

Research Paper

Investigating the Improvement of the Hydrophilicity of PP Polymer by Cold Atmospheric Surface Plasma¹

Mohammad Mahdi Aghamolaei^{2*}, Fariborz Taghizadeh Kenazeh³,
Hasan Mehdian⁴ and Kamal Hahisharifi⁵

Received: 2024.09.04

Revised: 2024.09.28

Accepted: 2024.11.07

Abstract

Today, the expansion of manufacturing knowledge and high consumption rates have led to increased attention on polymers. However, many polymers face challenges with colorability, as their surfaces often do not accept color well. This issue arises from the low surface energy of polymers, necessitating improvements in adhesion prior to printing. Polypropylene (PP), in particular, exhibits surface characteristics that require modification to enhance its hydrophilicity. This research aims to identify an effective method for altering the surface properties of this polymer. One promising approach is the use of surface dielectric barrier discharge plasma treatment, which can activate the PP surface more efficiently than conventional methods, making it more conducive to dyeing. When the polymer is exposed to a plasma environment, electrons, ions, free radicals, and other particles collide with the surface, activating it and enhancing its hydrophilic properties. As a result, the surface becomes better suited for bonding with colored materials. In this study, we demonstrate that surface plasma treatment effectively reduces the water contact angle and increases surface energy, transforming the polypropylene polymer into a hydrophilic material.

Keywords: *Cold Atmospheric Plasma, Surface Dielectric Barrier Discharge, Polypropylene, Surface Modification.*

¹ <https://doi.org/10.22051/ijap.2024.48444.1426>

¹ Selected Paper of the 11th Conference of Plasma Engineering and Physics of Plasma

² Instructor, Institute for Plasma Research and Plasma Medicine, Kharazmi University, Tehran, Iran. (Corresponding Author). Email: m.ghamolaei@khu.ac.ir

³ M. Sc. Graduated, Institute for Plasma Research and Plasma Medicine, Kharazmi University, Tehran, Iran. Email: feri68feri68ft@gmail.com

⁴ Professor, Institute for Plasma Research and Plasma Medicine, Kharazmi University, Tehran, Iran. Email: mehdian@khu.ac.ir

⁵ Assistant Professor, Institute for Plasma Research and Plasma Medicine, Kharazmi University, Tehran, Iran. Email: k.hajisharifi@gmail.com



بررسی بهبود آبدوستی پلیمر PP با استفاده از پلاسمای اتمسفری سرد سطحی^۱ محمد مهدی آقاملایی^{۲*}، فریبرز تقی زاده کنازه^۳، حسن مهدیان^۴ و کمال حاجی شریفی^۵

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۱۴

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۰۷/۰۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۸/۱۷

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران

دانشکده فیزیک، دانشگاه الزهرا

سال چهاردهم، پیاپی ۳۹، زمستان ۱۴۰۳

صص ۷ - ۱۴

چکیده:

امروزه به دلیل گسترش دانش ساخت و مصرف بالا، پلیمرها مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. در این میان اغلب پلیمرها مشکل رنگ‌پذیری داشته و رنگ به خوبی روی سطوح آن‌ها قرار نمی‌گیرد. این مشکل ناشی از پایین بودن انرژی سطحی پلیمر بوده و به منظور بهبود چسبندگی رنگ، افزایش توانایی چسبندگی روی سطوح آن پیش از چاپ ضروری می‌باشد. پلیمر پلی پروپیلن (PP) نیز دارای معایبی در سطح آن می‌باشد که نیازمند اصلاح برای آبدوست شدن است. به همین منظور در این پژوهش به دنبال بررسی روشی مناسب برای اصلاح سطح این پلیمر می‌باشیم. یکی از روش‌های مناسب برای فعالسازی سطح پلیمر که می‌تواند با کارایی بیشتر نسبت به روش‌های مرسوم سطح PP را برای رنگ‌پذیری آماده کند، استفاده از روش تیمار پلاسمای تخلیه سد دی‌الکترونیک سطحی است. زمانی که ماده مورد نظر در محیط پلاسمایی قرار می‌گیرد، الکترون‌ها، یون‌ها، رادیکال‌های آزاد و سایر ذرات موجود در محیط پلازما با برخورد‌های پی‌درپی با سطح ماده سبب فعال شدن سطح و آماده شدن آن برای آبدوست شدن و اتصال بهتر مواد رنگی به سطح می‌شوند که در این پژوهش با استفاده از تیمار پلاسمای سطحی زاویه تماس آب کاهش، انرژی سطح افزایش و در نتیجه سبب آبدوست شدن سطح پلیمر پلی پروپیلن شده است.

واژگان کلیدی: پلاسمای اتمسفری سرد، تخلیه سد دی‌الکترونیک سطحی، پلی پروپیلن، اصلاح سطح.

^۱ <https://doi.org/10.22051/ijap.2024.48444.1426>

^۱ مقاله منتخب یازدهمین کنفرانس مهندسی و فیزیک پلاسمای ایران

^۲ مربی، پژوهشکده پلازما و پلاسمای پزشکی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران. (نویسنده مسئول). Email: m.aghamolaei@khu.ac.ir

^۳ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، پژوهشکده پلازما و پلاسمای پزشکی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران. Email: feri68feri68ft@gmail.com

^۴ استاد، پژوهشکده پلازما و پلاسمای پزشکی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران. Email: mehedian@khu.ac.ir

^۵ استادیار، پژوهشکده پلازما و پلاسمای پزشکی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران. Email: k.hajisharifi@gmail.com



۱. مقدمه

پلی پروپیلن (PP) پرمصرف‌ترین ترموپلاستیک در صنعت است، چرا که دارای قالب‌گیری بسیار ارزان و انعطاف‌پذیری بالایی می‌باشد. پلیمر PP ماده‌ای با رنگ آزاد، ویژگی‌های مکانیکی عالی، نقطه ذوب بالا، چگالی کم و مقاومت خوب در برابر ضربه است. پلیمرها توانسته‌اند به دلیل همین مزایایی که گفته شد جایگزین مواد سنتی چون فلزات شوند. با این وجود پلیمرها دارای اشکالاتی نظیر پایین بودن ذاتی انرژی سطحی هستند که سبب عدم چسبندگی سطح آن‌ها به سایر مواد می‌شود. یعنی سطح آن‌ها دارای چسبندگی ضعیفی می‌باشد. پس لازمه یک پلیمر خوب در صنعت چاپ یا رنگ، ویژگی‌های چسبندگی خوب است که ناشی از آبدوست بودن سطح آن‌هاست [۱]. PP نیز از این قاعده مستثنی نبوده و این مشکل چسبندگی ضعیف روی سطح را دارد. از آنجایی که چسبندگی اساساً یک ویژگی سطحی است که اغلب توسط لایه‌ای از ابعاد مولکولی کنترل می‌شود، می‌توان این ناحیه نزدیک به سطح را بدون تاثیر بر ویژگی‌های توده‌ای و حجیم مواد اصلاح کرد. در طول سال‌ها، روش‌های مختلفی برای اصلاح سطوح پلیمری برای بهبود چسبندگی، ترشوندگی و جذب رنگ ایجاد شده‌اند اما دارای اشکالاتی نظیر ایجاد آلودگی زیست محیطی بوده‌اند [۲].

از میان روش‌های مختلف مورد استفاده برای اصلاح سطوح پلیمری، تیمار پلاسما یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای افزایش انرژی سطحی و استحکام چسبندگی و آبدوستی روی سطوح می‌باشد. همچنین بر حفظ ویژگی‌های سطحی اصلاح‌شده پلیمرها تمرکز دارد و مانند روش‌های شیمیایی آلودگی زیستی ایجاد نمی‌کند. درمان پلاسما می‌تواند سطوح را به روش‌های مختلفی مانند حکاکی کردن، تمیز کردن و فعال‌سازی سطح اصلاح کند. قرار گرفتن در معرض پلاسما، رادیکال‌های آزاد را روی سطوح پلیمری تشکیل می‌دهد که به عنوان عملگرهای فعال عمل می‌کنند و سبب اصلاح سطح می‌شوند. فعال‌شدن سطوح پلیمرها به صورت قابل توجهی سبب افزایش ترشوندگی یا همان آبدوستی سطح پلیمر می‌شود [۳].

بر اساس مطالعات گذشته‌ای که توسط دانشمندان در مورد اصلاح سطحی توسط پلاسما بدست آمده، آن‌ها با کاربرد تیمارهای مختلف پلاسمای کم‌فشار بر روی TPU و EVA به این نتیجه رسیدند که وقتی زبری سطح افزایش می‌یابد، زاویه تماس آب کاهش می‌یابد که منجر به افزایش انرژی سطحی می‌شود. در نتیجه سبب بهبود یافتن ویژگی‌های چسبندگی نهایی چسبنده‌های در نظر گرفته شده می‌شود [۴]. نویسندگان مختلف از ستاپ آزمایشی مختلفی استفاده کرده‌اند و

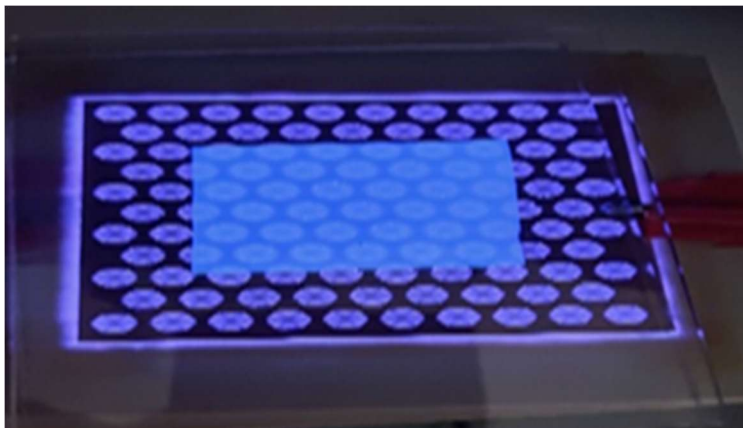


نتایجی را گزارش کرده‌اند که به صورت قابل توجهی پراکنده هستند و گاهی اوقات متناقض هستند [۵].

ما در این پژوهش اصلاح سطح فیلم پلیمر PP را مورد بررسی قرار دادیم. برای اینکه سطح پلیمر را یکنواخت اصلاح کنیم از دستگاه تخلیه سد دی‌الکتریک سطحی (SDBD) استفاده کردیم. SDBD یکی از انواع منابع تولید پلاسمای اتمسفری سرد می‌باشد. در سامانه پلاسمای سطحی اساس تولید پلاسمای برانگیخته شدن ذرات هوایی است که در اطراف آن وجود دارد. برای تولید پلاسمای سطحی به یک عدد صفحه دی‌الکتریک به اندازه 8×8 که روی آن یک الکتروود مسی با ساختار شش ضلعی به اندازه 5×5 و ورق مسی دیگر در صفحه زیرین آن به اندازه 5×5 به صورت یکنواخت قرار می‌گیرد نیازمندیم. ورق مسی رویین به یک سر منبع تغذیه ولتاژ بالا و ورق زیرین به الکتروود دیگر وصل می‌شود و همین ورق زیرین را اتصال به زمین می‌کنیم. منبع تغذیه را روشن کرده و با اعمال اختلاف پتانسیلی که بازه آن از مرتبه ۱۰ کیلو ولت می‌باشد، داخل شش ضلعی‌ها و روی لبه ورق مسی میکرو تخلیه‌های پلاسمای ایجاد می‌شود. هرچه ولتاژ منبع تغذیه را افزایش دهیم پلاسمای بهتری تولید می‌شود. این پلاسمای تولید شده با زدودن آلودگی سطوح، و عامل‌دار کردن آن‌ها با توانایی بالا، سطوح را اصلاح می‌کند و آن‌ها را برای کاربردهای مختلف آماده می‌کند.

۲. مواد و روش‌ها

فیلم‌های پلیمری را به اندازه 5×5 برش داده و سطح نمونه‌ها را با آب مقطر و الکل شست‌و شو داده تا از آلودگی‌های قطبی و غیرقطبی زدوده شود. در مرحله بعد فیلم PP را روی سطح دستگاه پلاسمای سطحی (SDBD) قرار داده، سیم‌های منبع تغذیه کیلوهرتزی را به الکتروود بالایی و زیرین وصل کرده، سیم اتصال به زمین را به الکتروود زیرین متصل نموده و سپس آن را روشن می‌کنیم. با اعمال بسامد ثابت ۵ کیلوهرتز و جریان‌های ۱۰، ۱۲، و ۱۴ میلی‌آمپر و ولتاژهای ۱۰، ۱۶، و ۲۲ کیلوولت شرایط را برای انجام تیمار، تنظیم و آماده کردیم تا پلاسمای روی سطح PP اعمال کنیم. سپس از نمونه‌های تحت درمان، آنالیزهای زیری سنجی لیزری و آزمون زاویه تماس قطره آب گرفته شد. در نهایت انرژی سطحی پلیمر پلی پروپیلن در تیمارهای مختلف محاسبه و اندازه‌گیری شد. در این پردازش طی چندین مرحله آزمایش که انجام شد، داده‌های پلاسمایی بهینه‌ای که بدست آمد به ترتیب در ولتاژ ۲۲ کیلوولت، جریان ۱۴ میلی‌آمپر و بسامد ۵ کیلوهرتز و زمان ۲ دقیقه می‌باشد. یعنی اثرپذیری بهتر بر پلیمر PP در این حالت بدست آمد.



شکل ۱ تخلیه سد دی الکتریک سطحی.

۱.۲ ریخت شناسی سطح (زبری سنجی)

یکی از مهمترین عواملی که بعد از پردازش پلازما بر روی سطح فیلم پلیمری ایجاد می شود، زبری سطح می باشد. زبری سطح با اعمال پلازما افزایش می یابد و با اعمال ولتاژ بیشتر روند افزایشی دارد. کمیت هایی که می توان برای افزایش زبری سطحی نام برد Ra و RMS می باشند.

۲.۲ زاویه تماس آب

در این آزمایش برای بررسی تغییرات سطحی نمونه PP از آنالیز زاویه تماس آب^۱ استفاده شده است. رفتار نمودن یک سطح بیشتر با ترکیب شیمیایی و ریخت شناسی سطح مشخص می شود. هنگامی که یک قطره مایع با یک سطح جامد تماس پیدا می کند، می تواند شکل خود را حفظ کند یا پخش شود. این ویژگی از راه اندازه گیری زاویه تماس مورد بررسی قرار می گیرد. مقدار زاویه تماس کمتر نشان می دهد که ماده آبدوست است، به این معنی که میل ترکیبی بالایی با مولکول های آب دارد. مواد آبدوست دارای گروه های عاملی قطبی هستند که به آن ها اجازه می دهد به راحتی مولکول های آب را جذب کنند. در این پژوهش برای اندازه گیری زاویه تماس آب ۵ میکرو لیتر آب مقطر که به عنوان یک حلال قطبی است، با استفاده از یک سرنگ انسولین به حجم ۵ میکرو لیتر با فاصله یکسان به صورت قطره ریخته شد. سپس از تمامی قطره های ریخته شده با فاصله یکسان با

^۱ Contact Angle



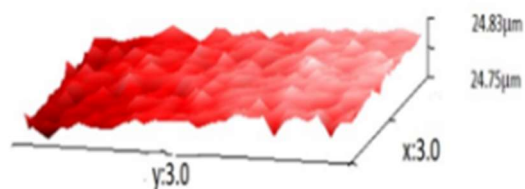
دوربین با کیفیت عکسبرداری شد و عکس‌ها با کمک نرم‌افزار image j مورد تحلیل و بررسی قرار داده شد.

۳.۲ انرژی آزاد سطح

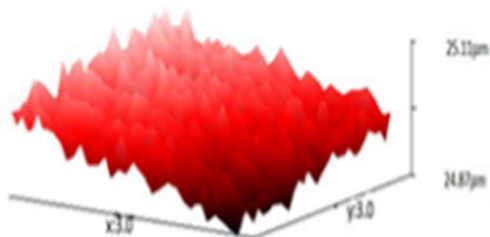
یکی از مهمترین ویژگی‌های سطحی کمیت انرژی سطح جامد است که به عنوان اصلی ترین بخش درک مباحث فنی پدیده‌های سطحی می‌باشد. انرژی آزاد سطح یک مقدار فیزیکی است که نشان‌دهنده انرژی لازم برای ایجاد یک سطح جدید در یک ماده است. این انرژی می‌تواند تاثیر زیادی بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سطح پلیمر از جمله پوشش دهی، تمیز کردن و تغییر شکل سطح پلیمر داشته باشد. افزایش انرژی سطحی سبب افزایش آبدوستی و چسبندگی مواد رنگی به سطح پلیمرها می‌شود.

۳. نتایج و بحث

تصاویر زبری سنجی لیزری گرفته شده از سطح با استفاده از نرم‌افزار Gwyddion مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. با توجه به تیمار پلاسمایی که انجام شد، تغییرات ریخت شناسی که در سطح نمونه صورت گرفت نسبت به قبل از اصلاح این بود که سطح نمونه تیمار نشده (کنترل) دارای زبری خیلی کم می‌باشد (شکل (۲)). در حالی که، زمانی که روی نمونه PP تیمار پلاسمایی صورت گرفت با کمک دستگاه پلاسمای سطحی (SDBD) موجب افزایش زبری سطحی نمونه‌ها شد (شکل (۳)). با افزایش ولتاژ تیمار زبری ایجاد شده روی سطح PP نیز افزایش پیدا کرد.



شکل ۲ زبری سنجی کنترل.

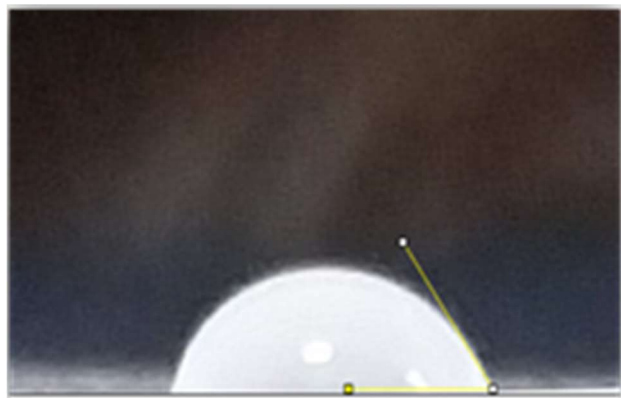


شکل ۳ زبری سنجی تیمار شده.

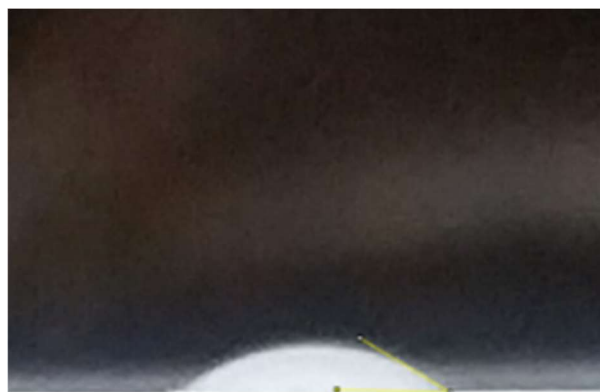
با توجه به اندازه گیری های زاویه تماس این نمونه ها پس از تحلیل و بررسی آن ها اندازه زوایای تماس قطره نمونه کنترل ۷۰ درجه (شکل (۴)) و زاویه تماس قطره تیمار شده به ۲۲ درجه کاهش پیدا کرد (شکل (۵)). یعنی به اندازه چشمگیری کاهش زاویه تماس داشته ایم. نتایجی که از این محاسبات بدست آمده این بود که با توجه به اعمال ولتاژهای مختلف پلاسما هرچه ولتاژ تیمار پلاسما بیشتر شده زاویه تماس قطره نمونه تیمار شده در مقایسه با نمونه کنترل کاهش پیدا کرده است.

انرژی سطحی نمونه های پلی پروپیلن را با استفاده از مقدارهای عددی زاویه تماسی که از دو مایع آب مقطر و دیوودمتان بدست آوردیم، در زمان های ۰، ۶۰ و ۱۲۰ ثانیه اعداد انرژی سطحی محاسبه شد که به ترتیب ۶۰.۳۱، ۶۳ و ۷۳.۴۷ میلی نیوتون بر متر می باشد. بر اساس این آنالیز می توان نتیجه گرفت که انرژی سطحی لایه های پلیمر پس از تیمار پلاسما فعال شده و با افزایش ولتاژ انرژی سطحی پلیمر افزایش یافته و زاویه تماس کاهش پیدا کرده است. یعنی هرچه روند زمانی درمان پلاسما افزایش یابد انرژی سطحی نیز افزایش یافته و سطح دارای چسبندگی بیشتری می شود. از این رو، بهترین زمان درمان برای این سطح پلیمری در ۱۲۰ ثانیه می باشد.





شکل ۴ زاویه تماس کنترل.



شکل ۵ زاویه تماس تیمار پلاسمایی.

۴. نتیجه‌گیری

با توجه به آزمایش‌های انجام گرفته دریافت شد که با استفاده از پلاسمای سطحی برای اصلاح سطح پلیمر PP هرچه تیمار پلاسمای در ولتاژهای بالاتری انجام گیرد، انرژی سطحی پلیمر و زبری که بر روی سطح ایجاد شد افزایش یافته است. با توجه به این افزایش انرژی سطحی پلیمر و زبری بر روی سطح، کاهش زاویه تماس آب را بدست آمد. از این رو، سبب آبدوست شدن سطح و آماده شدن آن برای چسبندگی بهتر رنگ و انواع چسب‌ها می‌شود.

۵. تقدیر و تشکر

ضمن عرض تشکر و قدردانی از کمک‌های بی‌شائبه استاد فرهیخته جناب آقای دکتر علی حسن بیگی که از محضر پر فیض علم‌شان بهره بسیار برده‌ام. جناب آقای مهندس مهدی بخش‌زاد محمودی که با راهنمایی‌ها و کمک‌های این بزرگوار مسیر انجام آزمایش‌ها هموارتر گردید.

منابع

- [1] Yosomiya, R., *Adhesion and bonding in composites*. CRC Press, 2020. <https://doi.org/10.1201/9781003066309>
- [2] Liston, E.M., Martinu, L. and Wertheimer, M.R., "Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review", *Journal of adhesion science and technology* 7(10), 1091-1127, 1993. <https://doi.org/10.1163/156856193X00600>
- [3] Maddah, H.A., "Polypropylene as a promising plastic: A review", *Am. J. Polym. Sci* 6(1), 1-11, 2016. 10.5923/j.ajps.20160601.01
- [4] Petasch, W.B.A.U.S., Räuchle, E., Walker, M.B.A.U.S. and Elsner, P.B.A.U.S., "Improvement of the adhesion of low-energy polymers by a short-time plasma treatment", *Surface and Coatings Technology* 74, 682-688, 1995. 10.1016/0257-8972(94)08209-X
- [5] Primc, G. and Mozetič, M., "Surface Modification of Polymers by Plasma Treatment for Appropriate Adhesion of Coatings", *Materials* 17(7), 1494, 2024. <https://doi.org/10.3390/ma17071494>



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license) (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

