزمون مواد مختلف از مواد زیستی تا متالورژیکی قابل استفاده است. از این روش برای مطالعه پدیدههای فیزیکی و شیمیایی و طیف وسيعي از ميواد ماننيد فليزات، اكسيدها، نيمهرسياناها، شيشــهها، سـراميكها ، پليمرهـا، كامپوزيتها و همچنین در صنایعی مانند هوافضا، الکترونیک، ارتباطات و حملونقل و غيره استفاده مي شود [٣٢]. از آنجا كه پلاسما لایههای بالایی سطح را اصلاح میکند، استفاده از روش های خاص برای بهدست آوردن اطلاعات دقیق در مورد شیمی سطح امری ضروری است. از آنجا که عمـق تجزيهوتحليـل أزمـون XPS، nm اسـت، ايـن روش نسبت به سایر روشها برای شناسایی تغییرات در ترکیب شیمیایی سطح مناسبتر است.

در ايـن مقالـه، از آزمـون XPS، بهمنظـور شناسـايي و تحلیل گروہ ہای عاملی ایجادشدہ روی سطح نمونہ پلیاتیلین بعد از اصلاح پلاسمایی استفاده شده است. دستگاه مورد استفاده XPS K-alpha Thermo Fisher دستگاه instrument با تفکیک ۳ µm و خال ابسیار بالای ۱۰ torr-۸۱×۱۰ برای انجام تجزیهوتحلیل با منبع تکفام Al Ka eV) ۱۴۸۶/۶) کـه در محـدوده انـرژی ۲۰۰ ۳eV ، kV و mA کار میکند، بوده است. بهمنظور قرار گرفتن صحیے نمونے در محفظے خطر، نمونہ ہے در ابعاد ۲۰×۲۰ سانتیمتر بریده شدند. ناحیه مورد بررسی روی نمونه در حالت پیمایش (Survey) در ابعاد ۳۰۰ μm ×۷۰۰ μm بوده است. طیفهای بهدست آمده در این حالت با وضوح پایین و در تمام گستره انرژی موجود بودهاند. همه طیفها با توجه به قله C۱s، که در مقداری برابر با ۲۸۴/۲ eV (مربوط به پیوند کربن - کربن) متمرکز شده بود، كاليبره شدند.

۲-۲-۲ زاویـه تمـاس و انـرژی آزاد سـطح (Surface) (Free Energy)

دو فاکتور انرژی سطحی و میل مایع برای جذبشدن به بستر جامد، رویکردهای آسان و مؤثری در بهدستآوردن ویژگیهای سطح است. ترکنندگی و آبدوست بودن تأثیرات قابلتوجهی بر سرعت شارش، چگالی بار، رسوبزدایی، اثربخشی و غیره دارند. آبدوستی و آبگریزی سطح را میتوان با تعیین زاویه تماس قطره آب خالص بر روی سطح جامد، مشخص کرد. ترکیبات تشکیلدهنده سطح و شیمی سطح بر برهمکنشهای بین مولکولهای آب و در نتیجه بر

ترکنندگی تأثیر می گذارد. از مقدار کشش سطحی یک ماده می توان به منظور تعیین خاصیت ترشوندگی بستر جامد توسط بعضی مایعات خاص استفاده کرد. از طریق اندازه گیری زاویه تماس بین سطح جامد و قطره مایع روی سطح، می توان انرژی آزاد سطح ماده جامد را محاسبه کرد. مقدار زاویه تماس کمتر نشان دهنده ماهیت آب دوستی سطح است.

تعیین انرژی آزاد سطح بهعنوان یکی از دقیقترین و دردسترسترین روشها برای توصیف ویژگیهای سطحی جامدات و همچنین تعیین انرژی برهم کنشی بین مایع و جامد، مورد استفاده قرار می گیرد. مؤلفه های انرژی آزاد سطحی جامدات، کلید فهم سازوکار پدیده های سطحی است. اصطلاح انرژی آزاد سطح را میتوان انرژی اضافی سطح توصيف كرد. انرژی سطحی از واکنش های بین مولکولی مانند نیروی های واندروالـس، نيروىهاى هيدروژني، برهمكنشهاى دوقطبی-دوقطبی، نیروی های پراکنشی لاندن، نیروی دبای و نیروی جهت گیری کیسوم (Keesom) حاصل میشود. انرژی سطحی را میتوان به عنوان کشش سطحی مادہ جامد دانست کے از اندازہ گیری زاویہ تماس قطرات مایع چکانده شده بر روی سطح جامد به دست می آید. با دانستن انرژی آزاد سطح جامد می توان رفتار هـر مايعـی را روی آن سـطح پيش.بينـی کـرد. زمانـی که انرژی سطحی جامد زیاد است، معمولا به آسانی توسط هـر مایعـی خیـس میشـود [۳۳]. اندازه گیـری زاویه تماس قطره آب بهتنهایی نشاندهنده ترشوندگی ماده جامد است. با این حال، انرژی آزاد سطح، اندازہ گیری کمی نیروہای بینمولکولی سطح است کے مستقل از نوع مایع استفاده شده است. بنابراین علاوه بر آب به عنوان مایعی با مولکول های قطبی، باید از مایع پخش کننده غیرقطبی نیز استفاده کرد.

در این تحقیق، به منظور اندازه گیری انرژی آزاد سطح، از روش قطره چسبان به کمک دستگاه instrumentation -digi-dropGBX-، استفاده شده است. در ابتدا، قطراتی به حجم Lit و دمای ۴۵°۲ ، توسط سرنگ مخصوص همیلتون از دو مایع آب یون زدوده (H_vO) و دی یدومتان (CH_vI₄) – از هر کدام سه قطره – بر روی سطح نمونه ها چکانده شده و از زاویه تماس تصویر گرفته شده است. سپس با استفاده از نرمافزار Image I، مقدار میانگین زاویه قطرات با سطح اندازه گیری شده است. در نهایت با استفاده از زوایای اندازه گیری شده است. در نهایت روش Owens-Wendt-Rabel Kaelble [۳]، انرژی آزاد سطح نمونه ها محاسبه شد.

مواد آبدوست بهدلیل حضور گروههای عاملی قطبی روی سطح خود، مولکولهای آب را به آسانی جذب میکنند. از طرفی زاویه تماس بیشتر نشاندهنده ماهیت آبگریزی سطح و تمایل کمتر به واکنشهای شیمیایی است. مواد آبگریز تمایلی به برهمکنش

بــا آب ندارنــد و در مقایســه بــا مــواد آبدوســت پاسـخی معکــوس بــه برهمکنــش بــا آب میدهنــد [۳۵].

۲-۲-۴ میکروسےکوپی نیےروی اتمےی (Atomic Force Microscopy (AFM))

همان طور که بیان شد، برهم کنش پلاسما با سطح علاوه بر عاملدار كردن أن به واسطه واكنش شيميايي، می تواند از طریق برهم کنش فیزیکے گونه های فعال پلاسـما بـا اتمهـای سـطح نمونـه، منجـر بـه حکاکـی سطح، فرسایش سطح و زبرشدن سطح شود. به دلیل ایس واکنش ها، در زنجیره پلیمری شکاف زنجیرهای اتفاق میافتد و تخریب و اکسایش زنجیرههای پلیمری در بالاترین لایه سطح رخ میدهد و ریختار سطح تغییر مى يابد [٣۶]. ميكروسكوپ نيروى اتمى ابزارى رايج جهت بررسی مورفولوژی سطح، جهت گیری الگوی غالب و مطالعه نگاشت زبری سطح، در کنار میکروسکوپ نوری و الکترونی است که به تفکیک پذیری و وضوح بیشتر در مقیاس نانو و بالاتر می پردازد. در این اثر، زبری سطح پلی اتیلن اولیه و اصلاح شده با حالت تماس میکروسکوپ نیروی اتمای مورد بررسی قرار گرفت. آزمون AFM در سه ناحیه مختلف از سطح اصلاحنشده و اصلاحشده با میکروسکوپ نیروی اتمی ۲ Nanosurf Easyscan با فرکانیس تشدید ۱۸۰ kHz در هوای محیط با سرعت اسکن Hz و نیروی بارگیری ۲۰ nN با دقت ۲۰ nm در محور Z و دقت ۲۰ nN در محور XY انجام شده است. پارامترهای زباری باری نگاشت سطح در جهت عمودی و افقی، توسط نرم افزار ۲ Nanosurf Esayscan محاسبه شده است. در این مقاله، زبری سطح نمونه کنترل و نمونه اصلاح شده در ۴۰ s با حالت تماسی میکروسکوپ نیروی اتمی مورد بررسی قـرار گرفتـه اسـت.

Scanning)) میکروسکوپ الکترونی پویشی (Electron Microscopy (SEM

میکروسکوپ الکترونی پویشی قابلیت عکسبرداری از

سطوح را با بزرگنمایی ۱۰ تا ۵۰۰۰۰۰ برابر با قدرت تفکیکی کمتر از ۱۳۳ – ۲۰ دارد. میکروسکوپ الکترونی پویشی، از مناسب ترین وسایل در دسترس برای آزمایش و تحلیل ریختار نانوساختارها، شناسایی بافت نمونه، ساختار ترکیب و خصوصیات سطح نمونه است. اساس کار میکروسکوپ الکترونی پویشی، برهم کنش اساس کار میکروسکوپ الکترونی پویشی، برهم کنش از ثابت شدن با چسب کربن دوطرفه رسانا بر روی پایکهای استاندارد تعبیه شده، با دستگاه کندوپاش مناطیسی رومیزی (magnetron desk sputter coater) مدل ۳۰۰–DST۱ با روکشی از طلا به ضخامت ۱۰ سرد مداره شدند. سپس این نمونه ا توسط دستگاه بوشش داده شدند. سپس این نمونه ما توسط دستگاه مدل ۲۰۰۰–۱۵ یا مدنظر، مورد تصویربرداری قرار گرفتند.

۳ نتایج و بحث

۳-۱ آزمون طیفسنجی گسیل نوری

طیف حاصل از آزمون طیفسنجی گسیل نوری پلاسمای جرقه لغزان، در شکل ۳ مشاهده می شود. گونههای تشخیص داده شده و طول موجهای آنها در طیف گرفته شده از پلاسمای جرقه لغزان در جدول ۱ آورده شده است.

از آن رو که گاز کاری پلاسمای جرقه لغزان هوا بوده است، حضور اتمها، مولکولها و یونهای نیتروژن که در این طیف دیده شدهاند، به راحتی قابل توجیه است. همچنین وجود اکسیژن و هیدروژن نیز به خوبی در طیف دیده می شود. پلاسما با دمای بالای الکترون، سبب انتشار _۲N و اتمهای N و Oو H می شود که در شکل ۲ نیز قابل مشاهده است. _۲O و _۲N در دمای بالا می توانند رادیکال N را گسیل کنند. دلیل احتمالی دیگر وجود رادیکالهای NO می تواند برخورد الکترونها باشد. حضور این گونهها در پلاسما نشان دهنده سطح بالایی از حضور الکترونهای غیر تعادلی و همچنین حضور



شکل ۳ طیفسنجی گسیل نوری از پلاسمای جرقه لغزان Figure 3 Optical emission spectroscopy of gliding arc plasma

Species	(nm) Wavelength	Reference		
N+	399.16	[37]		
N+	567.33	[38]		
NO	254.56	[39]		
N_{2}^{+}	357.11 & 390.88	[19]		
N2	336.32 & 374.31 & 380.23	[38]		
Н2	500.3 & 462.79	[40]		
0	777.27& 844.9	[36]		
Ν	747.77	[36]		

جدول ۱ گونهها و طول موجهای آنها در طیف OES گرفتهشده از پلاسمای جرقه لغزان Table 1 Species and their wavelengths in the OES spectrum of Gliding Arc Plasma

ایجاد اتصالات عرضی، حکاکی – سطح و غیره می شود. به طورکلی پلاسما با از بین بردن گونه هایی با وزن مولکولی کم یا با فرایند اتصال عرضی (Crosslinking (Process) گونه ها با وزن مولکولی کم را به گونه هایی با وزن مولکولی زیاد تبدیل می کند. این حذف کردن باعث بریدگی در زنجیره پلیمری و از بین رفتن لایه های ضعیف مرزی می شود [۱۹]. از طرفی گروه های عاملی اکسیژن دار و نیتروژن دار می توانند قطبیت سطح را زیاد کرده و تر شوندگی سطح را به بود بخشند.

۲-۳ آزمـون طیفسـنجی فوتوالکترونـی پرتـوی ایکـس

نسبت ترکیبات اتمی روی سطح نمونه کنترل و اصلاحشده حاصل از آزمون طیفسنجی فوتوالکترونی پرتوی ایکس در شکل ۵ نشان داده شده است.

از مقایسه درصد اجزای اتمی در نمونه کنترل و نمونه اصلاح شده در s۴۰، مشاهده می شود که اصلاح پلاسمایی باعث افزایش درصد اتمی O و N و کاهش غلظت نسبی الکترونهای پرانرژی است که آغاز کننده فرایندهای تجزیه و یونش هستند. رادیکالهای H و اتمهای N و O میتوانند موجب فرایندهای شیمیایی پلاسمایی از جمله تشکیل رادیکالهای پراکسی، گونههای فعال یا تشکیل ازون شوند. ۲۰ گازی الگترونگاتیو است، در نتیجه افزایش دما باعث افزایش مقدار ۲۰ میشود و در نتیجه مقدار الکترونها بهدلیل تشکیل یونهای منفی ^O انند برخورد الکترونهای برانگیخته که از حالت پایه ایه اولین حالت برانگیخته خود (کمثبات) میروند، میتوانند وجود ۲۸های موجود در طیف پلاسما و غلظت زیاد قابل توجه آن را توجیه کنند [۴۱].

ذرات باردار، فوتونها، رادیکالهای آزاد، اتمهای برانگیخته و غیره نمونههایی از گونههای فعال پلاسما هستند که با اعمال ولتاژ بالا به هوا تشکیل می شوند. برخورد این گونههای فعال با سطح پلیاتیلن باعث بریده شدن زنجیر کربنی پلی اتیلن، شاخهای شدن آن،



۴۰ s در طیفسنجی XPS. a در طیفسنجی Energy Element=۱۳۶۱ نمونه کنترل. b) نمونه اصلاحشده در Figure 5 Survey spectrum with Energy Element = 1361 in XPS spectroscopy of the control sample (a) and (b) modified sample

درک بهتری از تغییرات گروهها به دست آورد. به همین منظور اتم كربن بهعنوان اتم مرجع انتخاب شده و نسبت اتمهای دیگر به آن محاسبه شده است. بر این اساس، نسبت غلظت اتمی O/C از ۰/۲۵ در نمونه کنترل

کربن شده است. این امر میتواند ناشی از ویژگیهای ذاتی پلاسمای جرقه لغزان روی سطح باشد. با کمک طيف پيمايش (Survey) آزمون طيفسنجي فوتوالكتروني پرتـوی ایکـس، نسـبت ترکیبـات اتمـی روی سـطح نمونـه یلی اتیلین مشیخص شیده و گونه هیای تشخیص داده شیده بیه ۳۹/۰ در نمونیه آمایش شیده رسیده است. همچنیین

Table 2 Numerical peaks values and percentage of atoms in control and modified samples in XPS spectrum						
Atom	C1		N1		01	
Sample	Treated	Control	Treated	Control	Treated	Control
Peak	285	285	399.6	399.6	531.5	531.5
Atomic Percent	69.15	74.29	3.48	2.35	27.36	18.67
FWHM (eV)	2.98	2.91	2.79	3.07	3.3	3.28

جدول ۲ مقادیر عددی قلهها و درصد اتمهای موجود در نمونههای کنترل و اصلاحشده در طیف XPS

مقدار نسبت غلظت اتمی N/C از ۰/۰۳ در نمونه کنترل بـه ۰/۰۵ در نمونـه آمایششـده بـا پلاسـما افزایـش یافتـه است. در نتیجه، روش اصلاح سطح با پلاسمای جرقه لغـزان، موجـب افزایـش حـدود ۶۰ درصـدی دو نسـبت غلظت اتمى مذكور شده است.

افزایش در غلظت عناصر قطبی میتواند نتایج زاویه تماس و انرژی آزاد سطحی را به خوبی توجیه کند. در طيفسنجي فوتوالكتروني پرتوی ايكس با وضوح بالا، از قلههای C۱s وN۱s و O۱s، بهمنظور دستیابی به اطلاعات بسیار دقیق درباره ترکیبات شیمیایی سطح پلیاتیلن، قبل و بعد از اصلاح پلاسمایی طیف گسترده (Wide) گرفته شده است. در شکلهای (۵)، (۶) و (۷) طيف گسترده حاصل از سطح نمونه کنترل و اصلاحشده قابلمشاهده است.

قلههای C۱s نمونه کنترل به دو قله مجزا تفکیک می شوند. قلهeV مربوط به انرژی پیوند C-C C-H] و قلـه دیگـر در ۲۸۷/۵ eV اسـت کـه مربـوط به انرژی پیوند C=O/O-C-C است [۴۲]. این نتایج با نتايج مقالات و مطالعات قبلي هم خواني دارند [١٩]. همانگونــه کـه در شـکل ۵ بهخوبــی مشـهود اسـت،

روی سطح پلیاتیلن در جدول ۲ آورده شده است. همزمانیی دو فرایند فرسایش و عاملدار شدن سطح به کمک پلاسما، بعضی از ترکیبات عنصری اولیه را از سطح پاک کردہ و آن ھا را با محصولات اکسایش و گروههای عاملدار، جایگزین میکند. منبع احتمالی وجود N روی سطح نمونه را میتوان آلودگی سطح یا تشکیل ترکیب های جدید در مراحل واکنش دانست. گاز کاری پلاسمای جرقه لغزان، هوا است به همین دلیل انتظار میرود نسبت N بیشتر از O باشد، همانطوری که در نتایج حاصل از آزمون طیفسنجی گسیل نوری شـدت قلەھـاي مربـوط بــه گونەھـاي نيتـروژندار بلندتـر بودند. با این حال، نتایج بهدستآمده نشان میدهد که افزایش غلظت اتمهایO وN روی سطح پس از اصلاح پلاسمایی مطابق انتظار نیست، به نحوی که افزایش N در مقایسه با O کمتر بوده است. دلیل احتمالی این امر را مى توان واكنش پذيرى بالاى گونه هاى فعال اکسیژن، انرژی تفکیک بالای مولکول های N₄ و چگالی کمتر اتمهای N نسبت به اتمهایO در نظر گرفت. دادههای جدول ۲ برای مقایسه کافی نیستند، بنابراین بهتر است نسبت اتمی بهنجار شود تا بتوان





شکل ۵ طیف O۱s برای نمونه کنترل و اصلاحشده با Energy Element=۲۰۱ در طیفسنجی XPS Figure 5 O1s Spectrum for control and modified samples with Energy Element = 201 in XPS spectroscopy



شکل ۶ طیف C۱s برای نمونه کنترل و اصلاح شده با Energy Element=۱۹۱ در طیفسنجی XPS Figure 6 C1s spectrum for control and modified samples with Energy Element = 191 in XPS spectroscopy



XPS شکل ۲ طیف N۱s برای نمونه کنترل و اصلاح شده با ۲۰۱=۲۰ Energy Element در طیف سنجی N۱s شکل ۲ طیف ۲ figure 7 N1s spectrum for control and modified samples with Energy Element = 191 in XPS spectroscopy

ش_یمیایی روی س_طح پلیاتیل_ن می ش_وند، در نتیج_ه بالاترين زنجيره كربني روى سطح پلىاتيلن تخريب می شود و گروه های عامل دار و اکسیژن دار روی سطح جایگزین می شوند. از آنجا که آزمون طیفسنجی فوتوالکترون هـای پرتـوی ایکـس، عمـق نفـوذی بیـن nm ۵-۱۰ دارد، کاهـش شـدت قلـه کربـن را کـه متناظـر بـا کاهـش غلظـت اتـم کربـن بـر روی سـطح نمونـه اسـت، نشان مے،دهـد. با نگاهـی دقیقتر به دادههای ارائه شده در این بخش می توان دریافت که پلاسمای جرقه لغزان در شکستن پیوندهای H-abstraction و C-C از زنجیرههای C-H موفق بوده و منجر به ایجاد اتصالات عرضی و اکسایش در سطح شده است. رشد قابل توجه در غلظت گروہ ہای عاملی اکسیژن دار تأکیدی بر اکسایش بالای سطح برانگیخته شده با پلاسما و دلیلی دیگر برای رسیدن به مقادیر کم اندازه زاویه تماس بعد از اصلاح پلاسمایی روی سطح پلیاتیلن است [۱۹]. برای بهدست آوردن اطلاعات بسیار دقیق در مورد ترکیب شیمیایی سطح قبل و بعد از اصلاح پلاسمایی در مقدار اتم اکسیژن در سطح نمونه اصلاح شده افزایش محسوسی پیدا کرده است. این افزایش میتواند تشکیل گروههای عاملی اکسیژن دار در سطح را تأیید کند. نتیجه آزمون طیفسنجی گسیل نوری به وضوح وجود اتمهای اکسیژن، هیدروژن و همچنین مولکولهای اکسیژن، نیتروژن و غیره را در پلاسمای جرقه لغزان نشان میدهد. نتایج آزمون طیفسنجی عاملی اکسیژن دار در سطح نمونه در نظر گرفت. تشکیل گروههای عاملی باعث واکنش پذیری بیشتر سطح ماده و همچنین بهبود برخی از دیگر ویژگیهای آن می شود.

همان گونـه کـه در شـکل ۶ مشـخص اسـت، بعـد از اصلاح پلاسـمایی، غلظـت اتـم کربـن در نمونـه اصلاحشـده نسـبت بـه نمونـه کنتـرل کـم شـده اسـت. همانطـور کـه قبـلاً اشـاره شـد، برجسـتهترین تأثیـر پلاسـما روی سـطح پلیاتیلـن، ایجـاد گروههـای عاملـی اسـت. گروههـای اکسـیژندار گاهـی اوقـات موجـب تخریـب پیوندهـای





زمــانs ۴۰، طيــف XPS بــا وضـوح بــالا از قلــه C ۱s در شــکل ۸ آورده شــده اســت.

قلههای Cis بر اساس عملگرهای گاوسی و لورنتری (Gaussian & Lorentzian Operators) تجزیه شده و به صورت منحنی نمایش داده شدهاند. قلههای Cis نمونه اصلاحنشده دارای دو قله مجزا ، یکی در eV ۲۸۴/۰ بیانگر پیوند H-C/C-D و دیگری در v۶ ۶/۸۷/۶ is در vi ۶ ۲۸۴/۰ و دیگری در vi ۶ ۲۸۶/۰ is در نمانده بیوند OC-C هستند. قلههای S vi مؤلفه نمونه اصلاحشده با پلاسما در vi ۶ ۰۶ به چهار مؤلفه جداگانه (قله) تجزیه شدند. دو قله از این چهار قله مانند قلههای نمونه کنترل در (vi ۶/۶ ۲۸ و vi ۸۸۵/۶ و vi ۲۸۵/۶ و vi ۲۸۵/۶ و vi ۲۸۵/۶ و vi ۵۰ نشاندهنده پیوند OC-C-C و دیگری در vi ۲۸۵/۶ ev که بیانگر پیوند OC-C-C و دیگری در vi ۲۸۵/۳ ev پیوندهای OC-C-C بر روی سطح را می وان با اکسایش سطح توسط پلاسما توجیه کرد.

۳-۳ زاویه تماس و انرژی سطحی

مقادیر زاویه تماس و انرژی سطحی نمونههای کنترل

	مختلف	مانھای	در ز	سطحى	انرژی د	تماس و	اويه	۳ ز	جدول	
Table	e 3 Coi	ntact an	gle a	and su	ırface	energy	at c	liffe	rent	time

ییدا کردہ است.

Time (s)	Water contact angle (°C)	Diiodomethane contact angle (°C)	Surface free ener- gy (mN/m)
0	66.53	58.69	42.20
10	55.83	39.21	54.65
20	51.83	37.60	57.39
30	49.29	36.24	59.21
40 (Average)	46.96	37.10	60.32
50	54.15	44.57	54.01
60	56.66	47.26	51.77

و اصلاحشده در زمان های مختلف اصلاح توسط پلاسما

با توجله به دادههای جلدول ۳، با افزایش زمان اصلاح

تا ۲۰ ۴۰ زاویه تماس قطره آب افزایش پیدا کرده و انرژی سطحی در ۲۰ ۴۰ به بیشترین مقدار خود رسیده است.

کمشدن زاویے تماس قطرہ آب یعنے پخششدگی

بیشتر قطره روی سطح نشاندهنده آبدوستی و افزایش

در ترشوندگی سطح است (شکل ۹). تا زمان اصلاح s

۴۰ زاویهتماس قطره آب کیم شده یعنی انرژی سطحی

زیاد شده و سطح آبدوست شده ولی در زمانهای

s ۶۰ و ۵۰، زاویه تماس افزایش و انرژی سطحی کاهش

آبدوستی و آبگریزی نتیجهای از قطبیت سطح و

تغییر در زبری سطح است که اطلاعات مفیدی درباره

میـزان پیشـرفت و اثربخشـی روش اصـلاح را بهدسـت

میدهد. در مواردی که سطح مورد نظر زبر و ناهمگن و اندازه آن نیز بزرگتر از اندازه مولکولی باشد،

بهمنظور محاسبه انرژی آزاد سطح از روی زاویه تماس،

در جـدول (۳) نشـان داده شدهاسـت.



شکل ۹ قطره آب روی سطح نمونه a) قبل از اصلاح و b) نمونه اصلاحشده در ۶ ۴۰ Fig. 9. Water droplets on the surface of the sample a. before modification. B. Modified sample in s 40

اصلاح پلاستمایی جرقته لغیزان، تا زمیان ۴۰ ثانیته در هردو بخش پراکندگی و قطبی انرژی سطحی، روندی افزایشی ایجاد کرده است و منجر به ایجاد زمان بهینه ۴۰ ثانیه برای اصلاح پلاسمایی سطج پلی اتیلن سنگین شده است. از طرف دیگر مطابق تحلیل منایع دیگر [۵، ۱۷ و ۱۹]، عامل این افزایش چشمگیر در انرژی آزاد سطحی، فرایندی است که در مرحله اول باعث تولید



شکل ۱۰ نمودار a) زاویه تماس قطرات آب و b) انرژی آزاد سطح بر حسب زمان با توجه به میانگین دادهها در ۶۴۰ Figure 10 Diagram of a) the contact angle of water droplets and b) surface free energy in terms of time according to the mean data in 40 s

60.00 (mj/m²) 50.00

40.00

urface 20.00

10.00

Energy (30.00

آب گریزی سطح نمونه کنترل و شکل (b۹) آبدوستی سطح نمونه اصلاحشده را نشان میدهد.

30

از معادلیه ونزل (Wenzel) استفاده می شود. با تَرشدن

سطح زبر، بنا بر نظریه ونزل، انرژی بیشتری از سامانه

کاهـش مىيابـد، لـذا سـطح زبـر بـا سـرعت بيشـترى، تَـر

می شود. اما در حالتی که انرژی فصل مشترک جامد-

مایع بیش تر از فصل مشترک جامد- هوا باشد، سطح

به صورت ذاتی آب را پس میزند و ترشوندگی سطح

زبر در این حالت بسیار سخت است [۳۰]. شکل (۵۹)

انرژی سطحی کمیتے است کے بر ویژگی ہای سطح و همچنین بر برهم کنشهای سطحی مانند جذب، ترشوندگی و چسبندگی و چاپیذیری اثر می گذارد. تأثیرات مشابهی نیز در انرژی سطحی ترکیبات قطبی پلی اتیلن مشاهده شده است [۲۷]. محاسبه و بررسی جـزء يراكنشــى (Dispersion) (مربــوط بــه زاويــه تمـاس قط رات دی یدومتان) و همچنین جزء قطبی (مربوط به زاویه تماس قطرات آب) از انرژی آزاد سطح که نتایج آن در جـدول ۳ و نمودارهـای شـکل ۱۰ قابلمشـاهده اسـت، نشان میدهد که نهتنها زاویه تماس جزء قطبی، بلكـه زاويـه تمـاس جـزء غيرقطبـي هـم كاهـش يافتـه و در نتیجـه هـر دو در افزایـش انـرژی آزاد سـطح نمونههـا سهیم و مؤثر بودهاند.

با توجه به شکل ۱۰، انرژی سطحی نمونه با افزایش زمان اصلاح تاs ۴۰ ، روند صعودی داشته است. بعد ازs ۴۰ این روند کاهشی شده است و انرژی سطحی درs ۶۰ و۵۰ نسبت به بهترین زمان اصلاح یعنیs ۴۰ کاهــش پيـدا كـرده اسـت. ايـن رونـد نشـان مىدهـد

هیدروپراکسیدها در سطح پلیاتیلن شده و منجر به افزایــش کمــی در انـرژی سـطحی میشـود. در مرحلـه بعد، با تخريب اين هيدروپراكسيدها، راديكالهاى هيدروكسيى و آلكيل تشكيل مىشوند و در نهايت با جداسازی هیدروژن از روی زنجیرههای پلیمری، زمینهساز ایجاد گروههای عاملی بر روی سطح و در نتیجـه افزایـش بیشـتر انـرژی آزاد سـطح میشـوند [۵ و .[١٩

۳-۴ میکروسکوپ نیروی اتمی

نتایج زبری و توپوگرافی سطح نمونه حاصل از آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی، در حالت تماسی، در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

تصویربرداری هـا در ابعـاد ۵۰ ۵۰×۵۰ و در هـر تصویـر ۲۵۶ خـط و در هـر خـط ۲۵۶ نقطـه پایـش شـده اسـت. این تصویربرداری ها، ۳۰ دقیقه پس از پردازش پلاسمایی نمونیه اصلاحشیده در زمان بهینیه ۴۰ انجام گرفته است. بهمنظور دستیابی به میانگین تغییرات ایجادشده در زبری سطح، در هر دو نمونه کنترل و اصلاحشده، تصویربرداری از سه نقطه سطح (سمت راست، سمت چــپ و وســط نمونــه) صـورت پذيرفتــه اســت. مقـدار

اصلاح مستقيم سطوح پلىاتيلن بەوسيلە پلاسماي...



شكل ۱۱ (a تصوير نمونه كنترل با ميكروسكوپ نيروى اتمى و b) تصوير نمونه اصلاحشده با ميكروسكوپ نيروى اتمى Figure 11 a) Image of the control sample with Atomic Force Microscopy and b) Image of the modified sample with Atomic Force Microscopy

افزایش در زبری سطح باعث بهبود در ترشوندگی، قدرت تشکیل پیوند و بهبود چاپپذیری می شود که خود به طور مجدد دلیلی بر مؤثر بودن و موفقیت آمیز بودن اصلاح سطح توسط فرایند پلاسمایی به کاررفته در این اثر است [۴۱].

۳-۵ میکروسکوپی الکترونی پویشی

تصویرب داری از دو نمون کنت رل و اصلاح شده، با بزرگ نمایی های ۳۳ ۵۰ و ۳۳ ۲۰۰ ، توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی انجام شده است. همان طور که در شکل ۱۲ مشاهده می شود، بر روی سطح نمونه اصلاح شده، نشانه هایی از الگوهای موجدار و نامنظم مشاهده می شود که احتمالاً می توانند به دلیل ایجاد اتصالات عرضی و فرایند حکاکی باشند. سطح نمونه کنت رل به صورت یکنواخت است؛ در حالی که سطح نمونه اصلاح شده توده ای است. سطح با پستی و بلندی های تقریباً یکنواخت، امکان اتصال و برق راری پیوند بهت ر با مواد دیگر را فراهم می سازد. هرچه خللوفرج های موجود در سطح بیشت ر می شود.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی نمونههای اصلاحشده بهطور کامل با تصاویر عارضهنگاری (Topography) حاصل از میکروسکوپی نیروی اتمی نمونههای اصلاحشده و مقادیر پارامتر زبری در توافق هستند. نگاه دقیقتر به تصاویر، وجود ساختارهای ناقص مانند ساختارهای متخلخل، ترکها و رگههایی میانگین زبری سطح (Sa) از ۴۷/۱۸ نانومتر در نمونهی کنترل به ۵۹/۸۷ نانومتر در نمونه اصلاح شده رسیده است و این حاکی از آن است که اصلاح پلاسمایی سطح موجب افزایش زبری سطح شده است.

در سطح نمونه کنترل گونههایی از بینظمی و الگوهای غیریکنواخت وجود دارد. در نمونه اصلاحشده در s۴۰ بینظمی های روی سطح به شکل قله هایی مخروط شکل و شبه کروی درآمدهاند. تغییرات در مقدار میانگین زبری سطح با میزان اتصال عرضی رابطهای غیرخطے دارد، بے این ترتیب کے اگر میزان اتصال عرضی کم باشد، تودہ های مولکولی پلیمری کمتری تشکیل میشوند و در نتیجه زبری سطح کمتر خواهد بود. در مقابل، اگر میزان اتصال عرضی افزایش یابد، میرزان بازچینی زنجیرہ های پلیمری به شکل نامنظم بیشتر میشود و زبری افزایش می یابد، اما اگر افزایش در میزان اتصال عرضی بیش از حد باشد، تحرک پذیری زنجیرهها کاهش پیدا می کند و تشکیل تودههای نامنظم کمتر خواهد شد و درپی آن زبری سطح کمتر می شود. معمولا در فرایندهای اصلاح پلاسمایی در فشار اتمسفر، تغییرات ایجادشده در ریختار سطح به فرایند حکاکی ربط داده میشود. با توجه به آنکه نمونههای اصلاحنشده دارای چیدمان چندلایهای از زنجیرههای پلیمری هستند، میتوان گفت افزایش زبری سطح بهطور کلی نتیجه بمباران سطح توسط ذرات پرانرژی یلاسما است و همانطور که پیشتر اشاره شد،



شكل ١٢ تصاوير ميكروسكوپى الكترونى پويشى با بزرگنمايى μm ٤٠: (a) تصوير سطح نمونه كنترل و (b) تصوير سطح نمونه اصلاحشده. تصاوير ميكروسكوپى الكترونى پويشى با بزرگنمايى ٢٠٠ (c) تصوير سطح نمونه كنترل و (b) تصوير سطح نمونه اصلاحشده Figure 12 Scanning electron microscopy with magnification of 50 μm: (a) Imaging of the control sample surface and (b) Imaging of the modified sample surface. Scanning electron microscopy with magnification of 200 mµ: (c) Imaging of the control sample surface. (d) Imaging of the modified sample surface

مختلف سطح نمونه که با پلاسما در تماس هستند، کاملاً تصادفی است. بنابراین بعضی از مناطق سطح بیشتر از قسمتهای دیگر در معرض این جرقهها قرار میگیرند و در نتیجه این قسمتها فرسایش بیشتری دارند [۱۹].

۴ نتیجهگیری

هـدف اصلـی ایـن پژوهـش، امکانسـنجی اصـلاح سـطح پلیاتیلن بهمنظور بهبود ویژگی های سطحی آن، با هـدف افزایـش انـرژی سـطحی، ایجـاد گروههـای عاملـی جدید و افزایش زبری سطح به وسیله پلاسما بوده است. در این تحقیق، سطح پلی اتیلن با دستگاه جرف لغزان در زمان های مختلف اصلاح شد. در ابتدا امکان سنجی اصلاح سلطح با اندازه گیری زاویه تماس قطره آب و محاسبه انرژی سطحی بررسی شد. با توجبه به دادههای بهدست آمده و محاسبه انرژی سطحی، مشخص شد که مدت زمان بهینه اصلاح برابر با ۴۰ است. ایس زمان بهینه، تکرارپذیر بوده و به وسیله آزمونهای متعدد مورد تأیید قرار گرفت. پس از اطمینان از زمان s ۴۰ بهعناوان بهترین زمان اصلاح، آزمون های دیگر بهمنظور بررسی تغییرات فیزیکی و شیمیایی ایجادشده در سطح انجام شد. زاویه تماس قطره آب قبل از اصلاح ۶۶/۵۳ درجـه بـود كـه پـس از اصلاح پلاسـمايي در ۴۰ s بـه ۴۶/۹۶ درجـه رسـید. ایـن کاهـش در انـدازه زاويه تماس قطره أب نشان از أبدوست شدن سطح دارد. با افزایش زمان اصلاح تا s ۴۰ ترشوندگی سطح، بهتر و انرژی سطحی آن نیز، بیشتر شد. انرژی سطح یلی اتیلین بعد از s ۴۰ اصلاح پلاسی این، از ۴۲/۲۰ mj.m^{-۲} در مقیاس زیرمیکرونی و نانومتری را که در تمام سطح توزیع شدهاند، آشکار میسازد. با توجه به اندازه گیری مقدار زبری در آزمون میکروسکوپی نیروی اتمی که نشاندهنده افزایش زبری سطح پس از آرمون میکروسکوپی الکرونی پویشی نیز به وضوح مشهود است. بنابراین با قطعیت بیشتری می توان نتیجه گرفت که سطوح نرم پلیاتیلن اصلاحنشده، در اثر حکشدن، بازآرایی ساختارهای سطح و همچنین ایجاد اتصالات عرضی توسط سازوکار پلاسمای جرقه لغزان، به سمت زبری تغییر یافته است.

نکتـه مهمـی کـه در تصاویـر میکروسـکوپی الکترونـی پویشی قابل مشاهده است و همچنین در نتایج حاصل از میکروسکوپی نیروی اتمی به آن اشاره شد، فرسایش و حکاکی غیریکنواخت سطح است. بعضی از مناطق سطح در برابر فرایند حکاکی پلاسما از خود مقاومت نشان دادهاند. از طرفی، وجود ناحیه های بلورین و اَریخت (Amorphous) و رخداد فرایند اتصال عرضی در بعضی از قسمتهای سطح، مانع از حکاکی یکنواخت سطح می شوند. دلیل محتمل دیگر که وجود این الگوهای نامنظم روی سطح را توجیه میکند، سازوکار عملکرد پلاسمای جرقه لغزان است. در پلاسمای جرقه لغـزان، جرقههـای کوچـک (Micro-discharges) از طريـق جريان هوا از الكترودها خارج مي شوند. زماني كه این جرقه ها با سطح نمونه برخورد می کنند، اثری مانند حركات شلاق روى سطح دارند. يعنى حركاتي تند و سريع و شديد كه اين حركات باعث فرورفتگي در سطح می شوند. حضور این جرقه ها در قسمتهای

میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) از نمونه کنترل و نمونه اصلاحشده در زمان بهینه انجام شد و طبق انتظار، مقدار زبری سطح از ۴۷/۱۷ مر نمونه کنترل به ۵۹/۸۶ مر نمونه اصلاحشده، افزایش یافت. تمامی این موارد، حاکی از موفقیت آمیز بودن اصلاح سطح پلیاتیلن سنگین با استفاده از پلاسمای سرد و اتمسفری جرقه لغزان به منظور افزایش انرژی آزاد سطح آن است.

قدردانی

* این تحقیق، با پشتیبانی آزمایشگاه پلاسما تحت نظارت و ریاست دکتر بابک شکری، مستقر در پژوهشکده لیزر و پلاسمای دانشگاه شهید بهشتی، انجام شده است.

منابع مالى

* این تحقیق هیچگونه کمک مالی از مراکز تأمین مالی در بخشهای عمومی، تجاری یا غیرانتفاعی دریافت نگرده است.

به ۳۲/۶۰ mj.m^{-۲} افزایت یافت. مقایسه این نتایج با روش های اصلاح پلاسمایی دیگر نشان میدهد کـه انـرژی سـطحی سـطح پلیاتیلـن سـنگین، در مـدت زمان کمتری نسبت به سایر روشها، افزایش یافته است و به مقادیر مطلوب در ناحیه آبدوستی رسیده است. وجود عناصري مانند كربن، هيدروژن، نيتروژن، هیدروکسیل و اکسیژن در پلاسما در طیف بهدست آمده از نتیجـه آزمـون طیفسـنجی گسـیل نـوری، نشـان داده شد. نتايج أزمون طيفسنجي الكتروني پرتوي ايكس، تشکیل گروههای عاملی اکسیژندار و نیتروژندار را به وضوح نشان داد. تشكيل گروههاي عاملي اكسيژندار و نیتروژندار، با توجه به گاز مورد استفاده در دستگاه جرق لغزان، قابل انتظار است. نتايج طيفسنجي فوتوالکترون پرتوی ایکس (XPS) نشان میدهد که برجستهترين تأثير پلاسما روى سطح پلى اتيلن، ايجاد همین گروههای عاملی است. از دیگر تغییراتی که در این اصلاح ایجاد شد، تغییر در زبری و ریختار سطح بود. آزمونهای میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) و

مراجع

607-613, 2006.

1. Namazi H., Polymers in our daily life, Bioimpacts 7, 73–74, 2017.

2. Gopanna A., Rajan K. P., Thomas S.P., and Chavali M., Polyethylene and Polypropylene Matrix Composites for Biomedical Applications, In: Grumezescu V. and Grumezescu A.M. (Eds.) Materials for Biomedical Engineering: Thermoset and Thermoplastic Polymers, Netherlands, Elsevier Inc., pp. 175–216, 2019.

3. Nemani S.K., Annavarapu R.K., Mohammadian B., Raiyan A., Heil J., Haque Md.A., Abdelaal A., and Sojoudi H., Surface Modification of Polymers: Methods and Applications, Advanced Materials Interfaces, 5, 1801247, 2018.

4. Yasuda H., Plasma for Modification of Polymers, Journal of Macromolecular Science Part A – Chemistry, 10, 383–420, 1976.

5. Guruvenket S., Mohan Rao G., Komath M., and Raichur A.M., Plasma Surface Modification of Polystyrene and Polyethylene, Applied Surface Science, 236, 278–284, 2004.

6. Vesel A. and Mozetic M., Surface Modification and Ageing of PMMA Polymer by Oxygen Plasma Treatment, Vacuum, 86, 634–637, 2012.

7. Park S.J. and Jin J.S., Effect of Corona Discharge Treatment on the Dyeability of Low-Density Polyethylene Film, Journal of Colloid and Interface Science, 236, 155–160, 2001.

8. Sun C., Zhang D., and Wadsworth L.C., Corona Treatment of Polyolefin Films-A Review, Advances in Polymer Technology, 18, 171–180, 1999.

9. Rocca-Smith J.R., Karbowiak T., Marcuzzo E., Sensidoni A., Piasente F., Champion D., Heinz O., Vitry P., Bourillot E., Lesniewska E., and Debeaufort F., Impact of Corona Treatment on PLA Film Properties, Polymer Degradation and Stability, 132, 109–116, 2016.

10. Chen J., Iwata H., Tsubokawa N., Maekawa Y., and Yoshida M., Novel Vapor Sensor from Polymer-Grafted Carbon Black: Effects of Heat-Treatment and γ -Ray Radiation-Treatment on the Response of Sensor Material in Cyclohexane Vapor, Polymer, 43, 2201–2206, 2002.

11. Khan M.A., Haque N., Al-Kafi A., Alam M.N., and Abedin M.Z., Jute Reinforced Polymer Composite by Gamma Radiation: Effect of Surface Treatment with UV Radiation, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 45,

12. Valenza A., Visco A.M., Torrisi L., and Campo N., Characterization of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene (UHMWPE) Modified by Ion Implantation, Polymer, 45, 1707– 1715, 2004.

13. Maletic S.B., Cerovic D.D., and Dojcilovic J.R., A Study of Structural and Spectral Properties of Ion-Beam Modified Polyethylene Terephthalate Membrane, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 441, 1–7, 2019.

14. Kostov K.G., Ueda M., Tan I.H., Leite N.F., Beloto A.F., and Gomes G.F., Structural Effect of Nitrogen Plasma-Based Ion Implantation on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, Surface & Coatings Technology, 186, 287–290, 2004.

15. Fang Z., Yang J., Liu Y., Shao T., and Zhang C., Surface Treatment of Polyethylene Terephthalate to Improving Hydrophilicity Using Atmospheric Pressure Plasma Jet, IEEE Transactions on Plasma Science, 41, 1627–1634, 2013.

16. Junkar I., Vesel A., Cvelbar U., Mozetic M., and Strnad S., Influence of oxygen and nitrogen plasma treatment on polyethylene terephthalate (PET) polymers, Vacuum, 84, 83–85, 2010.

17. Lehocky' M., Drnovska H., Lapcıkova B., BarrosTimmons A.M., Trindade T., Zembala M., and Lapcık L., Plasma surface modification of polyethylene, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 222, 125–131, 2003.

18. Darvish F., Mostofi Sarkari N., Khani M.R., Eslami E., Shokri B., Mohseni M., Ebrahimi M., Alizadeh M., and Fu Dee C., Direct plasma treatment approach based on non-thermal gliding arc for surface modification of biaxial-ly-oriented polypropylene with post-exposure hydrophilicity improvement and minus aging effects, Applied Surface Science, 144815, 2019.

19. Azar D., Lott J.T., Jabbarzadeh E., Shazly T., and Kolachalama V.B., Surface Modification Using Ultraviolet-Ozone Treatment Enhances Acute Drug Transfer in Drug-Coated Balloon Therapy, Langmuir, 36, 4645–4653, 2020.

20. Sateesh A., Vogel J., Dayss E., Fricke B., Dolling K., and Rothe U., Surface modification of medical-grade polyurethane by cyanurchloride-activated tetraether lipid (a new approach for bacterial antiadhesion), Journal of Biomedical Materials Research Part A, 84A, 672–681, 2008.

21. Liu R., Li X., Hu X., and Dong H., Surface modification of a medical grade Co-Cr-Mo alloy by low-temperature plasma surface alloying with nitrogen and carbon, Surface & Coatings Technology, 232, 906–911, 2013.

22. Buhagiar J., and Dong H., Low-Temperature Plasma Surface Modification of Medical Grade Austenitic Stainless Steel to Combat Wear and Corrosion, Key Engineering Materials, 373-374, 296–299, 2008.

23. Mostofi Sarkari N., Darvish F., Mohseni M., Ebrahimi M., Khani M.R., Eslami E., Shokri B., Alizadeh M., and Fu Dee C., Surface characterization of an organosilane-grafted moisture-crosslinked polyethylene compound treated by air atmospheric pressure non-equilibrium gliding arc plasma, Applied Surface Science, 490, 436–450, 2019.

24. Morent R., De Geyter N., Verschuren J., De Clerck K., Kiekens P., and Leys C., Non-thermal plasma treatment of textiles, Surface & Coatings Technology, 202, 3427–3449, 2008.

25. Friedrich J., The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces Advanced Techniques for Surface Design, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Berlin, First ed, 2012.

26. Mansuroglu D., and Uzun-Kaymak I.U., Argon and nitrogen plasma modified polypropylene: Surface characterization along with the optical emission results, Surface & Coatings Technology, 358, 551–559, 2019.

27. Shiki H., Motoki J., Ito Y., Takikawa H., Ootsuka T., Okawa T., Yamanaka S., Usuki E., Nishimura Y., Hishida S., and Sakakibara T., Development of split gliding arc for surface treatment of conductive material, Thin Solid Films, 516, 3684–3689, 2008.

28. Kusano Y., Teodoru S., Leipold F., Andersen T.L., Sørensen B.F., Rozlosnik N., and Michelsen P.K., Gliding arc discharge—Application for adhesion improvement offibre reinforced polyester composites, Surface & Coatings Technology, 202, 5579–5582, 2008.

29. Feng Z., Saeki N., Kuroki T., Tahara M., and Okubo M., Surface modification by nonthermal plasma induced by using magnetic-field-assisted gliding arc discharge, Applied Physics Letters, 101, 041602, 2012.

30. Pandiyaraj K.N., Selvarajan V., Deshmukh R.R., Yoganand C.P., Balasubramanian S., and Maruthamuthu S., Low Pressure DC Glow Discharge Air Plasma Surface Treatment of Polyethylene (PE) Film for Improvement of Adhesive Properties, Plasma Science and Technology, 15, 56–63, 2013.

31. Langheinrich AP., and Roberts D.B.,Modern Methods of Geochemical Analysis, R.E. Wainerdi et al. (eds.) Springer, Boston, MA,169–204. 1972.

32. Mohammadi F., Isaei E., and Ali F., Concepts and Principles of X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Iranian Journal of Laboratory Knowledge, 5, 29–39, 2018.

33. Vitos L., Ruban A.V., Skriver H.L., and Kolla'r J., The Surface Energy of Metals, Surface Science, 411, 186–202, 1998.

34. Michalski M.C., Hardy J., and Saramago B.J.V., On the Surface Free Energy of PVC/EVA Polymer Blends: Comparison of Different Calculation Methods, Journal of Colloid and Interface Science, 208, 319–328, 1998.

35. Hebbar R.S., Isloor A.M., and Ismail A.F., Contact Angle Measurements, Elsevier, 219– 255, 2017.

36. Vujoševi D., Mozeti M., Cvelbar U., Krstulovi N., and Miloševi S., Optical Emission Spectroscopy Characterization of Oxygen Plasma During Degradation of Escherichia coli, Journal of Applied Physics, 101, 103305, 2007.

37. Qayyum A., Zeb S., Ali S., Waheed A., and Zakaullah M., Optical Emission Spectroscopy of Abnormal Glow Region in Nitrogen Plasma, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 25, 551–564, 2005.

38. Tewari S.V., Kshirsagar R.J., Roy A., Sarathi R., Sharma A., and Mittal K.C., Optical Emission Spectroscopy study on Flashover Along Insulator Surface due to Particle Contamination, Laser and Particle Beams, 32, 681–689, 2014.

39. Saadati F., Mahdikia H., Abbaszadeh H.A., Abdollahifar M.A., Khoramgah M.S., and Shokri B., Comparison of Direct and Indirect Cold Atmospheric-Pressure Plasma Methods in the B16F10 Melanoma Cancer Cells Treatment, Scientific Reports, 8, 7689, 2018.

40. Kobashi K., Diamond Films: Chemical Vapor Deposition for Oriented and Heteroepi-

اصلاح مستقيم سطوح پلياتيلن بهوسيله پلاسماي...

taxial Growth, Elsevier Ltd, Oxford, First ed., pp. 121-153, 2005.

Song M. A., Lee Y.W., and Chung T.H., 41. Characterization of an Inductively Coupled Nitrogen-Argon Plasma by Langmuir Probe Combined with Optical Emission Spectroscopy, Physics of Plasmas, 18, 023504, 2011.

Eshaghi A., and Aghaei R., Super-Thin 42. Layers of Hydrophilic and Antiseptic, Journal of Iranian Ceramic Society, 48, 59-71, 2016.