



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی نساجی

بررسی خواص سطحی الیاف پلی پروپیلن عمل شده با پلاسمای سرد و کم فشار

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی نساجی - شیمی نساجی و علوم الیاف

الله مسائلی

اساتید راهنما

دکتر محمد مرشد
دکتر حسین توانایی

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
	فهرست مطالب.....
۱	چکیده.....
	فصل اول : کلیات
۲	۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱- پلاسما
۴	۱-۲-۱- تعریف پلاسما
۵	۲-۲-۱- انواع پلاسما
۸	۲-۲-۱- دستگاههای تولید پلاسما
۱۱	۲-۲-۱- عوامل موثر بر خواص پلاسمای تولید شده توسط تخلیه الکتریکی
۱۲	۳-۱- فرایند پلاسمایی
۱۲	۱-۳-۱- انواع واکنشهای پلاسما با جامدات
۱۳	۱-۳-۱- انواع عملکرد پلاسما
۱۵	۱-۴- فرایندهای جذب و دفع پلاسما
۱۷	۱-۵- ۱- کاربردهای پلاسما
۱۷	۱-۵- ۱- افزایش چسبندگی
۱۸	۱-۵- ۲- تمیزکنندگی
۱۹	۱-۵- ۳- خواص آبدوستی
۲۱	۱-۵- ۴- روغن گریزی و آب گریزی
۲۱	۱-۵- ۵- سازش زیستی
۲۱	۱-۶- پوشش با ضریب اصطکاک کم
۲۱	۱-۷- پوششهای عایق

۲۲	۱-۵-۸- استرلیزه کردن
۲۲	۱-۹- رسانایی
۲۲	۱-۶- کاربرد پلاسمای در نساجی
۲۲	۱-۶-۱- مقدمه
۲۵	۱-۶-۲- اصول عملیات پلاسمایی بر روی منسوجات
۲۹	۱-۶-۳- مزایای عملیات پلاسمایی در نساجی
۳۰	۱-۷- الیاف پلی پروپیلن
۳۰	۱-۷-۱- مقدمه
۳۰	۱-۷-۲- ویژگیهای الیاف پلی پروپیلن
۳۲	۱-۷-۳- اصلاح الیاف پلی پروپیلن
۳۶	۱-۷-۴- روشاهای اصلاح سطحی پلی پروپیلن
۴۰	۱-۸- مروری بر مقالات
۴۱	۱-۸-۱- بهبود خواص آبدوستی و ترشوندگی
۴۵	۱-۸-۲- بهبود خواص رنگپذیری
۴۵	۱-۸-۳- بهبود خواص چسبندگی
۴۸	۱-۹- هدف از انجام پروژه

فصل دوم : اساس تجربی

۴۹	۲-۱- مقدمه
۵۰	۲-۲- مشخصات مواد مصرفی، الیاف، دستگاهها و نرم افزارهای مورد استفاده
۵۰	۲-۲-۱- لایه مصرفی
۵۰	۲-۲-۲- دستگاهها و وسایل مورد استفاده
۵۱	۲-۲-۳- نرم افزارهای مورد استفاده
۵۲	۲-۳- آماده سازی نمونه ها
۵۳	۲-۴- شرح عملیات پلاسمایی
۵۳	۲-۵- اندازه گیری میزان نفوذ پذیری آب
۵۳	۲-۵-۱- اندازه گیری مدت زمان جذب قطره آب
۵۳	۲-۵-۲- اندازه گیری قطر قطره آب پخش شده

۵۴	۲-۳- اندازه گیری زاویه تماس قطره
۵۵	۲-۴- تعیین کشش سطحی
۵۸	۲-۶- انتخاب شرایط بهینه عملیات پلاسما
۵۸	۲-۶-۱- انتخاب بهترین زمان عملیات
۵۸	۲-۶-۲- انتخاب بهترین توان عملیات
۵۸	۲-۷- بررسی تغییرات فیزیکی ایجاد شده در سطح الیاف توسط میکروسکوپ الکترونی
۵۸	۲-۸- استفاده از اسپکتروسکوپ FTIR به منظور شناسایی گروههای آبدوست
۵۹	۲-۹-۱- اندازه گیری زبری سطح
۶۰	۲-۱۰- رنگرزی
۶۱	۲-۱۱- بررسی بلورینگی الیاف
۶۲	۲-۱۲- روش آماری انتخاب شده به منظور بررسی نتایج

فصل سوم : نتایج و بحث

۶۳	۳-۱- مقدمه
۶۴	۳-۲- بررسی تاثیر متغیرهای عملیات پلاسمایی بر ترشوندگی کالا
۶۴	۳-۲-۱- بررسی تاثیر زمان عملیات بر ترشوندگی کالا
۷۱	۳-۲-۲- بررسی تاثیر توان پلاسما بر ترشوندگی کالا
۷۲	۳-۲-۳- بررسی تاثیر نوع گاز پلاسما بر ترشوندگی کالا
۷۴	۳-۲-۴- بررسی تاثیر زمان دهی بر ترشوندگی کالا
۷۵	۳-۳-۱- انتخاب بهترین شرایط عملیات پلاسمایی
۸۲	۳-۳-۲- انتخاب بهترین زمان عملیات
۸۵	۳-۳-۳- انتخاب بهترین توان عملیات
۸۶	۳-۴- بررسی زاویه تماس قطره آب با کالای عل شده با پلاسما
۸۹	۳-۵- بررسی کشش سطحی نمونه های عمل شده با پلاسما
۹۰	۳-۶- بررسی تغییرات فیزیکی ایجاد شده در سطح الیاف بر اثر عملیات با پلاسما
۹۳	۳-۷- بررسی طیف FTIR نمونه های عمل شده با پلاسما
۹۵	۳-۸- بررسی زبری سطحی نمونه های عمل شده با پلاسما
۹۶	۳-۹- بررسی رنگپذیری نمونه های عمل شده با پلاسما

۹۷..... ۱۰-۳- بررسی بلورینگی نمونه ها

فصل چهارم : نتیجه گیری و پیشنهادات

۱۰۰..... ۱-۴- مقدمه

۱۰۲..... ۲-۴- نتیجه گیری

۱۰۳..... ۳-۴- پیشنهادات

۱۰۰..... پیوست

۱۱۳..... مراجع

چکیده

عملیات پلاسما در صنعت نساجی به منظور اصلاح خواص سطحی الیاف به کار می رود. در این پژوهش منسوج بدون بافت پلی پروپیلنی به منظور بررسی خواص سطحی الیاف آن توسط پلاسمای سرد و کم فشار در زمانهای مختلف، توانهای مختلف و با انواع مختلف گاز عمل شده است. تاثیر پلاسما بر خواص آبدوستی کالا توسط آزمایش زاویه تماس قطره و اندازه گیری کشش سطحی بررسی شده است. همچنین قطره آب رها شده روی سطح کالا پس از ۲۰ ثانیه و مدت زمان جذب قطره آب نیز اندازه گیری شده اند. به منظور مطالعه خواص سطحی الیاف عمل شده با پلاسما نیز میکروسکوپ الکترونی روبشی به کار رفته است.

نتایج پژوهه نشان دهنده افزایش ترشوندگی کالای عمل شده با پلاسما بودند. بررسی های آماری نشان می دهند که بهترین زمان عملیات ۳۰ دقیقه، بهترین توان پلاسما ۵۰۰ وات و بهترین گاز برای دستیابی به خواص آبدوستی مطلوب اکسیژن است. به علت افزایش آبدوستی، قطره آب رها شده روی سطح کالا و کشش سطحی کالای عمل شده با پلاسما به مقدار قابل توجهی افزایش یافته و زاویه تماس قطره آب و مدت زمان جذب قطره آب نیز کاهش یافته بودند. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان دهنده تغییرات فیزیکی سطح الیاف بود که بر اثر پلاسما ایجاد شده بودند.

۱-۱- مقدمه

دهه های اخیر شاهد تحولات عظیمی در روش‌های مختلف بهبود و تغییر خواص سطحی مواد بوده است. اصل مهم و اساسی در پس این تکنولوژی ها تغییر خواص سطحی مواد بدون تغییر در خواص اساسی و کلی ماده می باشد و چشم اندازهای تازه ای برای کمک به حل مشکلات مربوط به طراحی و ساخت می گشاید. از جمله روش‌های بهبود خواص سطحی مواد، عملیات پلاسما بر روی سطح آنها است. عملیات پلاسما روی سطوح مختلف خصوصاً روی پلیمرها در سه دهه اخیر به طور وسیعی پیشرفت کرده است. با آزمایش ها و تحقیقاتی که صورت گرفته است به نظر می رسد که پلاسما بتواند یکی از مشکلات کنونی بشر یعنی مشکلات زیست محیطی را با انجام فرایند ها در محیط خشک حل نماید. از طرف دیگر به دلیل قابلیت های پلاسما و کاربردهایی که در علوم مختلف پیدا نموده است این تکنولوژی بیش از پیش توجهات را به خود جلب کرده است.

روش عملیات با پلاسما یک روش مقرر و مفید برای اصلاح و تغییر سطح پلیمرها در ابعاد میکروسکوپی بدون استفاده از مواد و روش‌های شیمیایی و عملیات دستی است. از طریق این روش امکان تمیز کردن، فعال کردن، طراحی یا تغییر سطح مواد پلاستیکی، فلزی و سرامیکی برای بهبود خواص پیوند

فصل اول کلیات

خوری^۱ یا بdst آوردن خواص سطحی جدید با یک روش کاملاً تحت کنترل فراهم می آید[۲]. به طور کلی پلاسما کاربردهای زیادی در صنایع پزشکی، نظامی، الکترونیک و نساجی پیدا کرده است. کاربردهای نساجی شامل بهبود ویژگیهای سطحی، آب دوستی، ضد آب کردن، کاهش اصطکاک، تمیز کردن سطوح و... می شود که در ادامه به اختصار آورده شده اند.

۱-۲-۱- پلاسما

۱-۲-۱- تعریف پلاسما

واژه پلاسما به گاز یونیزه شده ای اطلاق میشود که همه اتمهای آن یا بخش قابل توجهی از آنها یک یا چند الکترون خود را از دست بدهند و به یونهای مثبت تبدیل شوند. عموماً پلاسما را می توان مخلوطی از سه جزء فرض نمود که عبارتند از[۳]:

۱- الکترونهای آزاد

۲- یونهای مثبت

۳- اتم یا مولکول های خنثی

اصطلاح پلاسما را دو فیزیکدان آمریکایی به نامهای تونکس^۲ و لانگمویر^۳ در سال ۱۹۲۹ برای مشخص نمودن بخشی از یک تخلیه قوسی که در آن چگالی یونها و الکترونها زیاد ولیکن اساساً مساوی اند، مطرح کردند[۳].

در حقیقت پلاسما را گاهی حالت چهارم ماده نیز می نامند. برای روشن تر شدن مفهوم پلاسما می توان این مثال را در نظر گرفت: جامدات در اثر گرم شدن در درجه اول به مرحله گذاری می رسد که طی آن پیوندهای بین مولکولهای مجاور سست می شوند ولی کاملاً نمی گسلند و ماده به حالت مایع در می آید. بر اثر افزایش بیشتر دما، پیوندهای بین مولکولی کاملاً گسسته می شوند به نحوی که مولکولها می توانند کم و بیش مستقلأ حرکت کنند و مایع به گاز تبدیل می شود. گرمایش بیشتر به تجزیه مولکولها به اجزای تشکیل دهنده آنها می انجامد و در نهایت به یونش^۴ مولکولها یا اتمهای گاز منجر گردد به نحوی که گاز در این حالت حاوی ذرات خنثی، یونها و الکترونها خواهد بود. هر چند که هیچ گذار سریعی بین حالت گاز خنثی ساده و حالت پلاسما برقرار نمی شود، حالت پلاسما را می توان جزئی از توالی جامد- مایع- گاز- پلاسما تلقی کرد[۳].

¹ Bondability

² Tonx

³ Longmouir

⁴ Ionization

واژه پلاسما امروزه بطور کلی به مجموعه های ذرات خنثی و ذرات باردار اطلاق می شود. گونه های

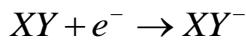
فعال اصلی در تغییرات سطحی در عملیات پلاسما عبارتند از [۴]:

- پلاسمای کامل، شامل ذرات خنثی، ذرات باردار و اشعه ماوراء بنفس
- ذرات خنثی و اشعه ماوراء بنفس بدون ذرات باردار
- ذرات خنثی به تنها بی بدون ذرات باردار و اشعه ماوراء بنفس

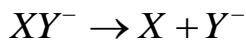
تغییرات شیمیایی پلیمرها در این شرایط حتی بدون ذرات باردار شده یا اشعه ماوراء بنفس تقریباً یکسان هستند. ذرات باردار شده باعث پروسه های خوردگی می شوند و اشعه UV سرعت اکسیداسیون را مخصوصاً در پلاسمای فشار پایین افزایش می دهد [۴].

لازم به ذکر است که الکترونها در حالت واقعی، نقش به سزایی در ایجاد اجزاء متفاوت پلاسما دارند. این نقش را می توان به صورت زیر در نظر گرفت [۵]:

۱. بر اثر برخورد الکترونهای کم انرژی با مولکول گاز (XY)، یون منفی شکل می گیرد:



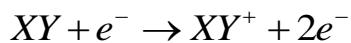
این یون منفی پایدار نبوده و در نهایت به صورت یک یون منفی دیگر و یک اتم یا رادیکال خنثی در می آید.



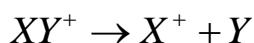
۲. شکست مولکولهای گاز توسط الکترون های پر انرژی (داع) و تشکیل یونهای مثبت و منفی.



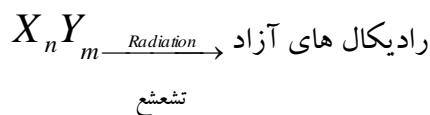
۳. جدا نمودن الکترون ها از مولکولهای خنثی توسط الکترونهای انرژی بسیار زیاد (بسیارداع).



که تشکیل یونهای بیشتر و ترکیبات خنثی نیز به دنبال می آید.



بعلاوه تشعشع نیز سبب ایجاد رادیکال های آزاد می گردد.



پلاسما فراوان ترین حالت ماده در جهان است. اصولاً پلاسما حالتی از ماده از درجه حرارت ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به بالا می باشد و این همان حالتی است که اکثر اجرام سماوی از آن تشکیل شده اند. خورشید و ستارگان را می توان توده های بسیار بزرگی از پلاسمای داغ در نظر گرفت. اتمسفر زمین به

وسیله لایه ای از پلاسما به نام آینوسفر^۱ احاطه شده است. فضای خارج از آینوسفر حاوی حالات خاصی از پلاسما است که کمربندهای تابشی نام دارند.^[۶] در تخلیه الکتریکی گازها (روشنایی، جرقه، قوس الکتریکی و...) همواره پلاسما تولید می شود. برای تولید پلاسما باید به مولکولهای ماده، انرژی از نوع تشعشعی، مکانیکی (شوک موجی) و الکتریکی رساند. رایجترین راه، روش استفاده از انرژی الکتریکی و ایجاد حالت پلاسما در تخلیه الکتریکی^۲ می باشد.^[۵]

۱-۲-۲- انواع پلاسما

به طور کلی پلاسما به دو دسته تقسیم می شود:

(الف) پلامای سرد

(ب) پلامای داغ

پلامای داغ که تحت عناوین دیگری چون پلامای با یونیزاسیون بالا^۳، پلامای تعادلی^۴ و پلامای با دمای بالا^۵ نیز نامیده می شود، دارای الکترونها و اجزاء اتمی و مولکولی در دمای خیلی زیاد و یکسان می باشد. این نوع پلاسما توسط قوسهای الکتریکی، واکنشهای گرم‌ها- هسته ای و تحریک لیزری ایجاد می شود. در این نوع پلاسما محدوده دمایی برای تمام اجزاء از چند ده هزار تا پنجاه هزار درجه کلوین می باشد.^[۵]

پلامای سرد که تحت عناوین دیگری چون پلامای با یونیزاسیون کم^۶، پلامای غیر تعادلی^۷ و پلامای با دمای کم^۸ نیز نامیده می شود، دارای الکترونها با دمای بالا و اجزاء اتمی و مولکولی در دمای پایین می باشد. اصولاً در پلامای سرد، دمای الکترونها تا چند ده هزار و دمای سایر اجزاء که همان دمای کلی گاز است در حدود دمای محیط تا چند صد درجه کلوین می باشد.^[۵]

به طور کلی بر اثر عملکرد پلاسما، انرژی به مولکولهای تحت تاثیر قرار گرفته منتقل می شود. در پلامای داغ به دلیل انرژی جنبشی زیاد اجزاء مقدار انرژی منتقل شده به مولکولها زیاد می باشد و بنابراین به مولکولهای آلی و معدنی خاص محدود می گردد زیرا پایداری حرارتی مولکولها به ویژه مولکولهای آلی محدود می باشد. به عنوان مثال برای پوشش‌های فلزات در صنایع ریخته گری و متالوژی از پلامای داغ

¹ Ionosphere

² Electric Discharge

³ High Ionized

⁴ Equilibrium Plasma

⁵ High Temperature

⁶ Low Ionized

⁷ Non Equilibrium Plasma

⁸ Low Temperature

استفاده می شود زیرا فلزات از پایداری حرارتی نسبتاً خوبی برخوردارند. ولی به دلیل اینکه پلاسمای سرد انرژی کلی (دمای گاز) پایینی دارد و همزمان دارای الکترونهای با انرژی بالا برای انجام واکنش می باشد، در شیمی برای سنتز مولکولهای آلی از آن استفاده زیادی می شود^[7].

همچنین در نساجی به منظور تکمیل منسوجات نیز از این نوع پلاسما استفاده می شود زیرا پایداری حرارتی الیاف محدود می باشد. پلاسما عموماً از طریق تخلیه الکتریکی در فشار اتمسفر و یا فشار کم ایجاد می شود. بر این اساس دو نوع پلاسما در شیمی کار برد دارند که عبارتند از^[8]:

۱. پلاسمای فشار پایین یا خلاء^۱ که عمدۀ ترین نوع آن پلاسمای تخلیه ای تابان در فشار کم^۲ است.
۲. پلاسمای فشار اتمسفر^۳ که سه نوع آن، پلاسمای تخلیه ای تابان در فشار اتمسفر^۴، پلاسمای تخلیه آرام^۵ و پلاسمای تخلیه کرونایی^۶ می باشد.

پلاسمای ایجاد شده در فشار اتمسفر بسیار یکنواخت و پایدار می باشد اگرچه طول عمر گونه های فعال در پلاسمای اتمسفری کوتاهتر از پلاسمای در فشار پایین است، اما اثر کلی این گونه های فعال روی سطح در هر دو نوع پلاسمای کم فشار و اتمسفری یکسان است با این تفاوت که قیمت دستگاههای تولید پلاسمای اتمسفری بسیار ارزان تر می باشد. اخیراً پلاسماهای اتمسفری توسعه داده شده به دلیل ولتاژهای تفکیک دی الکتریک پائین تر در هلیوم یا آرگون تولید می شوند^[7].

تغییرات سطحی و ترکیبات شیمیایی ناشی از هر دو نوع پلاسمای فوق یکسان است. برخی از پلاسماهای اتمسفری در نیتروژن و برخی دیگر در در هوا و توسط سیستمهای خنک کننده و یا الکترودهای زنجیری خاص ایجاد می شوند^[8].

تخلیه های آرام، به شکل عایق دی الکتریک آندی موازی ایجاد می شوند و اخیراً برای عملیات اصلاح خواص سطحی پلیمرها مورد استفاده قرار گرفته اند. با این وجود تخلیه آرام در اشکال مختلف خود دارای طول عمر کوتاهی است به طوری که توالی واکنشهای شیمیایی لازم برای ایجاد جزء فعال را دچار وفقه می کند. به طور کلی عملیات پلاسمای کم فشار و اتمسفری به میزان مشابهی جزء فعال ایجاد می کنند که میزان آنها نسبت به جزء های فعال شیمیایی ایجاد شده در روش تخلیه آرام بیشتر است^[8].

در عملیات پلاسمایی، اکسیداسیون سطحی به اصلاح خواص سطحی پلیمرها می انجامد. در پلاسمای هوا جزء فعال به منظور اکسیداسیون اکسیژن اتمی است. به خاطر مکانیزم های مختلف و توزیع فضایی انرژی

¹ Low Pressure plasma

² Low Pressure Glow Discharge (LPGD)

³ Atmospheric Pressure plasma

⁴ Atmospheric Pressure Glow Discharge (APGD)

⁵ Silent Discharge (SD)

⁶ Corona Discharge

پخش شده، عملیات پلاسمای اتمسفری در ایجاد تغییرات شیمیایی سطحی نسبت به عملیات تخلیه آرام اثر بخش تر است، همچنین پلاسمای اتمسفری یکنواخت تر و پایدارتر بوده و آسیب فیزیکی کمتری به سطح ماده وارد می کند.^[۸]

پلاسمای کروناوی گونه های فعال را به صورت نایکنواخت تولید می کند و نرخ تولید گونه های فعال برای مصارف بالا خیلی پایین است. برای ایجاد این نوع پلاسما از اختلاف پتانسیل بالای چند ده کیلوولت استفاده می شود. در متون گاهی از پلاسما کروناوی تحت عنوان دسته ای جدا از پلاسمای سرد و داغ و با نام پلاسمای هیبریدی^۱ نام برده می شود. دلیل این نامگذاری این است که درون پلاسمای کروناوی جرقه هایی تولید می شود که در همان مکانهای تولید حالتی شبیه پلاسمای داغ ایجاد می نماید، ولی از آنجا که فرکانس تولید این جرقه ها به حدی نمی باشد که دمای کلی گاز را بالا ببرد، در اکثر مقالات پلاسمای کروناوی در ناحیه پلاسمای سرد طبقه بندی می شود.^[۷]

دو ناحیه عمدۀ پلاسمائی مورد توجه در شیمی، پلاسمای تخلیه ای تابان^۲ و قوس الکتریکی با فشار گاز زیاد یا پلاسمای کروناوی می باشند. پلاسمای تخلیه ای تابان به وسیله شرایط زیر مشخص می شود^[۵]:

- انرژی متوسط الکترونی: ۱۰^۹ الی ۱۰^{۱۰} eV

- دانسیته الکترونی: ۱۰^{-۹} کیلوگرم بر سانتی متر مکعب

- فشار گاز خیلی کم از چند میلی تور تا حدود چند تور

- فرکانس زیاد در حدود ۱۳/۵۶ MHz^۳

لازم بذکر است که پلاسمای تخلیه ای در فرکانس پایین هم بوجود می آید ولی این نوع پلاسما دارای دما و دانسیته الکترونی کمتری می باشد.

پلاسمای کروناوی توسط شرایط زیر مشخص می شود:

- دانسیته و دمای الکترونی چندین بار کمتر از پلاسمای تخلیه ای تابان

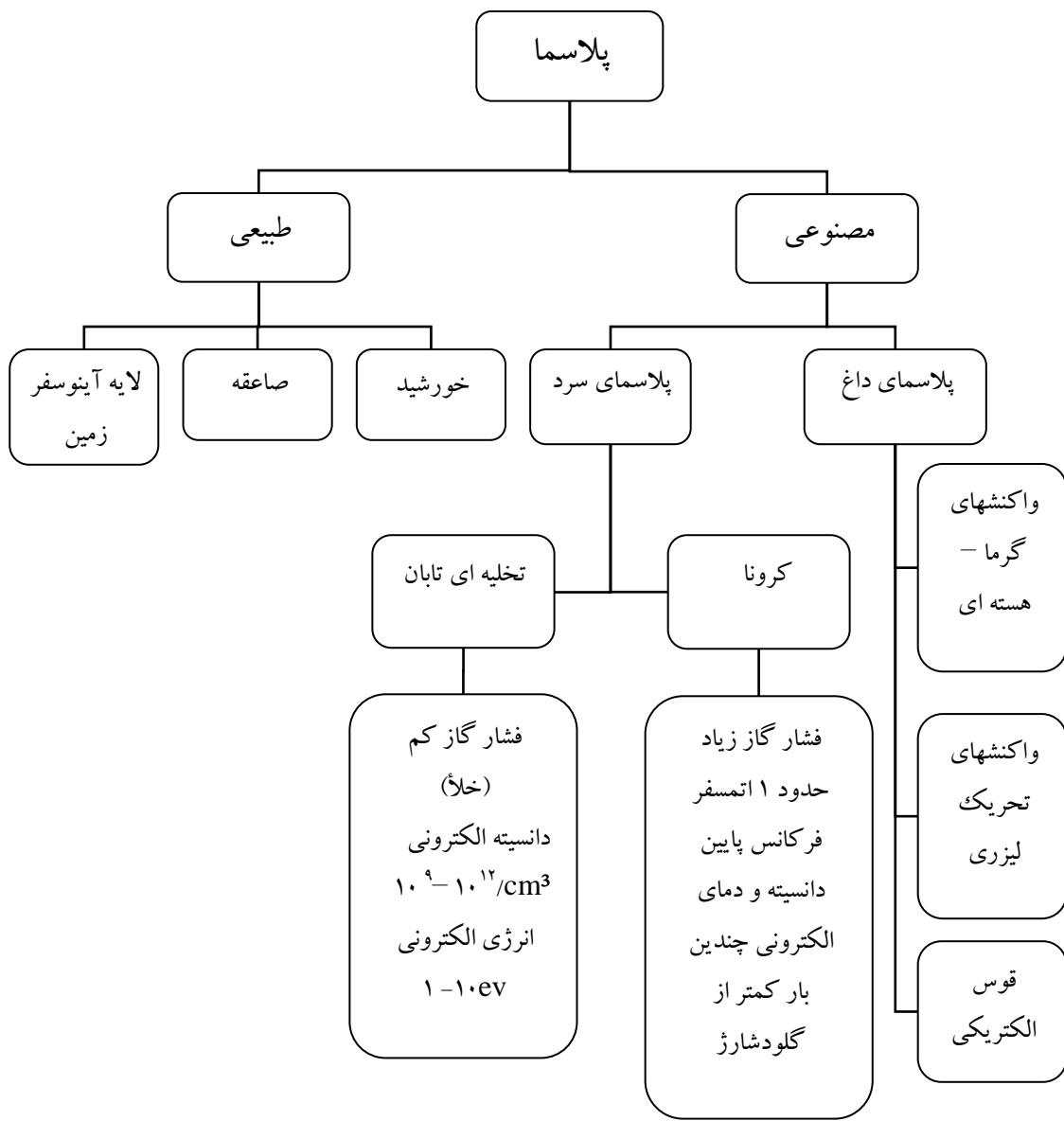
- فشار گاز زیاد حدود ۱بار.

¹ Hibrid Plasma

² Glow Discharge

³ Radio Frequency

در شکل ۱-۱ نمودار طبقه بندی شده پلاسما آورده شده است.



شکل ۱-۱- نمودار طبقه بندی انواع پلاسما [۵]

۱-۲-۳- دستگاههای تولید پلاسما

همان طور که گفته شد مرسوم ترین و راحت ترین روش تولید پلاسما در حال حاضر استفاده از تخلیه الکتریکی است. در این روش با عبور گاز از یک میدان الکتریکی، انرژی مورد نیاز به مولکول های گاز منتقل و در نهایت حالت پلاسمایی در آن ایجاد می شود. قابل ذکر است که در میدان الکتریکی مقدار انرژی انتقالی به اجزاء متناسب با عکس مجدور جرم آن یعنی $1 \text{ m}^2 / \text{m}^2$ باشد و الکترونها که دارای جرم بسیار

کمتری نسبت به سایر اجزاء می باشند انرژی بسیار بیشتری جذب می نمایند. دستگاههای تولید پلاسمای که از انرژی الکتریکی استفاده می نمایند با توجه به روش ایجاد پلاسما متفاوت می باشند. انتخاب نوع دستگاه به امکانات موجود، نوع پلاسما و شدت پلاسمائی که باید ایجاد گردد بستگی دارد[۵].

شکل ۱-۲- دیاگرام کلی از یک سیستم پلاسمایی را نشان می دهد. در این شکل پنج قسمت اساسی

وجود دارد که عبارتند از [۶]:

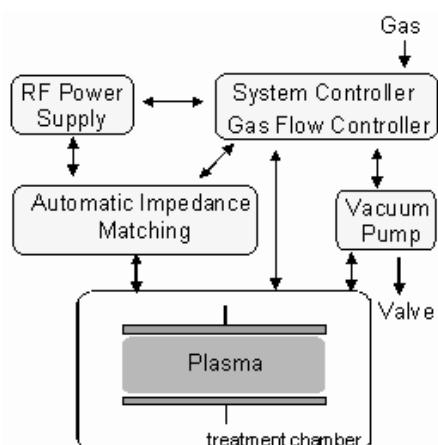
الف) سیستم ایجاد خلاء^۱

ب) تأمین نیرو^۲

ج) شبکه اتصال^۳

د) راکتور مرکزی^۴

ه) کنترل کننده^۵



شکل ۱-۲- بخش‌های مختلف دستگاه تولید کننده پلاسمای کم فشار [۶]

الف) سیستم خلاء:

پلاسمای کم فشار در فشار 10^{-4} - 10^{-3} بار با جریان مداوم گاز به داخل راکتور تولید می شود. این سیستم در حالاتی که از پلاسمای کم فشار استفاده می شود بسیار اهمیت دارد. در بعضی حالات لازم است که فشار پایه تا زیر 10^{-4} بار هم کاهش یابد [۶].

¹ Vacuum System

² Power Supply

³ Matching Network

⁴ Reactor center

⁵ Controller

روشهای مرسوم برای ایجاد خلاً عبارتند از [۵]:

- استفاده از خلاً نسبی در ناحیه ای که پلاسما باید ایجاد گردد. این خلاء توسط پمپ یا پمپ های خلاً ایجاد می گردد.
 - استفاده از سیستم بسته و ایجاد خلاً کامل در کوره پلاسما.
- ب) تأمین نیرو:

تولید پلاسما به یک سیستم نیروی الکتریکی جهت تأمین توان نیازمند است. توان مورد نظر بین ۱۰ الی ۵۰۰۰ وات است که به اندازه راکتور بستگی دارد [۹].

ج) شبکه های اتصال:

راکتورهای پلاسما به گونه ای ساخته می شوند که محدوده وسیعی از فرکانس (امواج جریان مستقیم^۱ تا امواج میکروویو) را در بر گیرند [۹].

د) کنترل کننده:

کنترل کننده پارامترهای متغیر عملیات مثل نوع گاز، سرعت جریان گاز، سطح توان، زمان عملیات و... را کنترل می کند [۹].

ه) راکتور مرکزی:

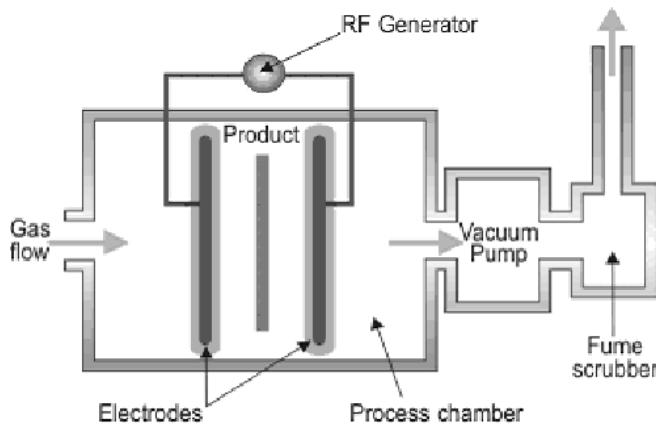
راکتور مرکزی که قلب سیستم تولید پلاسمابه شمار می آید، می تواند با شرایط عملیات تطبیق داده شود. پلیمرها یا فلزات به منظور عملیات پلاسما می توانند به صورت غیر مدام^۲، نیمه مدام^۳، مدام مورد عمل قرار گیرند [۹].

شکل ۱-۳ تصویر شماتیک نوع دیگری از سیستم تولید پلاسمای کم فشار را نشان می دهد.

¹ Direct Current

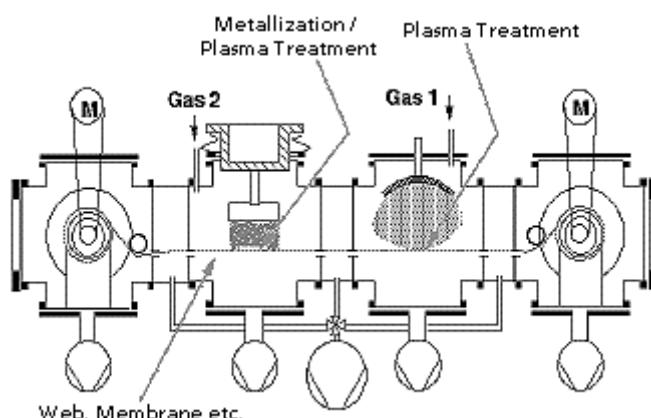
² Batch

³ Semicontinuous



شکل ۱-۳- تصویر شماتیک یک سیستم تولید پلاسمای کم فشار [۱۰]

یک سیستم تولید پلاسمای نیمه مداوم در شکل ۱-۴ نشان داده شده است:



شکل ۱-۴- نمونه ای از یک سیستم پلاسما بی نیمه مداوم [۱۱]

۱-۲-۴- عوامل موثر بر خواص پلاسمای تولید شده توسط تخلیه الکتریکی

- قدرت میدان الکتریکی: هرچه قدرت میدان الکتریکی بیشتر باشد انرژی الکترون ها بیشتر می شود[۵].
- فشار گاز: با افزایش فشار گاز به علت کاهش مسافت طی شده توسط الکترون ها بین دو برخورد متواالی (راه آزاد) انرژی کمتری به الکترون ها منتقل شده و همزمان انرژی بیشتری به ذرات دیگر به دلیل برخوردهای زیادتر اعمال می گردد. به این ترتیب از دیاد فشار گاز کاهش دمای متوسط الکترونی و افزایش دمای گاز را باعث می شود[۱۲ و ۱۵].

- قطر لوله (فاسلله الکتروود ها): هر چه فاسلله بین الکتروودها که نمونه یا مولکول ها در آن قرار می گیرد کمتر باشد انرژی متوسط الکتروونی افزایش می یابد[۵].
- سرعت جريان گاز: اين عامل تعين کننده زمان قرار گيري گاز در بين دو الکتروود می باشد. سرعت جريان با توجه به مقدار اثر مورد نياز و پايداري ذره مولکولي گاز در سيسitem متفاوت می باشد[۵].
- فرکانس منبع قدرت: افزایش فرکانس منبع قدرت ازدياد دانسيته و دمای الکتروونی را به همراه دارد. لازم به يادآوری است که سرعت جريان گاز، فرکانس منبع قدرت، توان منبع قدرت و... توسط کنترل کننده ها قابل کنترل هستند[۵].

۱-۳-۳- فرایند پلاسمای

۱-۳-۱ انواع واکنشهای پلاسما با جامدات

تغيرات اساسی ایجاد شده در اثر پلاسما همگی به سطح پلیمر محدود می باشند. عملاً این تغيرات در حدود ۱ الی ۱۰ میکرون از سطح پلیمر صورت گرفته و در نتیجه خواص کلی پلیمر عمل شده بدون تغيير می ماند[۴ و ۷]. برای واکنش جسم جامد با پلاسما سه روش وجود دارد:

حالت اول: پلاسما و جسم جامد به طور فيزيکي با هم در تماس بوده ولی از نظر الکтриكي ايزوله هستند. در اين حالت اثرات روی آنها حالت پایا دارد. تماس فيزيکي توسط قرار گيري جسم جامد بطور مستقيم در حجمي که پلاسما ایجاد می شود یا توسط قرار گيري در زير جريان پلاسما به شکلی که اجازه گسترش پلاسما روی جامد داده شود، صورت می گيرد. ايزوله شدن الکтриكي به معنی عدم وجود جريان خالص رسیده به مرزهای جامد می باشد. مثال اين امر صفحه پلی اتيلينی است که در تخلیه RF بیرون الکتروودها قرار دارد[۵].

حالت دوم: پلاسما و جامد هم به صورت فيزيکي و الکтриكي با هم تماس دارند و اثرات حاصل روی جامد حالت پایا دارد، در نتیجه تماس الکтриكي جريان از پلاسما به ماده جامد منتقل می گردد. ماده جامد می تواند يك الکتروود استفاده شده در تولید پلاسما يا مستقل از پلاسما باشد. جريان جاري شده در ماده جامد ممکن است به علت تغيير دادن پلاسما و ساختار گاز اطراف جامد، واکنش هايی را در سطح به همراه داشته باشد. مثالی برای اين حالت کاتد فلزی گلودشارژ^۱ جريان مستقيم می باشد. کاتد فلزی برای تولید

^۱Glowdischarge

پلاسما استفاده شده و در همان حالت تحت تاثیر پلاسما، اصلاحات شیمیایی را متحمل می‌شود. در این پروژه از پارچه به عنوان الکترود کاتد استفاده شده است[۵].

حالت سوم: در این حالت جامد با پلاسما تماس فیزیکی دارد ولی تماس الکتریکی ندارد. اثرات این حالت غیر پایا است که می‌تواند توسط فروریختن ذرات جامد از داخل پلاسما به دست آیند. نمونه آن چکیدن ذرات $ZnSO_4$ در میان پلاسمای 10 kv در فشار یک بار می‌باشد[۵].

۱-۲-۳-۱- انواع عملکرد پلاسما

نحوه عملکرد پلاسما در رابطه با اصلاح خواص سطحی پلیمرها را می‌توان به صورت زیر تقسیم نمود:

۱- برداشت^۱

توانایی پلاسما در شکستن پیوندهای ضعیف کووالانسی پلیمر از طریق بمباران توسط ذرات پر انرژی، برداشت نامیده می‌شود. این عمل بر بیرونی ترین لایه‌های مولکولی پلیمری که در معرض پلاسما قرار دارد صورت می‌گیرد. از آنجایی که هر یک از لایه‌های مواد خارجی که بر روی سطح پلیمر قرار دارند از پیوندهای ضعیف C-H تشکیل شده‌اند، عملیات پلاسمایی می‌تواند نا خالصیهایی همچون لایه‌های روغن یا مواد افزودنی در طی قالبگیری را بر طرف ساخته و پلیمری با سطح تمیز و فعال را در اختیار قرار دهد[۱۳ و ۱۱]. برداشت سطح پلیمر می‌تواند برای کاهش قطر الیاف در نساجی و دستیابی به الیاف میکرو مورد استفاده قرار گیرد. همچنین بمباران سطح منسوج توسط ذرات پر انرژی پلاسما مولکولهای کوچک و ترکیبات فرار روی سطح را تبخیر می‌کند[۷].

۲- ایجاد پیوندهای عرضی^۲

ایجاد پیوندهای شیمیایی ما بین زنجیرهای مولکولی پلیمرها، پیوند عرضی نامیده می‌شود. بمباران توسط ذرات پلاسما و تشعشعات انتشار یافته مربوطه باعث شکسته شدن زنجیر ماکرومولکول و ایجاد همزمان رادیکالهای آزاد می‌شود. پیوندهای عرضی به علت واکنش متقابل بین دو یا تعداد بیشتری از رادیکالهای هم ظرفیت ایجاد می‌شوند[۱۳].

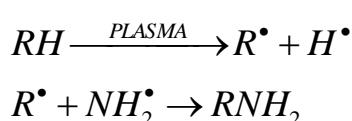
^۱ Ablation

^۲ Cross- Linking

از فرآیند پلاسمایی با گازهای خنثی می‌توان برای ایجاد اتصالات عرضی در پلیمرها و ایجاد یک سطح سخت تر و محکم تر بر روی جزء مورد عمل استفاده کرد. همچنین تحت شرایط خاص، اتصالات عرضی ایجاد شده در اثر پلاسما می‌تواند مقاومت شیمیایی یا مقاومت سایشی بیشتری به ماده ببخشد.^[۱] پیوند‌های عرضی و شاخه سازی در مولکول پلیمر باعث تغییر وزن مولکولی پلیمرها می‌شود. پیوند‌های عرضی با تشکیل پیوند‌های کووالانسی به صورت تصادفی بین زنجیرهای پلیمری تولید ساختمان سه بعدی می‌کند. در پژوهشکی ایجاد پیوند‌های عرضی توسط پلاسما در تولید سوندها، اسبابهای بالینی ولزها کاربرد دارد.^[۷]

^۳- فعال سازی^۱

فعال سازی یک سطح بوسیله جریان پلاسمای سطح سبب افزایش انرژی سطح می‌شود و این به علت ایجاد گروههای قطبی روی سطح است. تنفس بحرانی و سطحی پلیمر می‌تواند ۴ تا ۵ بار افزایش یابد و منجر به یک افزایش قوی در ترشوندگی پلیمر شود.^[۱۳] جایگزینی گروههای سطحی پلیمر توسط گروههای شیمیایی پلاسما فعال سازی نامیده می‌شود. در طی فعال سازی، پلاسما پیوند‌های ضعیف پلیمر را می‌شکند و گروههای بسیار فعال و واکنش پذیر کربونیل (C=O)، کربوکسیل (COOH-) و هیدروکسیل (OH-) را جانشین آنها می‌کند. نتیجه این امر افزایش در میزان خیس شوندگی کالاست. فعال سازی را همچنین می‌توان با گروههای آمینی (NH₂-) انجام داد.^[۲۹] به عنوان مثال اتصال گروه آمین به سطح پلیمر در پلاسمای مخلوط آمونیاک و هیدروژن یا نیتروژن و هیدروژن قرار می‌گیرد، عبارتست از^[۴]:



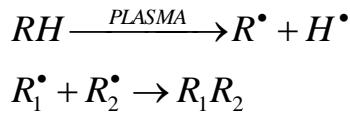
^۴- پوشش دادن^۲

در پوشش دادن یا رسوب گذاری پلاسمایی، در اثر پلیمریزاسیون گاز فرایند یک پوشش نازک بر روی سطح جزء مورد عمل ایجاد می‌شود. بسته به انتخاب گاز و پارامترهای دیگر، فرآیند این پوشش نازک می‌تواند خواص مختلف و ویژگیهای فیزیکی متفاوت داشته باشد. پوششهای ایجاد شده به این روش نسبت به فیلمهای ناشی از روشهای مرسوم دیگر دارای پیوند‌های عرضی بیشتری هستند و خواص متنوع تری از خود نشان می‌دهند.^[۱]

¹ Activation
² Deposition

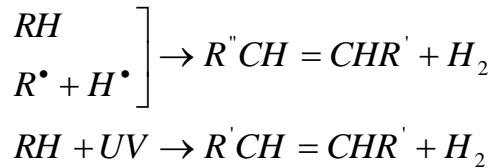
۵- تغییر وزن مولکولی

معمولًا برای پلاسمای گازهای نادر (نیتروژن و هیدروژن) وزن مولکولی پلیمر به دلیل شبکه ای شدن افزایش می یابد در حالیکه برای پلاسمای اکسیژنی، وزن مولکولی بدلیل شکستن زنجیر کاهش می یابد. افزایش قابلیت پیوند پذیری در پلاسمای اکسیژنی به افزایش خاصیت خیس شوندگی و در پلاسمای هلیومی توسط افزایش وزن مولکولی توجیه می شود. برای پلاسماهای غیراکسیژنی، تغییر وزن مولکولی در عمقهای ۱ تا ۱۰ میکرونی صورت می گیرد که بستگی به مدت زمان عملکرد پلاسما دارد. پلیمر، کمتر از ۱ درصد تغییر وزن می دهد و خواص سطحی همچون خیس شوندگی برای پلاسمای گازهای نادر بدون تغییر می ماند. مکانیزم پیشنهادی برای شبکه ای شدن به صورت زیر است [۴]:



۶- تشکیل پیوندهای غیر اشباع

واکنشهای پلاسمایی منجر به تولید پیوندهای چندگانه در سطح پلیمر نیز می شود که می توان مکانیزمهای زیر را برای این امر در نظر گرفت [۴]:



۱-۴- فرایندهای جذب و دفع پلاسما

یاد آوری می گردد که در پلاسما علاوه بر اجزاء فعال مولکولی و اتمی با توجه به انرژی سیستم، انواع مختلف تشعشعات الکترو مغناطیسی نیز وجود دارد. از این رو پلاسما می تواند همزمان تاثیر تشعشعات ماوراء بنفس را همراه با اثراجزه فعال داشته باشد. تشعشع ماوراء بنفس می تواند رادیکال های آزاد روی پلیمر ایجاد کند که با رادیکال های آزاد تولید شده در پلاسما واکنش دهد. نکته مهم دیگر اینکه فرآیندهای پلاسمائی توسط عوامل زیادی که خواص پلاسما را تغییر می دهند کنترل می گردد. انرژی پلاسما به سه روش زیر به ماده جامد منتقل می شود که عبارتند از [۵]:

۱- تشعشع: تشعشع صادره توسط پلاسمای سرد شامل مادون قرمز، نور مرئی و ماوراء بنفس می باشد. پلیمرها تشعشع نور مرئی را به صورت ضعیفی جذب می کنند ولی واکنشهای شیمیایی قابل توجهی شکل نمی گیرد. تشعشع مادون قرمز به صورت قوی جذب می شود اما به صورت واکنش های گرمaza حذف و