

key words

Plasma gliding arc
polyethylene
surface energy
hydrophilicity
surface roughness

Direct modification of polyethylene surfaces using non-equilibrium gliding arc plasma with air at atmospheric pressure

Faeze Ghahremannezhad¹, Babak Mohammadhosseini^{1*}, Mohammad Reza Khani², Jaber Khanjani³

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 مستقیم سطوح پلی‌اتیلن به وسیله پلاسمای غیرتعدالی جرقه لغزان در فشار اتم‌سفر با گاز هوا

قهرمان نژاد، فائزه^۱؛ محمدحسینی، بابک^۱؛ خانی، محمدرضا^۲؛ خانجانی، جابر^۳

۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بین‌المللی 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 ۳۴۵۱۸-۹-۱۱۱۱

چکیده

موضوع تحقیق: سطوح پلی‌اتیلن را اغلب به دلایل مختلفی همانند پاکسازی و حکاکی سطح (Etching)، تغییر عملکرد سطح و رسوب سطحی اصلاح می‌کنند. یکی از سطوحی که در کاربردهای ظروف بادی می‌بایست اصلاح شود تا چسبندگی مناسب برچسب‌ها به آن محقق شود، سطوح بطری‌های شوینده‌های 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 ورقه‌های پلی‌اتیلن به منظور ایجاد تغییر در ساختار آن‌ها استفاده شده است.

روش تحقیق: به منظور بررسی تغییرات ایجاد شده در شیمی و فیزیک سطح پلی‌اتیلن بعد از اصلاح پلاسمایی از آزمون‌های مختلفی مانند آزمون‌های SEM، AFM و XPS استفاده شده است. همچنین آزمون تیفسنجی گسیل نوری (OES) برای شناسایی عناصر پلاسما استفاده شده است.

نتایج اصلی: زاویه تماس (Contact Angle) بین قطره آب و سطح پلی‌اتیلن بعد از ۴۰ ثانیه اصلاح به ۴۶/۹۶ درجه رسیده است، در حالی که این زاویه تماس قبل از اصلاح پلاسمایی ۶۶/۵۳ درجه بوده است. کاهش در اندازه زاویه تماس قطره آب و سطح نمونه، بیانگر آب‌دوست شدن سطح پلی‌اتیلن بعد از اصلاح پلاسمایی است. با استفاده از روش Owens-Wendt-Rabel Kaelble انرژی سطحی پلی‌اتیلن قبل و بعد از اصلاح پلاسمایی محاسبه شده است. انرژی سطحی پلی‌اتیلن از $42/20 \text{ mJ.m}^{-2}$ در نمونه کنترل به $60/32 \text{ mJ.m}^{-2}$ در نمونه اصلاح شده افزایش پیدا کرده است. افزایش در زبری سطح نمونه اصلاح شده با پلاسمای جرقه لغزان توسط آزمون AFM تأیید شد. زبری سطح پلی‌اتیلن در نمونه کنترل $47/18 \text{ nm}$ بوده در حالی که، زبری در نمونه اصلاح شده به $59/86 \text{ nm}$ افزایش یافته است. آزمون XPS حضور گروه‌های عاملی اکسیژن دار و نیتروژن دار را روی سطح نمونه اصلاح شده تأیید کرد. همچنین این آزمون تشکیل پیوندهای C-C=O و C-O-C را در سطح پلی‌اتیلن اصلاح شده، نشان داد.

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای
سال هفتم، شماره ۴، نسخه ۱
زمستان ۱۴۰۲، صفحه ۲۲-۱۵

کلمات کلیدی

پلاسمای جرقه لغزان

پلی‌اتیلن

انرژی سطحی

آب‌دوستی

زبری سطح

*مسئول مکاتبات:

Babak.mohammadhosseini@gmail.com

۱. مقدمه

آسان تر بوده، دقت عمل بیشتری دارد و همچنین جزو روش‌های دوستدار طبیعت است. اصلاح با شعله، تابش، تابش فرابنفش، پرتوی گاما، اصلاح با لیزر و پلاسما سرد را می‌توان از روش‌های اصلاح سطوح 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 آلاینده‌های سمی، کاهش هزینه‌های مربوط به پساب و پسماند [۲۴]، امنیت بالای کاربر و سرعت بالای پردازش را برشمرد.

در طول فرایند اصلاح پلاسمایی، گونه‌های فعال پلاسما مانند الکترون‌ها، یون‌ها، رادیکال‌ها، اتم‌های پرانرژی و کم‌ثبات با اتم‌های موجود در بالاترین لایه سطح پلیمر، برهم‌کنش دارند. برای پیوستن اتم‌ها و رادیکال‌های آزاد تولیدشده در پلاسما به‌عنوان گروه عاملی در سطح پلیمرهای الفین، توسط فرایند باز ترکیبی رادیکالی، اتم‌های هیدروژن باید از زنجیر اصلی یا از شاخه‌های فرعی پلیمر حذف شوند. حذف اتم هیدروژن و جایگزینی آن توسط اتم‌ها و رادیکال‌های آزاد دیگر، فرایند جانشینی نام دارد. چنین واکنش‌های جانشینی در فرایند باز ترکیبی رادیکالی انجام می‌شوند. رادیکال‌ها مسئول همه محصولات تولیدشده در واکنش‌های شیمیایی هستند. فرایند پلیمری شدن پلاسمایی یا مشارکت شیمیایی به‌منظور عامل‌دار کردن سطح، زمانی شروع می‌شود که پلاسما این رادیکال‌ها 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 و سنگین‌تر تبدیل می‌شوند. در روش دوم، تشکیل گروه‌های عاملی جدید می‌تواند نتیجه واکنش بین محصولات گازی و گونه‌های فعال پلاسما باشد [۲۶].

پلاسماهای کم‌فشار غیرتعادلی به ما اجازه اصلاح ترکیبات سطح پلیمر و همچنین ایجاد گروه‌های عاملی جدید روی سطح پلیمرهای طبیعی و غیرطبیعی توسط گونه‌های پرانرژی و فعال شیمیایی را می‌دهند. طیف گسترده‌ای از اتم‌ها از جمله اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و هالوژن‌ها وجود دارند که از بین آن‌ها گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل، اتر، اپوکسی، کتون، کربوکسیل، سولفونیک‌اسید، پراکسید و کلریداسید بیشتر جهت اصلاح سطح پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرند. فعالیت بسیار بالای چنین پلاسماهایی، امکان بسیار مفید و کارا را برای تغییر انرژی و شیمی سطوح پلیمری فراهم می‌آورد. وجود انرژی دائمی و اضافی در پلاسما می‌تواند مانع از هرگونه گزینش‌پذیری در فرایندها باشد. براین اساس، در زنجیره پلیمری، شکسته شدن

پلیمرها به‌طور گسترده تقریباً در تمامی وسایلی که هر روز با آن‌ها سروکار داریم، استفاده می‌شوند. اهمیت پلیمرها به‌دلیل کاربردهای آن‌ها در ابعاد گوناگون علم، تکنولوژی و صنعت، از مصارف پایه‌ای تا پلیمرهای زیستی و درمانی بسیار برجسته است [۱]. پلی‌الفین‌ها (پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن) دسته‌ای از گرمانرم‌ها هستند که بیشترین تولید و مصرف را در سراسر جهان دارند. مقرون به‌صرفه بودن، در دسترس بودن آسان، سهولت در پردازش، وزن سبک و قابلیت بازیافت آسان [۲]، پایداری مکانیکی و شیمیایی و تبلور کنترل‌شده بعضی از دلایل محبوبیت گسترده این پلیمرها در جهان هستند که امکان استفاده از آن‌ها در صنایع انرژی، آب، الکترونیک و پزشکی را فراهم می‌کند [۳]. پلی‌الفین‌ها با وجود ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی خوبی که دارند، به‌دلیل پایین بودن انرژی سطحی، اغلب به‌هنگام استفاده در صنایع مشکلاتی را هم دربر دارند. در سال‌های اخیر، حجم قابل‌ملاحظه‌ای از مقالات به اصلاح سطح پلیمرها به‌خصوص پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن با هدف بهبود ویژگی‌ها و مشخصه‌های سطحی آن‌ها، بدون ایجاد تغییر در ساختار زنجیر اصلی آن‌ها، اختصاص یافته است. اصلاح سطح پلیمر با پلاسما یکی از روش‌های نوین اصلاح در جهان به‌شمار می‌آید [۴ و ۵]. از روش‌های دیگر اصلاح می‌توان هاله (Corona) [۷ و ۹]، تابش (Radiation) [۱۰ و ۱۱] و باریکه یونی (Ion beam) [۱۲ و ۱۳ و ۱۴] را نام برد. اصلاح پلاسمایی سطوح پلیمری همچون سطح پلی‌اتیلن [۱۵ و ۱۶ و ۱۷ و ۱۸] در زمینه‌ها و کاربردهای مختلفی، از جمله در کاربری‌های پزشکی [۱۹ و ۲۰ و ۲۱ و ۲۲] از اهمیت بسزایی برخوردار است. اصلاح با پلاسما باعث تشکیل گروه‌های عاملی شیمیایی روی سطح، تغییر در زبری سطح، فرسایش و حاکاکی سطح می‌شود. مطالعات اخیر نشان داده است که پلاسما جرقه لغزان می‌تواند شیمی و زبری سطح را تغییر دهد [۲۳].

اصلاح سطوح پلی‌اتیلن با هدف ارتقای کیفیت شاخصه‌های سطح، اغلب به‌طور مختلفی از جمله پاکسازی، حاکاکی سطح، تغییر عملکرد سطح و رسوب سطحی انجام می‌شود. سطح پلیمرها را با دو روش فیزیکی و شیمیایی اصلاح می‌کنند. در فرایندهای پاکسازی و حاکاکی سطح، هدف حذف مواد نامطلوب و آلاینده‌های سطحی از منظر فیزیکی است. با رسوب سطحی و تشکیل لایه‌ای روی سطح می‌توان ویژگی‌های سطح را از لحاظ فیزیکی و نیز شیمیایی تغییر داد. ایجاد گروه‌های عاملی جدید روی سطح باعث تغییر عملکرد سطح می‌شود که این تغییر به بهبودی رنگ‌پذیری، پایداری و دیگر ویژگی‌های آن می‌انجامد. اصلاح سطح پلیمرها با روش فیزیکی نسبت به روش شیمیایی ترجیح داده می‌شود زیرا در این روش، کنترل پارامترها

هر دو پیوند کربن - هیدروژن و کربن - کربن همزمان اتفاق می افتد [۲۵].



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

در بین انواع روش های تولید پلاسما، پلاسما جرقه لغزان، از جمله پلاسماهای غیر تعادلی و غیر گرمایی در فشار اتمسفر محسوب می شود که اغلب در مهندسی محیط زیست و صنایع شیمیایی استفاده می شود. با توجه به اینکه اتم ها در این روش اصلاح پلاسما نسبت به سایر روش ها دمای بالاتری دارند، در نتیجه واکنش های شیمیایی و ایجاد گروه های عاملی بر روی سطح بهبود می یابد و از سوی دیگر، چگالی الکترون های آزاد در روش جرقه لغزان نسبت به روش های پلاسما دیگر بالاتر است که منجر به اثر گذاری بیشتر بر روی سطح چه به لحاظ حاکاکی و چه به لحاظ ظهور گروه های عاملی جدید می شود. پلاسما جرقه لغزان برای اصلاح سطح فیلم های پلیمری نیز استفاده می شود [۲۷ و ۲۸]. این در حالی است که استفاده از مشعل پلاسما (Plasma Torch)، در قیاس با پلاسما جرقه لغزان، به دلیل کم بودن ناحیه اصلاح، کارایی مناسبی ندارد و همین امر استفاده از اصلاح پلاسما توسط مشعل پلاسما در صنعت را محدود کرده است [۲۹].

در سال ۲۰۰۳ ماریان لیوکی و همکاران [۱۷] با استفاده از پلاسما فرکانس رادیویی هوا و گاز اکسیژن به اصلاح سطح پلی اتیلن سنگین پرداختند و ظهور گروه های عاملی بر پایه اکسیژن بر روی سطح پلی اتیلن را نشان دادند و نتیجه گرفتند که این امر منجر به افزایش چشمگیر در زبری سطح می شود. در سال ۲۰۰۱ پارک و همکاران [۷] با استفاده از روش تخلیه تابشی به اصلاح پلی اتیلن سبک به منظور بهبود رنگدانه پذیری پرداختند که نتایج نشان داد اصلاح پلی اتیلن سبک منجر به افزایش رنگدانه پذیری ترکیب های پلیمری بر پایه پلی اتیلن سبک می شود. پاندياراژ و همکاران [۳۰] در سال ۲۰۱۳ با استفاده از پلاسما جریان مستقیم گاز هوای فشار پایین، به اصلاح سطح فیلم پلی اتیلن برای بهبود ویژگی های چسبندگی آن پرداختند. نتایج نشان داد ترشوندگی و انرژی سطحی فیلم پلی اتیلن با ظهور گروه های قطبی حاوی اکسیژن بر روی سطح افزایش یافت. همچنین بررسی ویژگی های چسبندگی با استفاده از آزمون های استحکام چسبندگی (Adhesion Strength)، پوست کنی T-شکل (T-Peel) و استحکام برشی (Shear Strength) نشان داد که بهبود ویژگی های

ریختاری و شیمیایی سطح منجر به ارتقای چسبندگی شده است. به صورت کلی مروری بر پژوهش های انجام شده بر اصلاح پلاسما پلی اتیلن نشان می دهد که بیشتر تحقیقات بر روی فیلم های پلی اتیلن از نوع پلی اتیلن سبک انجام شده است و تحقیقات کمی بر روی اصلاح سطح پلی اتیلن سنگین انجام شده است. به ویژه پژوهش قابل توجهی بر روی طرف های بادی از نوع پلی اتیلن سنگین، به منظور بررسی کامل ویژگی های چسبندگی این ظروف به برچسب های کاغذی و پلیمری صورت نگرفته است. در قسمت اول این پروژه، به بهینه سازی اصلاح سطح پلی اتیلن سنگین پرداخته شده است تا زمینه انجام مرحله دوم که به بررسی چسبندگی برچسب ها بر روی سطوح بادی از نوع پلی اتیلن سنگین خواهد پرداخت (نتایج آن در آینده انتشار خواهد یافت)، فراهم شود. هر چند که در برخی تحقیقات انجام شده، از روش پلاسما جرقه لغزان مانند سایر روش های مرسوم پلاسما به منظور اصلاح سطح پلیمرها استفاده شده است، اما اصلاح سطح به کمک پلاسما جرقه لغزان و همچنین سایر روش های تولید پلاسما بر روی پلی اتیلن سنگین بادی به منظور افزایش انرژی آزاد سطح آن گزارش نشده است.

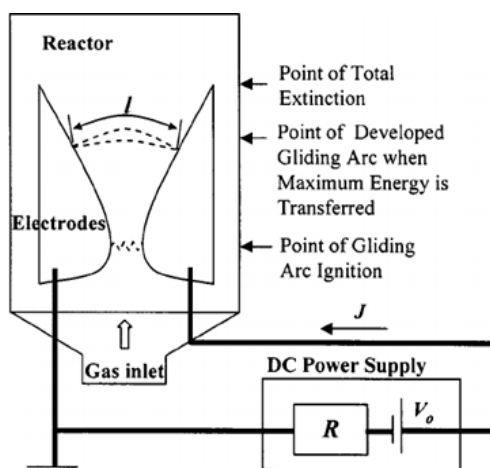
همچنین پردازش سطوح پلیمر در دماهای پایین و در فشار اتمسفر بدون تغییر در ویژگی های مکانیکی ساختار اصلی پلیمر دلیل اصلی استفاده از این فناوری در مقیاس بزرگ است. در اصلاح پلاسما پارامترهایی مانند نوع گاز پلاسما، توان پلاسما، سرعت ورود گاز، فاصله نمونه تا کاوند (Probe) دستگاه، زمان اصلاح و غیره اهمیت بالایی دارند. از این رو، در این تحقیق، اصلاح سطح ورق های پلی اتیلن با استفاده از دستگاه جرقه لغزان در فشار اتمسفر، که اغلب ویژگی های لازم و مهم در اصلاح سطوح پلیمری را دارد، انجام شده است. آزمون های طیفسنجی گسیل نوری، طیفسنجی فوتوالکترونی پرتوی ایکس، زاویه تماس، انرژی سطحی، میکروسکوپی نیروی اتمی و میکروسکوپی الکترونی پویشی به منظور بررسی تغییرات فیزیکی و شیمیایی ایجاد شده روی سطح پلیمر بعد از اصلاح صورت پذیرفته است.

۲ بخش تجربی

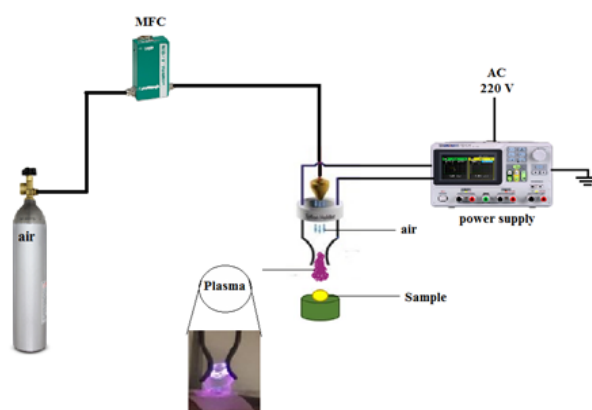
۲-۱ آماده سازی نمونه و اصلاح پلاسما

صفحه پلی اتیلن (گرید BL۳ پتروشیمی جم) به ابعاد ۳۰×۳۰×۱ mm توسط برش لیزری بریده شدند. سپس در حمام فراصوت با دمای ۴۵ °C با استون به مدت ۱۰ دقیقه برای از بین رفتن آلودگی های قطبی و غیرقطبی و همچنین آلودگی های محیطی شست و شو داده شده و سپس در دمای محیط خشک شدند.

نمونه های پلی اتیلن با دستگاه جرقه لغزان (ولتاژ ۱۰ KV - توان ۳۰۰ W و دارای منبع تغذیه ای 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 منحصر به فردی هستند که اطلاعاتی درباره غلظت گونه‌های موجود در پلاسمای را به دست می دهند [۳۱]. طیفسنجی روشی غیراختلالی است و به همین علت تأثیری بر پلاسمای ندارد. با وجود توسعه روش‌های پیشرفته‌تر در دهه‌های اخیر، پژوهشگران همچنان از آزمون طیفسنجی گسیل نوری به دلیل غیرمخرب بودن، مقرون به صرفه 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 (Avaspace ۳۶۴۸-USB۲) (Avantes) با توری پراش با تعداد خطوط ۳۰۰ خط بر میلی متر و شکاف $10 \mu\text{m}$ استفاده شده است. این دستگاه توانایی آشکارسازی بازه طول موجی 1100 nm - 200 را دارد. نمونه‌ها در فاصله 0.1 m از نازل دستگاه مورد پردازش پلاسمایی قرار گرفتند، به همین دلیل آزمون طیفسنجی گسیل نوری نیز در همین فاصله از پلاسمای جرقه لغزان انجام گرفت.

50 Hz) 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 به صورت نشان داده شده در شکل ۱ در مدار قرار می گیرند. یکی از آن‌ها به قطب مثبت منبع تغذیه و دیگری به قطب منفی آن متصل می شود. شکل ۲ طرحواره کلی سامانه جرقه لغزان را نشان می دهد. اصلاح نمونه‌های پلی اتیلن در بازه‌های زمانی مختلف ۱۰ الی ۷۰ ثانیه، با گام‌های ۱۰ ثانیه‌ای، انجام شد. در این تحقیق فاصله کائود دستگاه جرقه لغزان در تمام مراحل آزمایش ثابت و برابر 10 mm بوده است.

۲-۲ آزمون‌ها

۲-۲-۱ طیفسنجی گسیل نوری (OES)

یکی از روش‌های تعیین نوع و غلظت عناصر در پلاسمای طیفسنجی گسیل نوری است. طیفسنجی گسیل نوری می تواند تابش‌های ناشی از برخوردهای منجر به برانگیخته شدن اتم‌ها را شناسایی کند. این تابش‌ها فوتون‌های مشخصی از گونه‌های موجود در پلاسمای

۲-۲-۲ طیفسنجی فوتوالکترونی پرتوی ایکس (XPS)

طیفسنجی فوتوالکترون پرتوی ایکس، آزمونی 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 غیرمخرب است و آسیبی به نمونه وارد نمی‌کند به همین دلیل برای آزمون مواد مختلف از مواد زیستی تا متالورژیکی قابل استفاده است. از این روش برای مطالعه پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی و طیف وسیعی از مواد مانند فلزات، اکسیدها، نیمه‌رساناها، شیشه‌ها، سرامیک‌ها، پلیمرها، کامپوزیت‌ها و همچنین در صنایعی مانند هوافضا، الکترونیک، ارتباطات و حمل‌ونقل و غیره استفاده می‌شود [۳۲]. از آنجا که پلاسمای لایه‌های بالایی سطح را اصلاح می‌کند، استفاده از روش‌های خاص برای به‌دست آوردن اطلاعات دقیق در مورد شیمی سطح امری ضروری است. از آنجا که عمق تجزیه و تحلیل آزمون XPS، nm ۱۰-۵ است، این روش نسبت به سایر روش‌ها برای شناسایی تغییرات در ترکیب شیمیایی سطح مناسب‌تر است.

در این مقاله، از آزمون XPS، به منظور شناسایی و تحلیل گروه‌های عاملی ایجاد شده روی سطح نمونه پلی اتیلن بعد از اصلاح پلاسمایی استفاده شده است. دستگاه مورد استفاده XPS K-alpha Thermo Fisher instrument با تفکیک $3 \mu\text{m}$ و خلأ بسیار بالای ۱۰ torr- برای انجام تجزیه و تحلیل با منبع تک‌فام Al K α (eV 1486/6) که در محدوده انرژی ۲۰۰-۱۵ keV و ۲۰ mA کار می‌کند، بوده است. به منظور قرار گرفتن صحیح نمونه در محفظه خلأ، نمونه‌ها در ابعاد 20×20 سانتی‌متر بریده شدند. ناحیه مورد بررسی روی نمونه در حالت پیمایش (Survey) در ابعاد $700 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ بوده است. طیف‌های به‌دست‌آمده در این حالت با وضوح پایین و در تمام گستره انرژی موجود بوده‌اند. همه طیف‌ها با توجه به قله C1s، که در مقداری برابر با $284/2 \text{ eV}$ (مربوط به پیوند کربن-کربن) متمرکز شده بود، کالیبره شدند.

۲-۲-۳ زاویه تماس و انرژی آزاد سطح (Surface Free Energy)

دو فاکتور انرژی سطحی و میل مایع برای جذب شدن به بستر جامد، رویکردهای آسان و مؤثری در به‌دست‌آوردن ویژگی‌های سطح است. ترکندگی و آبدوست بودن تأثیرات قابل توجهی 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

ترکندگی تأثیر می‌گذارد. از مقدار کشش سطحی یک ماده می‌توان به‌منظور تعیین خاصیت ترشوندگی بستر جامد توسط بعضی مایعات خاص استفاده کرد. از طریق اندازه‌گیری زاویه تماس بین سطح جامد و قطره مایع روی سطح، می‌توان انرژی آزاد سطح ماده جامد را محاسبه کرد. مقدار زاویه تماس کمتر نشان‌دهنده ماهیت آبدوستی سطح است.

تعیین انرژی آزاد سطح به‌عنوان یکی از دقیق‌ترین و دردسترس‌ترین روش‌ها برای توصیف ویژگی‌های سطحی جامدات و همچنین تعیین انرژی برهم‌کنشی بین مایع و جامد، مورد استفاده قرار می‌گیرد. مؤلفه‌های انرژی آزاد سطحی جامدات، کلید فهم سازوکار پدیده‌های سطحی است. اصطلاح انرژی آزاد سطح را می‌توان انرژی اضافی سطح توصیف کرد. انرژی سطحی از واکنش‌های بین مولکولی مانند نیروی‌های وان‌دروالس، نیروی‌های هیدروژنی، برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی، نیروی‌های پراکنشی لاندن، نیروی دبابی و نیروی جهت‌گیری کیسوم (Keesom) حاصل می‌شود. انرژی سطحی را می‌توان به‌عنوان کشش سطحی ماده جامد دانست که از اندازه‌گیری زاویه تماس قطرات مایع چکانده شده بر روی سطح جامد به دست می‌آید. با دانستن انرژی آزاد سطح جامد می‌توان رفتار هر مایعی را روی آن سطح پیش‌بینی کرد. زمانی که انرژی سطحی جامد زیاد است، معمولاً به آسانی توسط هر مایعی خیس می‌شود [۳۳]. اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب به‌تنهایی نشان‌دهنده ترشوندگی ماده جامد است. با این حال، انرژی آزاد سطح، اندازه‌گیری کمی نیروهای بین‌مولکولی سطح است که مستقل از نوع مایع استفاده شده است. بنابراین علاوه بر آب به عنوان مایعی با مولکول‌های قطبی، باید از مایع پخش‌کننده غیرقطبی نیز استفاده کرد.

در این تحقیق، به‌منظور اندازه‌گیری انرژی آزاد سطح، از روش قطره چسبان به کمک دستگاه instrumentation digi-dropGBX- استفاده شده است. در ابتدا، قطراتی به حجم $2 \mu\text{Lit}$ و دمای 45°C ، توسط سرنگ مخصوص همیلتون از دو مایع آب یون‌زدوده (H_2O) و دی‌یدومتان (CH_2I_2) - از هر کدام سه قطره - بر روی سطح نمونه‌ها چکانده شده و از زاویه تماس تصویر گرفته شده است. سپس با استفاده از نرم‌افزار Image J، مقدار میانگین زاویه قطرات با سطح اندازه‌گیری شده است. در نهایت با استفاده از زوایای اندازه‌گیری شده و با استفاده از روش Owens-Wendt-Rabel-Kaelble [۳۴]، انرژی آزاد سطح نمونه‌ها 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

سطوح را با بزرگنمایی ۱۰ تا ۵۰۰۰۰ برابر با قدرت تفکیکی کمتر از ۱-۲۰ nm دارد. میکروسکوپ الکترونی پویشی، از مناسبترین 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 پرتوی الکترون با ماده است. نمونه‌های پلی اتیلن بعد از ثابت شدن با چسب کربن دوطرفه رسانا بر روی پایک‌های استاندارد تعبیه شده، با دستگاه کندوپاش مغناطیسی رومیزی (magnetron desk sputter coater) مدل ۳۰۰-DST۱ با روکشی از طلا به ضخامت ۱۰ nm پوشش داده شدند. سپس این نمونه‌ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی هیتاچی مدل Hitachi SU۳۵۰۰ در بزرگنمایی‌های مدنظر، مورد تصویربرداری قرار گرفتند.

۳ نتایج و بحث

۳-۱-۳ آزمون طیف‌سنجی گسیل نوری

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

از آن رو که گاز کاری پلاسما 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 می‌شود. پلاسما با دمای بالای الکترون، سبب انتشار N_p و اتم‌های N و O می‌شود که در شکل ۲ نیز قابل مشاهده است. O_p و N_p در دمای بالا می‌توانند رادیکال NO را گسیل کنند. دلیل احتمالی دیگر وجود رادیکال‌های NO می‌تواند برخورد الکترون‌ها باشد. حضور این گونه‌ها در پلاسما نشان دهنده سطح بالایی از حضور الکترون‌های غیرتعادلی و همچنین حضور

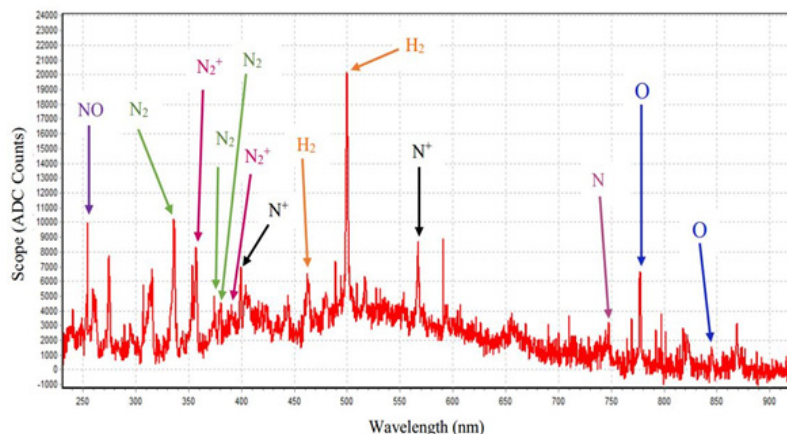
با آب ندارند و در مقایسه با مواد آبدوست پاسخی معکوس به برهم‌کنش با آب می‌دهند [۳۵].

۲-۲-۴ میکروسکوپ نیروی اتمی (Atomic Force Microscopy (AFM))

همان‌طور که بیان شد، برهم‌کنش پلاسما با سطح علاوه بر عامل دار کردن آن به واسطه واکنش شیمیایی، می‌تواند از طریق برهم‌کنش فیزیکی گونه‌های فعال پلاسما با اتم‌های سطح نمونه، منجر به حکاکی سطح، فرسایش سطح و زبر شدن سطح شود. به دلیل این واکنش‌ها، در زنجیره پلیمری شکاف زنجیره‌ای اتفاق می‌افتد و تخریب و اکسایش زنجیره‌های پلیمری در بالاترین لایه سطح رخ می‌دهد و ریختار سطح تغییر می‌یابد [۳۶]. میکروسکوپ نیروی اتمی ابزاری رایج جهت بررسی مورفولوژی سطح، جهت‌گیری الگوی غالب و مطالعه نگاهت زبری سطح، در کنار میکروسکوپ نوری و الکترونی است که به تفکیک پذیری و وضوح بیشتر در مقیاس نانو و بالاتر می‌پردازد. در این اثر، زبری سطح پلی اتیلن اولیه و اصلاح شده با حالت تماس میکروسکوپ نیروی اتمی مورد بررسی قرار گرفت. آزمون AFM در سه ناحیه مختلف از سطح اصلاح نشده و اصلاح شده با میکروسکوپ نیروی اتمی Nanosurf Easyscan ۲ با فرکانس تشدید ۱۸۰ kHz در هوای محیط با سرعت اسکن ۲ Hz و نیروی بارگیری ۲۰ nN با دقت ۰/۰۵ nm در محور Z و دقت ۰/۱ nm در محور XY انجام شده است. پارامترهای زبری برای نگاهت سطح در جهت عمودی و افقی، توسط نرم افزار Nanosurf Easyscan ۲ 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 قرار گرفته است.

۲-۲-۵ میکروسکوپ الکترونی پویشی (Scanning Electron Microscopy (SEM))

میکروسکوپ الکترونی پویشی قابلیت عکس‌برداری از



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

جدول ۱ گونه‌ها و طول موج‌های آن‌ها در طیف OES گرفته شده از پلاسما جرقه لغزان
Table 1 Species and their wavelengths in the OES spectrum 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]
N ₂	336.32 & 374.31 & 380.23	[38]
H ₂	500.3 & 462.79	[40]
O	777.27 & 844.9	[36]
N	747.77	[36]

ایجاد اتصالات عرضی، حکاکی- سطح و غیره می‌شود. به طور کلی پلاسما با از بین بردن گونه‌هایی با وزن مولکولی کم یا با فرایند اتصال عرضی (Crosslinking Process) گونه‌ها با وزن مولکولی کم را به گونه‌هایی با وزن مولکولی زیاد تبدیل می‌کند. این حذف کردن باعث بریدگی در زنجیره پلیمری و از بین رفتن لایه‌های ضعیف مرزی می‌شود [۱۹]. از طرفی گروه‌های عاملی اکسیژن دار و نیتروژن دار می‌توانند قطبیت سطح را زیاد کرده و ترشوندگی سطح را بهبود بخشند.

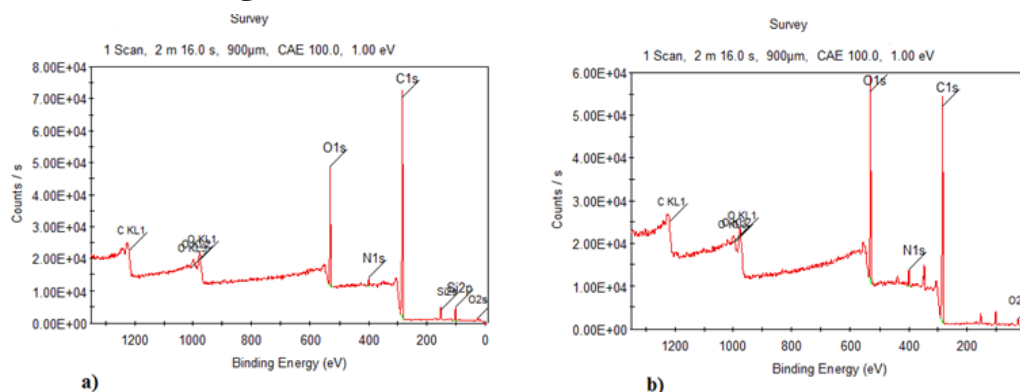
۲-۳ آزمون طیف‌سنجی فوتوالکترونی پرتوی ایکس

نسبت ترکیبات اتمی روی سطح نمونه کنترل و اصلاح شده 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 ۴۰ s، مشاهده می‌شود که اصلاح پلاسمایی باعث افزایش درصد اتمی O و N و کاهش غلظت نسبی

الکترون‌های پرانرژی است که آغازکننده 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. O_p گازی الکترون‌گاتیو است، در نتیجه افزایش دما باعث افزایش مقدار O_p می‌شود و در نتیجه مقدار الکترون‌ها به دلیل تشکیل یون‌های منفی O⁻ و O²⁻ کاهش می‌یابد. فرایندهای برانگیختگی و دفع، مانند برخورد الکترون‌های برانگیخته که از حالت پایه به اولین حالت برانگیخته خود (کم‌ثبات) می‌روند، می‌توانند وجود N_p‌های 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 می‌شوند. برخورد این گونه‌های فعال با سطح پلی اتیلن باعث بریده شدن زنجیر کربنی پلی اتیلن، شاخه‌ای شدن آن،



شکل ۵ طیف پیمایش با Energy Element=۱۳۶۱ در طیف‌سنجی (XPS. a نمونه کنترل. b) نمونه اصلاح شده در ۴۰ s
Figure 5 Survey spectrum with Energy Element = 1361 in XPS spectroscopy of the control sample (a) and (b) modified sample

کربن شده است. این امر می تواند ناشی از ویژگی های ذاتی پلاسمای جرقه لغزان روی سطح باشد. با کمک طیف پیمایش (Survey) آزمون طیفسنجی فوتوالکترونی پرتوی ایکس، نسبت ترکیبات اتمی روی سطح نمونه پلی اتیلن مشخص شده و گونه های تشخیص داده شده

کربن شده است. این امر می تواند ناشی از ویژگی های ذاتی پلاسمای جرقه لغزان روی سطح باشد. با کمک طیف پیمایش (Survey) آزمون طیفسنجی فوتوالکترونی پرتوی ایکس، نسبت ترکیبات اتمی روی سطح نمونه پلی اتیلن مشخص شده و گونه های تشخیص داده شده

جدول ۲ مقادیر عددی قله ها و درصد اتم های موجود در نمونه های کنترل و اصلاح شده در طیف XPS
Table 2 Numerical peaks values and percentage of atoms in control and modified samples in XPS spectrum

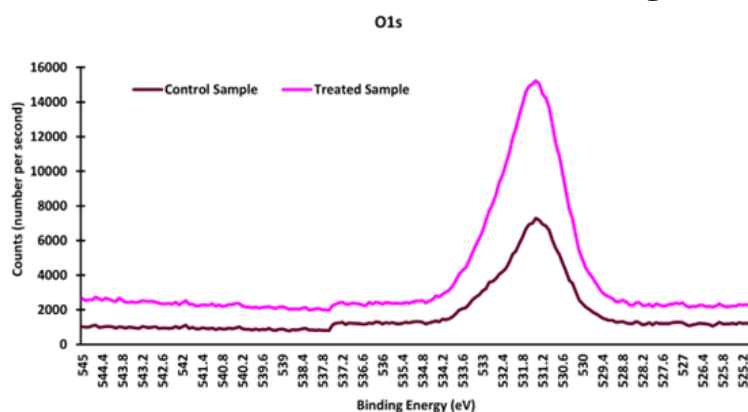
Atom	C1		N1		O1	
	Treated	Control	Treated	Control	Treated	Control
Peak	285	285	399.6	399.6	531.5	531.5
Atomic Percent	69.15	74.29	3.48	2.35	27.36	18.67
FWHM (eV)	2.98	2.91	2.79	3.07	3.3	3.28

مقدار نسبت غلظت اتمی N/C از ۰/۰۳ در نمونه کنترل به ۰/۰۵ در نمونه آمایش شده با پلاسمای افزایش یافته است. در نتیجه، روش اصلاح سطح با پلاسمای جرقه لغزان، موجب افزایش حدود ۶۰ درصدی دو نسبت غلظت اتمی مذکور شده است.

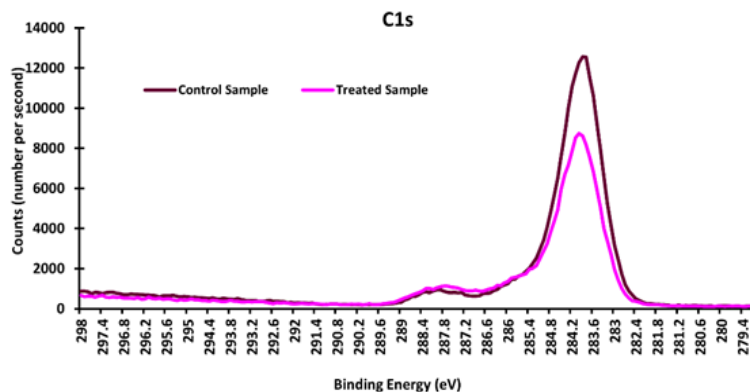
افزایش در غلظت عناصر قطبی می تواند نتایج زاویه تماس و انرژی آزاد سطحی را به خوبی توجیه کند. در طیفسنجی فوتوالکترونی پرتوی ایکس با وضوح بالا، از قله های C1s و N1s و O1s، به منظور دستیابی به اطلاعات بسیار دقیق درباره ترکیبات شیمیایی سطح پلی اتیلن، قبل و بعد از اصلاح پلاسمایی طیف گسترده (Wide) گرفته شده است. در شکل های (۵)، (۶) و (۷) طیف گسترده حاصل از سطح نمونه کنترل و اصلاح شده قابل مشاهده است.

قله های C1s نمونه کنترل به دو قله مجزا تفکیک می شوند. قله ۲۸۵ eV مربوط به انرژی پیوند C-C و قله دیگر در ۲۸۷/۵ eV است که مربوط به انرژی پیوند C=O/O-C-C است [۴۲]. این نتایج با نتایج مقالات و مطالعات قبلی همخوانی دارند [۱۹]. همان گونه که در شکل ۵ به خوبی مشهود است،

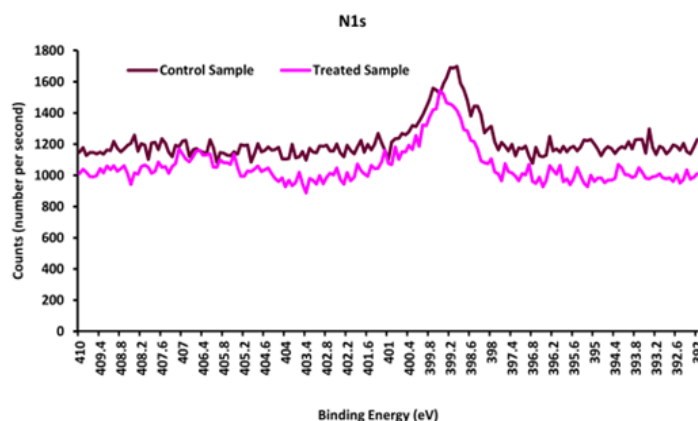
روی سطح پلی اتیلن در جدول ۲ آورده شده است. همزمانی دو فرایند فرسایش و عامل دار شدن سطح به کمک پلاسمای، بعضی از ترکیبات عنصری اولیه را از سطح پاک کرده و آن ها را با محصولات اکسایش و گروه های عامل دار، جایگزین می کند. منبع احتمالی وجود N روی سطح نمونه را می توان آلودگی سطح یا تشکیل ترکیب های جدید در مراحل واکنش دانست. گاز کاری پلاسمای جرقه لغزان، هوا است به همین دلیل انتظار می رود نسبت N بیشتر از O باشد، همان طوری که در نتایج حاصل از آزمون طیفسنجی گسیل نوری شدت قله های مربوط به گونه های نیتروژن دار بلندتر بودند. با این حال، نتایج به دست آمده نشان می دهد که افزایش غلظت اتم های O و N 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 می توان واکنش پذیری بالای گونه های فعال اکسیژن، انرژی تفکیک بالای مولکول های N_۲ و چگالی کمتر اتم های N نسبت به اتم های O در نظر گرفت. داده های جدول ۲ برای مقایسه کافی نیستند، بنابراین بهتر است نسبت اتمی بهنجار شود تا بتوان



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



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

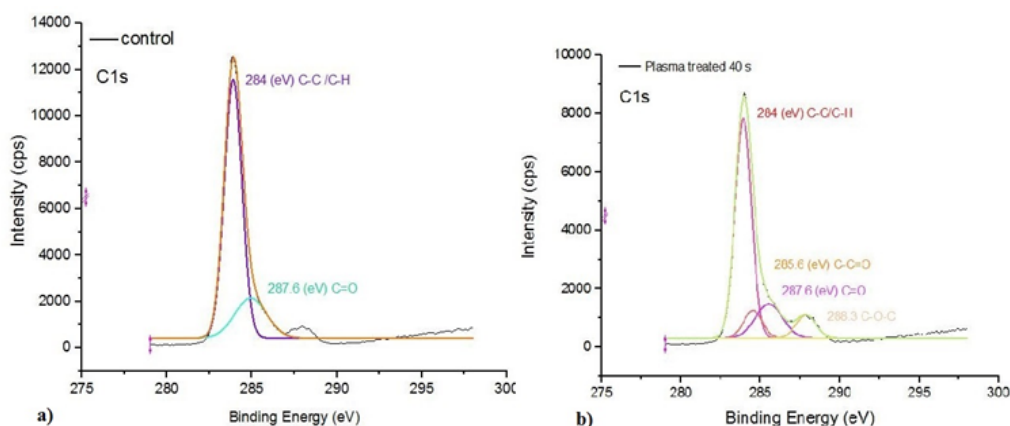


شکل ۷ طیف N1s برای نمونه کنترل و اصلاح شده با Energy Element=201 در طیفسنجی XPS
Figure 7 N1s spectrum for control and modified samples with Energy Element = 191 in XPS spectroscopy

شیمیایی روی سطح پلی اتیلن می شوند، در نتیجه بالاترین زنجیره کربنی روی سطح پلی اتیلن تخریب می شود و گروه های عامل دار و اکسیژن دار روی سطح جایگزین می شوند. از آنجا که آزمون طیفسنجی فوتوالکترون های پرتوی ایکس، عمق نفوذی بین ۵-۱۰ nm دارد، کاهش شدت قله کربن را که متناظر با کاهش غلظت اتم کربن بر روی سطح نمونه است، نشان می دهد. با نگاهی دقیق تر به داده های ارائه شده در این بخش می توان دریافت که پلاسمای جرقه لغزان در شکستن پیوندهای C-C و H-abstraction از زنجیره های C-H موفق بوده و منجر به ایجاد اتصالات عرضی و اکسایش در سطح شده است. رشد قابل توجه در غلظت گروه های 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 پلی اتیلن است [۱۹]. برای به دست 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 می تواند تشکیل گروه های عاملی اکسیژن دار در سطح را تأیید کند. نتیجه آزمون طیفسنجی گسیل نوری به وضوح وجود اتم های اکسیژن، هیدروژن و همچنین مولکول های اکسیژن، نیتروژن و غیره را در پلاسمای جرقه لغزان نشان می دهد. نتایج آزمون طیفسنجی گسیل نوری را می توان اثباتی برای تشکیل گروه های عاملی اکسیژن دار در سطح نمونه در نظر گرفت. تشکیل گروه های عاملی باعث واکنش پذیری بیشتر سطح ماده و همچنین بهبود برخی از دیگر ویژگی های آن می شود.

همان گونه که در شکل ۶ مشخص است، بعد از اصلاح پلاسمایی، غلظت اتم کربن در نمونه اصلاح شده نسبت به نمونه کنترل کم شده است. همان طور که قبلاً اشاره شد، برجسته ترین تأثیر پلاسما روی سطح پلی اتیلن، ایجاد گروه های عاملی است. گروه های اکسیژن دار گاهی اوقات موجب تخریب پیوندهای



شکل ۸ طیف XPS با وضوح بالا: طیف C 1s (a) برای نمونه کنترل. (b) اصلاح شده در ۴۰ s. Figure 8 High-resolution XPS spectra: C 1s spectrum for control and modified samples

و اصلاح شده در زمان های مختلف اصلاح توسط پلاسما در جدول (۳) نشان داده شده است.

با توجه به داده های جدول ۳، با افزایش زمان اصلاح تا ۴۰ s، زاویه تماس قطره آب افزایش پیدا کرده و انرژی سطحی در ۴۰ s به بیشترین مقدار خود رسیده است. کم شدن زاویه تماس قطره آب یعنی پخش شدگی بیشتر قطره روی سطح نشان دهنده آبدوستی و افزایش در ترشوندگی سطح است (شکل ۹). تا زمان اصلاح ۴۰ s زاویه تماس قطره آب کم شده یعنی انرژی سطحی زیاد شده و سطح آبدوست شده ولی در زمان های ۶۰ و ۵۰ s، زاویه تماس افزایش و انرژی سطحی کاهش پیدا کرده است.

آبدوستی و آبگریزی نتیجه ای از قطبیت سطح و تغییر در زبری سطح است که اطلاعات مفیدی درباره میزان پیشرفت و اثربخشی روش اصلاح را به دست می دهد. در مواردی که سطح مورد نظر زبر و ناهمگن و اندازه آن نیز بزرگ تر از اندازه مولکولی باشد، به منظور محاسبه انرژی آزاد سطح از روی زاویه تماس،

زمان ۴۰ s، طیف XPS با وضوح بالا از قله C 1s در شکل ۸ آورده شده است.

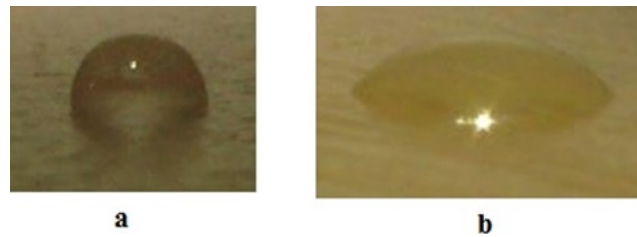
قله های C 1s بر اساس عملگرهای گاوسی و لورنتزی (Gaussian & Lorentzian Operators) تجزیه شده و به صورت منحنی نمایش داده شده اند. قله های C 1s نمونه اصلاح نشده دارای دو قله مجزا، یکی در ۲۸۴/۰ eV بیانگر پیوند C-C/C-H و دیگری در ۲۸۷/۶ eV که نشان دهنده پیوند C=O هستند. قله های C 1s نمونه اصلاح شده با پلاسما در ۴۰ s به چهار مؤلفه جداگانه (قله) تجزیه شدند. دو قله از این چهار قله همانند قله های نمونه کنترل در (۲۸۴/۰ eV و ۲۸۷/۶ eV) قرار داشتند و دو قله دیگر، یکی در ۲۸۵/۶ eV که نشان دهنده پیوند C-C=O و دیگری در ۲۸۸/۳ eV که بیانگر پیوند C-O-C بودند، قرار داشتند. حضور پیوندهای C-C=O بر روی سطح را می توان با اکسایش سطح توسط پلاسما توجیه کرد.

۳-۳ زاویه تماس و انرژی سطحی

مقادیر زاویه تماس و انرژی سطحی نمونه های کنترل

جدول ۳ زاویه تماس و انرژی سطحی در زمان های مختلف
Table 3 Contact angle and surface energy at different times

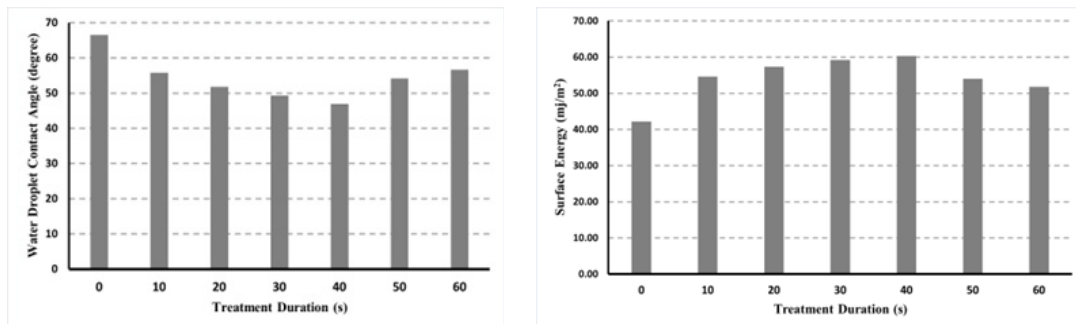
Time (s)	Water contact angle (°C)	Diiodomethane contact angle (°C)	Surface free energy (mN/m)
0	66.53	58.69	42.20
10	55.83	39.21	54.65
20	51.83	37.60	57.39
30	49.29	36.24	59.21
40 (Average)	46.96	37.10	60.32
50	54.15	44.57	54.01
60	56.66	47.26	51.77



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

اصلاح پلاسمایی جرقه لغزان، تا زمان ۴۰ ثانیه در هر دو بخش پراکندگی و قطبی انرژی سطحی، روندی افزایشی ایجاد کرده است و منجر به ایجاد زمان بهینه ۴۰ ثانیه برای اصلاح پلاسمایی سطح 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

از معادله ونزل (Wenzel) استفاده می شود. با ترشدن سطح زبر، بنا بر نظریه ونزل، انرژی بیشتری از سامانه کاهش می یابد، لذا سطح زبر با سرعت بیشتری، تر 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 می زند و ترشوندگی سطح زبر در این حالت بسیار سخت است [۳۰]. (شکل ۹a)



شکل ۱۰ نمودار (a) زاویه تماس قطرات آب و (b) انرژی آزاد سطح بر حسب زمان با توجه به میانگین داده ها در ۴۰ s
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

هیدروپراکسیدها در سطح پلی اتیلن شده و منجر به افزایش کمی در انرژی سطحی می شود. در مرحله بعد، با تخریب این هیدروپراکسیدها، رادیکال های هیدروکسی و آلکیل تشکیل می شوند و در نهایت با جداسازی هیدروژن از روی زنجیره های پلیمری، زمینه ساز ایجاد گروه های عاملی بر روی سطح و در نتیجه افزایش بیشتر انرژی آزاد سطح می شوند [۵ و ۱۹].

۳-۴ میکروسکوپ نیروی اتمی

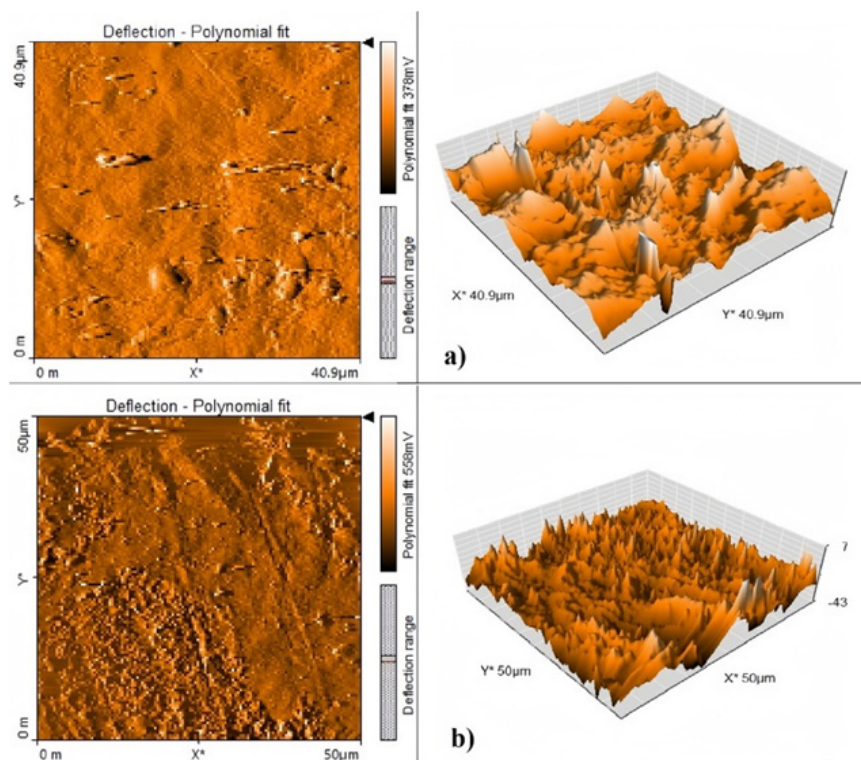
نتایج زبری و توپوگرافی سطح نمونه حاصل از آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی، در حالت تماسی، در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

تصویربرداری ها در ابعاد $50 \times 50 \mu\text{m}$ و در هر تصویر 256×256 خط و در هر خط 256 نقطه پایش شده است. این تصویربرداری ها، ۳۰ دقیقه پس از پردازش پلاسمایی نمونه اصلاح شده در زمان بهینه ۴۰ s انجام گرفته است. به منظور دستیابی به میانگین تغییرات ایجاد شده در زبری سطح، در هر دو نمونه کنترل و اصلاح شده، تصویربرداری از سه نقطه سطح (سمت راست، سمت چپ و وسط نمونه) صورت پذیرفته است. مقدار

آب گریزی سطح نمونه کنترل و شکل (b۹) آب دوستی سطح نمونه اصلاح شده را نشان می دهد.

انرژی سطحی کمی است که بر ویژگی های سطح و همچنین بر برهم کنش های سطحی مانند جذب، ترشوندگی و چسبندگی و چاپ پذیری اثر می گذارد. تأثیرات مشابهی نیز در انرژی سطحی ترکیبات قطبی پلی اتیلن مشاهده شده است [۲۷]. محاسبه و بررسی جزء پراکنشی (Dispersion) (مربوط به زاویه تماس قطرات دی پدومتان) و همچنین جزء قطبی (مربوط به زاویه تماس قطرات آب) از انرژی آزاد سطح که نتایج آن در جدول ۳ و نمودارهای شکل ۱۰ قابل مشاهده است، نشان می دهد که نه تنها زاویه تماس جزء قطبی، بلکه زاویه تماس جزء غیرقطبی هم کاهش یافته و در نتیجه هر دو در افزایش انرژی آزاد سطح نمونه ها سهیم و مؤثر بوده اند.

با توجه به شکل ۱۰، انرژی سطحی نمونه با افزایش زمان اصلاح تا ۴۰ s، روند صعودی داشته است. بعد از ۴۰ s این روند کاهش یافته است و انرژی سطحی در ۶۰ و ۵۰ s نسبت به بهترین زمان اصلاح یعنی ۴۰ s کاهش پیدا کرده است. این روند نشان می دهد



شکل ۱۱ (a) تصویر نمونه کنترل با میکروسکوپ نیروی اتمی و (b) تصویر نمونه اصلاح شده با میکروسکوپ نیروی اتمی
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 چاپ پذیری 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].

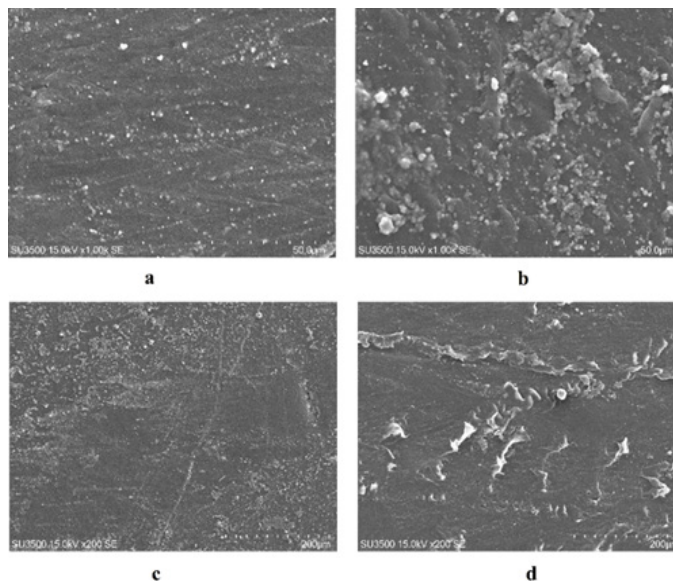
۳-۵ میکروسکوپی الکترونی پویشی

تصویربرداری از دو نمونه کنترل و اصلاح شده، با بزرگنمایی های $50 \mu\text{m}$ و $200 \mu\text{m}$ ، 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 موج دار و نامنظم مشاهده می شود که احتمالاً می توانند به دلیل ایجاد اتصالات عرضی و فرایند حکاکی باشند. سطح نمونه کنترل 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 برقراری پیوند بهتر با مواد دیگر را فراهم می سازد. هرچه خلل و فرج های موجود در سطح بیشتر و یکنواخت تر باشند، امکان برقراری پیوند نیز بیشتر می شود.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی نمونه های اصلاح شده به طور کامل با تصاویر عارضه نگاری (Topography) حاصل از میکروسکوپی نیروی اتمی نمونه های اصلاح شده و مقادیر پارامتر زبری در توافقی هستند. نگاه دقیق تر به تصاویر، وجود ساختارهای ناقص مانند ساختارهای متخلخل، ترک ها و رگه هایی

میانگین زبری سطح (Sa) از $47/18$ نانومتر در نمونه ی کنترل به $59/87$ 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 گونه هایی از بی نظمی و الگوهای غیر یکنواخت وجود دارد. در نمونه اصلاح شده در 540 بی نظمی های روی سطح به شکل قله هایی مخروطی شکل و شبه کروی درآمده اند. تغییرات در مقدار میانگین زبری سطح با میزان اتصال عرضی رابطه ای غیر خطی دارد، به این ترتیب که اگر میزان اتصال عرضی کم باشد، توده های مولکولی پلیمری کمتری تشکیل می شوند و در نتیجه زبری سطح کمتر خواهد بود. در مقابل، اگر میزان اتصال عرضی افزایش یابد، میزان بازچینی زنجیره های پلیمری به شکل نامنظم بیشتر می شود و زبری افزایش می یابد، اما اگر افزایش در میزان اتصال عرضی بیش از حد باشد، تحرک پذیری زنجیره ها کاهش پیدا می کند و تشکیل توده های نامنظم کمتر خواهد شد و در پی آن زبری سطح کمتر می شود. معمولاً در فرایندهای اصلاح پلاسمایی در فشار اتمسفر، تغییرات ایجاد شده در ریختار سطح به فرایند حکاکی ربط داده می شود. با توجه به آنکه نمونه های اصلاح نشده دارای چیدمان چندلایه ای از زنجیره های پلیمری هستند، می توان گفت افزایش زبری سطح به طور کلی نتیجه بمباران سطح توسط ذرات پرنرژی پلاسما است و همان طور که پیش تر اشاره شد،



شکل ۱۲ تصاویر میکروسکوپی الکترونی پوششی با بزرگنمایی $50 \mu\text{m}$: (a) تصویر سطح نمونه کنترل و (b) تصویر سطح نمونه اصلاح شده. تصاویر میکروسکوپی الکترونی پوششی با بزرگنمایی $200 \mu\text{m}$: (c) تصویر سطح نمونه کنترل و (d) تصویر سطح نمونه اصلاح شده
Figure 12 Scanning electron microscopy with magnification of $50 \mu\text{m}$: (a) Imaging of the control sample surface and (b) Imaging of the modified sample surface. Scanning electron microscopy with magnification of $200 \mu\text{m}$: (c) Imaging of the control sample surface. (d) Imaging of the modified sample surface

در مقیاس زیرمیکرونی و نانومتری را که در تمام سطح توزیع شده‌اند، آشکار می‌سازد. با توجه به اندازه‌گیری مقدار زبری در آزمون میکروسکوپی نیروی اتمی که نشان‌دهنده افزایش زبری سطح پس از اصلاح پلاسمایی است، این امر در تصاویر حاصل از آزمون میکروسکوپی الکترونی پوششی نیز به وضوح مشهود است. بنابراین با قطعیت بیشتری می‌توان نتیجه گرفت که سطوح نرم پلی اتیلن اصلاح‌نشده، در اثر حک‌شدن، بازآرایی ساختارهای سطح و همچنین ایجاد اتصالات عرضی توسط سازوکار پلاسما جرقه لغزان، به سمت زبری تغییر یافته است.

۴ نتیجه‌گیری

هدف اصلی این پژوهش، امکان‌سنجی اصلاح سطح پلی اتیلن به‌منظور بهبود ویژگی‌های سطحی آن، با هدف افزایش انرژی سطحی، ایجاد گروه‌های عاملی جدید و افزایش زبری سطح به‌وسیله پلاسما بوده است. در این تحقیق، سطح پلی اتیلن با دستگاه جرقه لغزان در زمان‌های مختلف اصلاح شد. در ابتدا امکان‌سنجی اصلاح سطح با اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب و محاسبه انرژی سطحی بررسی شد. با توجه به داده‌های به‌دست‌آمده و محاسبه انرژی سطحی، مشخص شد که مدت زمان بهینه اصلاح برابر با 40 s است. این زمان بهینه، تکرارپذیر بوده و به وسیله آزمون‌های متعدد مورد تأیید قرار گرفت. پس از اطمینان از زمان 40 s به‌عنوان بهترین زمان اصلاح، آزمون‌های دیگر به‌منظور بررسی تغییرات فیزیکی و شیمیایی ایجادشده در سطح انجام شد. زاویه تماس قطره آب قبل از اصلاح $66/53^\circ$ درجه بود که پس از اصلاح پلاسمایی در 40 s به $46/96^\circ$ درجه رسید. این کاهش در اندازه زاویه تماس قطره آب نشان از آبدوست شدن سطح دارد. با افزایش زمان اصلاح تا 40 s ، ترشوندگی سطح، بهتر و انرژی سطحی آن نیز، بیشتر شد. انرژی سطح پلی اتیلن بعد از 40 s اصلاح پلاسمایی، از $42/20 \text{ mJ.m}^{-2}$

نکته مهمی که در تصاویر میکروسکوپی الکترونی پوششی قابل‌مشاهده 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 ناحیه‌های بلورین و آریخت (Amorphous) و رخداد فرایند اتصال عرضی در بعضی از قسمت‌های سطح، مانع از حکاکی یکنواخت سطح می‌شوند. دلیل محتمل دیگر که وجود این الگوهای نامنظم روی سطح را توجیه می‌کند، سازوکار عملکرد پلاسمای جرقه لغزان است. در پلاسما جرقه لغزان، جرقه‌های کوچک (Micro-discharges) از طریق جریان هوا از الکترودها خارج می‌شوند. زمانی که این جرقه‌ها با سطح نمونه برخورد می‌کنند، اثری مانند حرکات شلاق روی سطح دارند. یعنی حرکاتی تند و سریع و شدید که این حرکات باعث فرورفتگی در سطح می‌شوند. حضور این جرقه‌ها در قسمت‌های

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

قدردانی

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

منابع مالی

* این تحقیق هیچگونه کمک مالی از مراکز تأمین مالی در بخش های عمومی، تجاری یا غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

به $32/60 \text{ mJ.m}^{-2}$ افزایش یافت. مقایسه این نتایج با روش های اصلاح پلاسمایی دیگر نشان می دهد که انرژی سطحی سطح پلی اتیلن سنگین، در مدت زمان کمتری نسبت به سایر روش ها، افزایش یافته است و به مقادیر مطلوب در ناحیه آب دوستی رسیده است. وجود عناصری مانند کربن، هیدروژن، نیتروژن، هیدروکسیل و اکسیژن در پلاسمای در طیف به دست آمده از نتیجه آزمون طیفسنجی گسیل نوری، نشان داده شد. نتایج آزمون طیفسنجی الکترونی پرتوی ایکس، تشکیل گروه های عاملی اکسیژن دار و نیتروژن دار را به وضوح نشان داد. تشکیل گروه های عاملی اکسیژن دار و نیتروژن دار، با توجه به گاز مورد استفاده در دستگاه جرقه لغزان، قابل انتظار است. نتایج طیفسنجی فوتوالکترون پرتوی ایکس (XPS) نشان می دهد که برجسته ترین تأثیر پلاسمای روی سطح پلی اتیلن، ایجاد همین گروه های عاملی است. از دیگر تغییراتی که در این اصلاح ایجاد شد، تغییر در زبری و ریختار سطح بود. آزمون های میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) و

مراجع

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., Mohamadian 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., Karbowski 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, 607-613, 2006.
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. Lehocký M., Drnovská H., Lapčíková B., Barros Timmons A.M., Trindade T., Zembala M., and Lapčík 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 biaxially-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 cyanurichloro*

- ride-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-cross-linked 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 of fibre 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. Wainardi 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. Hebbbar R.S., Isloor A.M., and Ismail A.F., *Contact Angle Measurements*, Elsevier, 219–255, 2017.
 36. Vujošević D., Mozeti M., Cvelbar U., Krstulović N., and Milošević 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 Zakauallah 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-*

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

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

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