

Investigation of Sulfur Hexafluoride Plasma effect on the surface properties of recycled post-consumer PVC

Mohammad Ali Mohammadi*, Mahdi Bagherpoursardsahra

Faculty of Physics, University of Tabriz, Tabriz, Tabriz, Iran

Received: 30.10.2020 Final revised: 19.06.2020 Accepted: 03.08.2021

Doi link: [10.22055/JRMBS.2021.17028](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.17028)

Abstract

Today, polyvinyl chloride (PVC) is used in the automotive industry, production of flooring and building facades, water and wastewater pipes, electronic circuits, etc. Considering the non-biodegradability of polymers, PVC products are produced and accumulated as polymer waste. One of the methods for recycling polymers with minimal destruction of chemical structure is the plasma treatment. In this study, the effect of hexafluoride sulfur plasma on recycled PVC at different times and pressures is investigated. The best exposure time was obtained a 5 and 10 minute for possess a hydrophobicity surface at a pressure 21.4Pascal of the plasma processing chamber, in which case the contact angle was 101° . The electrical resistivity analysis showed that modifying the surface of PVC samples by plasma Sulfur hexafluoride at a certain pressure and time would increase the electrical resistance of their surface.

Keywords: Plasma treatment, Virgin and recycled post-cosumer polyvinyl chloride, Sulfur hexafluoride, Atmospheric plasma

*Corresponding Author: mohammadidorbash@yahoo.com

بررسی اثر پلاسمای هگزا فلورید سولفور روی ویژگی‌های سطح PVC مصرفی بازیافتی

محمدعلی محمدی*، مهدی باقرپور سرد صحرا

دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

دریافت: 1399/08/09 ویرایش نهائی: 1400/03/29 پذیرش: 1400/05/12

Doi link: [10.22055/JRMBS.2021.17028](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.17028)

چکیده

امروزه پلی‌وینیل کلرید (پی وی سی) در صنعت خودروسازی، تولید کف‌پوش‌ها و نماهای ساختمانی، انواع لوله‌های آب و فاضلاب، مدارهای الکترونیکی و ... مورد استفاده قرار می‌گیرند. با در نظر گرفتن ویژگی زیست تخریب ناپذیر بودن پلیمرها، محصولات PVC مصرف شده به‌عنوان ضایعات پلیمری تولید و انباشته می‌شوند. یکی از روش‌ها برای بازیافت پلیمرها با کمترین تخریب ساختار شیمیایی، استفاده از اصلاح سطح پلاسمایی است. در این تحقیق تأثیر پلاسمای هگزا فلورید سولفور (SF_6) روی سطح PVC مصرف شده بازیافتی در زمان‌ها و فشارهای مختلف بررسی شده است. بهترین زمان پرتودهی برای به‌دست آوردن سطح آب‌گریز 5 و 10 دقیقه در فشار 21/4P محفظه فرآیند پلاسمای به‌دست آمد که در این حالت زاویه تماس 101° حاصل شد. آنالیز مقاومت الکتریکی سطح نشان داد که اصلاح سطح نمونه‌های PVC به‌وسیله پلاسمای SF_6 ، در فشار و زمان معین، باعث افزایش مقاومت الکتریکی سطح آنها می‌شود.

کلیدواژه‌گان: اصلاح سطح پلاسمایی، پلی‌وینیل کلرید مصرف شده بازیافتی، هگزا فلورید سولفور، تر-شوندگی سطح، مقاومت الکتریکی سطح

مقدمه

[1]. وجود خاصیت رسانایی در تعدادی از پلیمرها استفاده این مواد را در ترانزیستورها و صنایع الکترونیک و حسگرها امکان‌پذیر می‌سازد [2,3]. پلی‌وینیل کلراید یا به‌اختصار PVC¹ مطابق آمار جهانی ارائه شده، پس از پلی اتیلن و پلی پروپیلن، جایگاه سوم پلیمرهای پر مصرف را به‌خود اختصاص داده است [4]. این پلیمر جز پلیمرهای ترموپلاست است و ساختاری آمورف دارد. پایداری ابعادی در بالا دمای انتقال شیشه‌ای، T_g ، باعث شده است که مقاومت به ضربه و حساسیت به شکاف و شفافیت خوبی نشان دهد. به‌همین دلیل زمانی که نواحی از PVC بیش از اندازه کافی انرژی گرمایی

پلیمرها خواص فیزیکی و مکانیکی نسبتاً خوبی دارند، این مواد دارای چگالی پایین نسبت به مواد فلزی هستند و پایداری خوبی در مقابل برخی مواد شیمیایی دارند. اغلب پلیمرها نارسانا هستند، اما پلیمرهای خاصی قابلیت هدایت الکتریکی از خود نشان می‌دهند. عایق بودن بسیاری از این پلیمرها به‌دلیل پیوند کووالانسی موجود بین اتم‌ها، در زنجیره‌های مولکولی می‌باشد، ولی با نفوذ دادن عناصری مثل فلزهای قلیایی، هالوژن‌ها و رنگینه‌ها به زنجیره‌های مولکولی این مواد، می‌توان نیم‌رساناهای پلیمری از نوع n و p به‌دست آورد

*نویسنده مسئول: mohammadidorbash@yahoo.com

¹ polyvinylchloride (PVC)



باشد تا آسیبی به سطح پلیمر وارد نشود. همچنین غلظت بالای رادیکال‌های آزاد برای فرایندهای تمیز کردن سطوح به وسیله پلاسما مفید است. در حالت کلی اثر پلاسما روی سطح برای بهبود ترشوندگی و چسبندگی پلیمر و افزایش مقاومت مکانیکی و شیمیایی و فیزیکی پلیمر برای کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. این اثر تا عمق $0,005\mu\text{m}$ تا $0,05\mu\text{m}$ صورت می‌گیرد، ولی حجم درون پلیمر بدون تأثیر باقی می‌گذارد [15]. برای داشتن یک سطح آب‌گریز، اتم‌های کلر سطح را با اتم‌های فلئوئور که خاصیت آب‌گریزی بیشتری دارند، جایگزین می‌کنند. چنانکه این کار برای سیلیکون، پلی‌پوروتان و پلی‌تترافلئورواتیلن (PTFE) انجام شده و اتم‌های اکسیژن و کربن به ترتیب با اتم‌های فلئوئور جایگزین شده است. در هر سه مورد از پلاسماي SF6 استفاده شده است [16]. سطوح PVC مصرف نشده با در معرض گرفتن پلاسماي آرگون آب دوست‌تر می‌شوند و زبری سطح آن، تابعی از زمان در معرض پرتوگیری است [17]. هگمن درک و همکاران پلاسماهای فرکانس رادیویی مختلفی از قبیل آرگون، هلیوم و نیتروژن را به منظور حکاکی، اتصال عرضی و فعال سازی پلیمرهای مختلفی از جمله PMMA و پلی اتیلن و... مورد استفاده قرار دادند. یکی از نتایج کار آنها این بود که یک لایه‌نشانی بسیار نازک به وسیله پلاسما، می‌تواند ویژگی‌های ترپذیری پلیمرها را تنظیم کرده و بهبود بخشد [18]. پارک اس جی و همکاران اثر پلاسماي فرکانس رادیویی گاز فلئوئور را بر روی سطح PMMA² مورد بررسی قرار داده و نشان دادند که این پلاسما برای تغییر دادن گروه‌های عاملی بر روی سطح پلیمر بدون تغییر در خواص حجمی آن، مناسب است. PMMA پلیمر فلئوئور دار شده در کاربردهای فوتونیک

به دست آورند، با سرعت محسوسی به خمیر لغزنده تبدیل می‌شوند. برای PVC این حالت در دمای 80 درجه سانتیگراد رخ می‌دهد. از معمول‌ترین اتفاقاتی که برای کالاها بعد از کاربری می‌افتد، می‌توان به بازیافت و استفاده مجدد، سوزاندن و دفن کردن اشاره نمود [5]. با سوزاندن مواد مصرفی و ضایعات به عنوان نمونه در زیاله سوزهای پلاسمايي مقداری زیادی انرژی تولید می‌شود. برخی پلیمرها از جمله PVC مصرف شده را پس از فرآیندهای مختلف از جمله تمیز کردن و خرد یا پودر کردن همراه مواد اولیه تولیدی در پتروشیمی‌ها برای تولید مواد مختلف به‌ویژه ساختمان سازی یا جاهای دیگر استفاده می‌کنند. از روش‌های دیگر مصرف PVC مصرف شده می‌توان به بازیافت شیمیایی برای تهیه برخی محصولات از جمله کلرید هیدروژن، بازیافت برخی محصولات PVC به روش وینی لوب¹ [6] و جایگزین کردن شن با گرانول‌های ضایعات این پلیمر [7] اشاره کرد. در سال‌های اخیر ویژگی‌های سطحی پلیمرها با استفاده از روش‌های مختلف اصلاح سطح از جمله به وسیله پلاسما، باریکه یونی، پرتودهی با لیزر و لایه نشانی توسط فلزات نرم، بهبود یافته و کاربردهای بیشتر آن در اپتیک، صنعت و پزشکی را به دنبال داشته است [8-11]. پردازش با پلاسماهای غیر گرمایی، می‌تواند ویژگی‌های سطح مواد مختلف را بدون تغییر در ویژگی‌های حجمی آنها بهبود بخشد [12-14]. انواع مختلفی از پلاسما می‌تواند با یک مقدار توان، شکل و پارامترهای مختلف دیگر با در نظر گرفتن کاربرد آن تولید شود. در هر کاربرد پلاسما، یک سری ویژگی‌ها و پارامترهای خاص پلاسما مورد نظر است. به عنوان مثال، در اصلاح سطح پلیمرها به وسیله پلاسما یک غلظت بالایی از رادیکال‌های آزاد نیاز است در مقابل انرژی یون‌ها و فوتون‌ها باید به اندازه کافی پایین

²Poly methyl methacrylate¹Vinyloop

در دمای محیط و در بازه $400-4000\text{cm}^{-1}$ انجام شده است.

منبع توان تولید پلاسما

تخلیه‌های الکتریکی بر اساس منبع تولید توان، شامل جریان‌های مستقیم، متناوب، پالسی و یا ترکیبی، همچنین فرکانس رادیویی، میکرو موج و همچنین تولید پلاسما به وسیله اشعه یا باریکه ذرات یا لیزر می‌باشد. تخلیه‌های الکتریکی فرکانس رادیویی معمولاً در محدوده فرکانسی $\omega=10-100\text{MHz}$ عمل می‌کند در منابع پلاسما فرکانس رادیویی الکترودها می‌توانند خارج از محفظه فرآیند پلاسما و بدون تماس با آن باشند و حتی می‌توانند در حین فرآیند از پلاسما ایزوله شوند. بنابراین در کاربردهایی که نباید پلاسما با الکترودها برخورد کند، این منبع پلاسما مفید است همچنین عمر مفید این وسایل (الکترودها، خود محفظه فرآیند) با کاربرد منبع فرکانس رادیویی بدون تماس با الکترودها زیاد است.

جفت شدگی توان در تخلیه‌های فرکانس رادیویی در دو طریق متفاوت انجام می‌شود: تخلیه‌های خازنی جفت شده فرکانس رادیویی¹ و تخلیه‌های القایی جفت شده فرکانس رادیویی² [20]. در این کار منبع توان از نوع فرکانس رادیویی جفت شده القایی (ICP) با فرکانس 13/56 مگاهرتز در نظر گرفته شد. در تخلیه‌های القایی جفت شده فرکانس رادیویی، الکترودها بیرون از محفظه واکنش قرار دارند. این نوع پلاسما [20] به وسیله میدان الکتریکی تولید شده از طریق یک مبدل از یک جریان RF در یک رسانا تولید می‌شود. تغییر میدان مغناطیسی در این رسانا، یک میدان الکتریکی القا می‌کند که باعث شتاب‌دار شدن الکترون‌های پلاسما می‌شود. سیم پیچ مورد استفاده

و موجبرها، می‌تواند به‌عنوان گزینه مناسب با ضریب شکست بهینه و اتلاف کمتر در عبور اپتیکی در نظر گرفته شود [19]. در اینجا، در بخش آماده‌سازی نمونه‌ها برای آزمایش و انواع آنالیزهایی که روی نمونه‌ها، قبل و بعد از اصلاح سطح پلاسمایی انجام می‌شود، تشریح خواهد شد. در بخش نتایج، آنالیز و تست‌هایی که روی نمونه‌ها انجام شده بیان و بحث می‌شود.

کارهای آزمایشگاهی

آماده‌سازی نمونه‌ها

آماده‌سازی نمونه‌ها بر اساس آنالیز مورد نظر بعد از اصلاح پلاسمایی به دو صورت ورقه نازک و پودری انجام شده است. بعد از شناسایی ماده PVC مورد نظر، 4 قطعه به عرض 15mm، طول 15mm و ارتفاع 4mm از PVC مصرف شده بازیافتی برش داده و انتخاب می‌شوند. در مرحله تمیز کردن ابتدا این نمونه‌ها با آب شهری شستشو داده می‌شوند تا آلودگی احتمالی روی سطوح از بین برود. برای اطمینان از تمیز بودن نمونه‌ها، آنها به مدت 20 دقیقه با آب مقطر و بعد از آن به مدت 20 دقیقه دیگر با الکل ایزوپروپیل در دستگاه تمیز کننده اولتراسونیک مدل panasonic2600s قرار داده و تمیز می‌شوند. بعد از خشک کردن معمولی نمونه‌ها، آنها را به مدت 2 ساعت در خلأ قرار داده می‌شوند تا هیچ رطوبتی روی آنها باقی نماند.

برای طیف بینی مادون قرمز تبدیل فوریه باید نمونه‌ها به پودر تبدیل شوند. برای اینکار، نمونه‌های آماده شده به صورت ورقه نازک را به صورت پودر با اندازه‌های در ابعاد چند میلی‌متر در می‌آوریم تا قابل استفاده در طیف بینی مادون قرمز تبدیل فوریه باشد. در این تحقیق، آنالیز FT-IR با دستگاه Bruker مدل TENSOR 27

² Inductively coupled radio frequency discharge

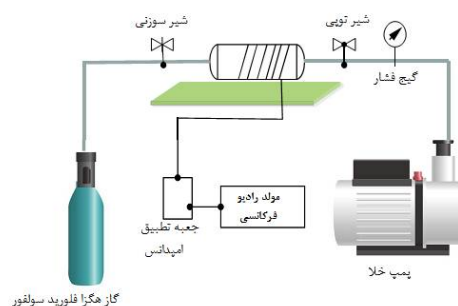
¹Capacitively coupled radio frequency discharge

8cm در 15cm که در داخل استوانه پیرکسی به صورت افقی گذاشته می شود قرار داده می شوند. توان ورودی و فشار کار متناسب با هدف مورد نظر انتخاب می شود تا شرایط مناسب را ایجاد کند.

می تواند به شکل ماریپیج یا فنر ماریپیج باشد سیم پیچ حامل جریان می تواند داخل یا بیرون حجم پلاسما قرار گیرد [21].

سیستم و مراحل آزمایش

شکل 1 سیستمی را که جهت انجام آزمایش ها به کار برده شده است، نشان می دهد. این سیستم شامل راکتور پلاسما، پمپ خلأ value تک مرحله های سری VE، منبع توان رادیو فرکانسی ICP و جعبه تطبیق امپدانس ساخت دانشکده فیزیک دانشگاه تبریز، کپسول گاز مورد نیاز برای تولید پلاسما حاوی گاز هگزافلورید سولفور و آرگون، کوئل مسی پیچیده شده به یک قسمتی از سطح بیرونی محفظه استوانه ای و متصل به منبع توان، فشارسنج پیرانی و اتصالات و فلنجه ها است.



شکل 1. چیدمان آزمایش.

زاویه تماس، سیستم و نحوه اندازه گیری آن

تَر شوندگی، به عنوان یکی از خواص فیزیکی شیمیایی، به وسیله آنالیز زاویه تماس¹ اندازه گیری می شود. اندازه گیری زاویه تماس به عنوان یک روش ساده برای آنالیز سطح استفاده می شود. به طور کلی رفتار قطره تابعی از خواص شیمیایی قطره، ساختار شیمیایی و فیزیکی سطح از جمله زبری و محیط اطراف آن است. زاویه تماس θ به عنوان زاویه بین سطح جامد و خط مماس از مرز مشترک مایع-گاز از قطره مایع تعریف می شود که در شکل 2 نشان داده شده است. زاویه تماس قطره با سطح، جهت توصیف کمی تَر-شوندگی سطوح جامد [22,23]، مقدار چسبندگی بین قطره و سطوح جامد در مسأله رنگ پذیری سطوح و بسیاری از کاربردهای عملی دیگر [4] استفاده شده است. روش های اندازه گیری زاویه تماس به دو گروه اصلی طبقه بندی می شوند: الف-روش های تعادل نیروهای کششی و ب-روش های نوری. روش های تعادل نیروهای کششی بر اساس اندازه گیری نیروی تعامل مایع-جامد، از طریق معادله یانگ-لاپلاس [25] انجام می گیرند. روش های نوری بر اساس تصویربرداری از برخورد قطره در حالت دینامیکی می باشند و زاویه تماس کلی مشاهده شده دو بعدی از قطره را اندازه گیری می کنند. در روش های نوری، یک دوربین با وضوح بالا، برای عکس برداری از قطره بلافاصله بعد از برخورد استفاده می شود و پس از آن می توان با روش های مختلف، اندازه گیری زاویه تماس

راکتور پلاسما از شیشه پیرکس با طول 35 سانتی متر و قطر 6 سانتی متر با دو درپوش آلومینیومی در دو طرف شیشه و دو فلنجه کناری متصل به محل ورودی گاز و پمپ خلأ تشکیل شده است. گاز مورد نظر در شکل از طریق لوله های پلیمری به داخل محفظه فرستاده می شود و مقدار گاز ورودی از طریق شیر سوزنی قرار داده شده در بین مسیر کنترل می شود تا به مقدار معین تعیین شده وارد محفظه شوند. نمونه ها نیز بعد از عملیات تمیز کردن، بر روی ورقه ای نازک از شیشه یا PVC به ابعاد

¹Contact angle

خورشیدی [32] کاربرد دارد. روش‌های پروب چهار نقطه‌ای⁶ و وان-در-پاو⁷ به‌عنوان عمومی‌ترین روش‌ها برای اندازه‌گیری مقاومت سطحی معرفی شده‌اند [33] ولی این روش‌ها بیشتر برای مواد نیم‌رسانا و رسانا به‌علت داشتن مقاومت کم مناسب است. در چندین دهه اخیر روش استاندارد برای اندازه‌گیری مقاومت‌های الکتریکی مواد عایق منتشر شده است [34]. در اینجا مقاومت سطح به‌وسیله دستگاه الکترومتر مدل 6517A و با استفاده از روش پروب دو نقطه‌ای اندازه‌گیری شده است و فاصله بین پروب‌ها روی نمونه 1 سانتی‌متر انتخاب شده است.

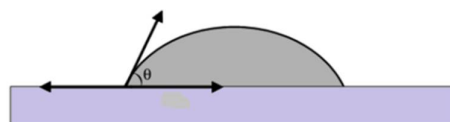
نتایج اندازه‌گیری زوایای تماس

برای بررسی تغییرات تر-شوندگی سطح PVC در اثر اصلاح پلاسمایی، زوایای تماس نمونه‌ها با استفاده از روش بیان شده در بخش قبلی اندازه‌گیری شده است. در همه آزمایش‌ها نمونه‌ها بعد از مراحل تمیز و خشک کردن در روی زیرلایه شیشه‌ای یا پلیمری در داخل محفظه پلاسمای قرار داده می‌شوند تا فرآیند اصلاح سطح روی آنها انجام شود. در اینجا از گازهای آرگون و SF₆ برای بررسی تر-شوندگی سطوح استفاده شده است.

بررسی تغییرات تر-شوندگی سطح PVC در اثر اصلاح پلاسمایی گاز آرگون و تأثیر تغییرات فشار عملیاتی گاز روی زوایای تماس نمونه‌ها

در این آزمایش، زمان اصلاح و پرتو دهی پلاسمای 10 دقیقه، فشار اولیه محفظه قبل از ورود گاز و شروع فرآیند 4/6 پاسکال، توان منبع فرکانس رادیویی 40W

را انجام داد [26]. در این کار از روش تلسکوپ گونیو متر¹ [27] که از روش‌های اپتیکی اندازه‌گیری زاویه تماس می‌باشد قبل و بعد از اصلاح پلاسمایی استفاده شده است. سطوح مواد را از لحاظ تر-شوندگی به دو دسته آبدوست² یا آبگریز³ تقسیم‌بندی می‌کنند که می‌توان آن را بر اساس قطبیت سطح یا اندازه گشتاور دو قطبی الکتریکی سطح تشریح کرد [28]. چنانکه سطوح قطبی دارای ویژگی آب دوستی و سطوح غیر قطبی دارای ویژگی آب گریزی هستند.



شکل 2 زاویه تماس

مقاومت الکتریکی سطح و اندازه‌گیری آن

مقاومت الکتریکی سطح⁴ یک نمونه به‌عنوان نسبت ولتاژ اعمالی روی دو الکترود متصل به سطح نمونه به جریان عبوری از یکی از الکترودها به الکترود دیگر از طریق سطح همان نمونه تعریف می‌شود [29]. مقاومت ویژه سطح⁵ به‌صورت تئوری به‌عنوان نسبت مقاومت سطح به‌ازای هر ناحیه‌ای مربعی شکل از سطح تعریف می‌شود و برحسب Ω/cm^2 بیان می‌شود. مقاومت ویژه یک ماده یک خصوصیت ذاتی بوده و مستقل از روش و اندازه‌گیری آن می‌باشد [29]. مقاومت سطح مواد عایق به‌عنوان یک ویژگی مهم در کاربردهای زیادی از جمله در فراهم کردن حفاظ الکتروستاتیک خوب [30]، ارزیابی تمیز شدن ورقه استات به‌وسیله محلول‌ها [31] و همچنین بهره‌وری بالای پنل‌های

⁵ Surface resistivity

⁶ Four-point probe method

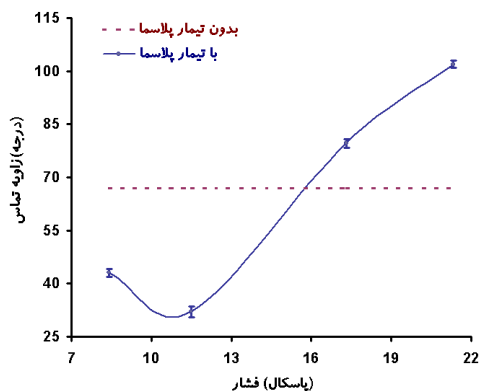
⁷ Van der Pauw method

¹ Telescope-goniometer method

² Hydrophilic

³ Hydrophobic

⁴ Surface resistance

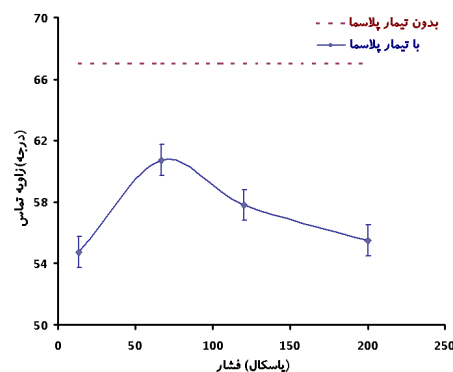


شکل 4. تغییرات زاویه تماس سطح PVC در تیمار پلاسمایی گاز SF₆ در فشارهای مختلف.

نتایج اندازه‌گیری زوایای تماس نمونه‌های سطح PVC در تیمار پلاسمایی گاز SF₆ در فشارهای مختلف در شکل 4 نشان داده شده است. زوایای تماس بعد از اصلاح پلاسمایی در محدوده 30°-101° با تغییر فشار گاز ورودی تغییر می‌کند. زاویه تماس نمونه‌های تیمار نشده مقدار $57^{\circ} \pm 2^{\circ}$ به دست آمد اصلاح پلاسمایی گاز SF₆ باعث آب‌دوست‌تر شدن نمونه‌های PVC در فشارهای 8/4 و 11/4 پاسکال شده است، که در شکل 5 تصویری از سطح آب‌دوستی PVC با شرایط مذکور نشان داده شده است. در فشارهای محدوده 17/4 و 21/4 پاسکال در تأثیر پلاسمایی، آب دوستی سطح کاهش پیدا کرده است و در فشار 21/4 پاسکال به یک سطح آب‌گریز متوسط تبدیل شده است. در شکل 6 تصویری از سطح آب‌گریز PVC با شرایط مذکور نشان داده شده است. نمونه‌ها با ابعاد 15 میلی‌متر عرض و 15 میلی‌متر طول و 4 میلی‌متر ارتفاع از یک PVC مصرفی بعد از تمیز کردن به وسیله دستگاه تمیزکننده اولتراسونیک با آب مقطر، الکل و خشک کردن کامل آن برای آزمایش اصلاح سطح انتخاب شده است.

و فشار عملیاتی محفظه بعد از ورود گاز آرگون متغیر در محدوده 13/3 تا 200 پاسکال در نظر گرفته شده است.

نتایج اندازه‌گیری زوایای تماس نمونه‌های با اصلاح پلاسما و بدون تأثیر پلاسما در شکل 3 نشان داده شده است. زوایای تماس بعد از تیمار پلاسمایی در محدوده 53°-61° با تغییر فشار گاز ورودی تغییر می‌کند. زاویه تماس نمونه‌های تیمار نشده مقدار $67^{\circ} \pm 2^{\circ}$ به دست آمد. تیمار پلاسمایی گاز آرگون باعث آب‌دوست‌تر شدن نمونه‌های PVC شده است.

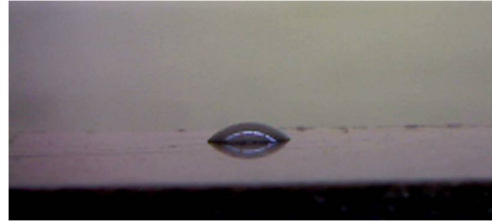


شکل 3. تغییرات زاویه تماس سطح PVC در تیمار پلاسمایی گاز آرگون در فشارهای مختلف.

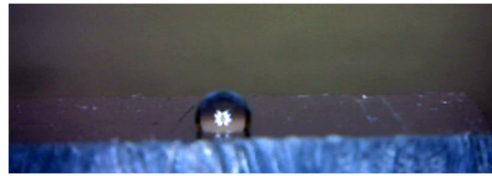
بررسی تغییرات تر-شوندگی سطح PVC در اثر اصلاح پلاسمایی گاز SF₆ و تأثیر تغییرات فشار عملیاتی گاز روی زوایای تماس نمونه‌ها

در این آزمایش زمان اصلاح و پرتو دهی پلاسما 10 دقیقه، فشار اولیه محفظه قبل از ورود گاز و شروع فرآیند 4/6 پاسکال، توان منبع فرکانس رادیویی 40W و فشار عملیاتی محفظه بعد از ورود گاز SF₆ متغیر در محدوده 8/4 تا 21/4 پاسکال در نظر گرفته شده است تا فشار عملیاتی بهینه به دست آید.

شکل 7 تغییرات زاویه تماس سطح PVC در اصلاح سطح پلاسمایی گاز SF₆ در زمان پرتودهی پلاسمای مختلف را نشان می‌دهد. زاویه‌های تماس PVC مصرفی اصلاح نشده به وسیله خط چین نمایش داده شده است که نشان دهنده یک سطح آب‌دوست ابتدایی با میل ترکیب متوسط برای آب است. با در نظر گرفتن تأثیر زمان اصلاح سطح روی زاویه تماس نمونه‌ها، مشخص می‌شود که زمان‌های 5 و 10 دقیقه، زمان‌های بهینه برای اصلاح سطح در تبدیل آب‌دوستی به آبگریزی سطوح نمونه‌هاست که به ترتیب زوایای تماس 100° و 102° به دست آمد. به طور میانگین 77 درصد نسبت به حالت سطح اصلاح نشده (زاویه تماس 57°) زاویه تماس افزایش یافته است. با افزایش زمان از ده دقیقه به بعد آبگریزی سطح از بین می‌رود و علت آن ممکن است مربوط به تخریب گرمایی سطح در اثر پرتودهی زیاد باشد. چنانکه در اثر پرتودهی زیاد، هم حرارت ایجاد شده در سطح و هم برخورد گونه‌های پلاسمایی، اتم‌های کلر را از سطح جدا کرده و این جداسازی زیاد، باعث تخریب ساختاری سطح می‌شود. در حالت کلی تغییرات در رطوبت پذیری یک پلیمر، با اضافه کردن گروه‌های عاملی به سطوح پلیمری ایجاد می‌شوند. بمباران شبکه پلیمری با گونه‌های پلاسمای پیوندهای کولانسی سطح را می‌شکند و باعث تشکیل رادیکال‌های سطح می‌شود. این رادیکال‌ها قادر به واکنش با گونه‌های دیگر پلاسمای برای تشکیل گروه‌های عاملی جدید هستند. دلیل آبگریزی شدن سطح در اینجا این است که در این آزمایش و آزمایش قبلی، فلئوئور در پلاسمای با هیدروژن و کلر سطح در اثر تأثیر پلاسمای جایگزین می‌شود، گروه‌های عاملی شامل فلئوئور در سطح تشکیل می‌شود و قطبیت سطح کاهش می‌یابد به عبارت دیگر، جذب فلئوئور باعث تغییر قطبیت سطح و کاهش آب‌دوستی آن می‌شود.



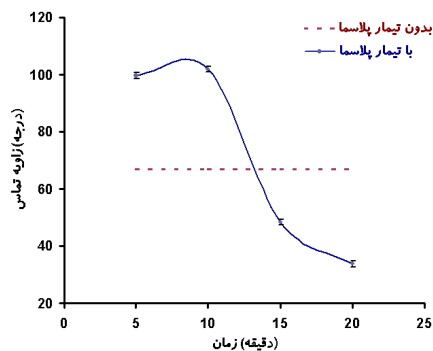
شکل 5. تصویری از سطح آب‌دوستی PVC مصرفی در اصلاح سطح پلاسمایی با گاز SF₆ در فشار 8/4 پاسکال.



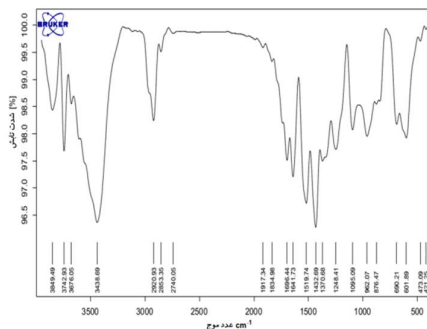
شکل 6. تصویری از سطح آبگریز PVC مصرفی در اصلاح سطح پلاسمایی با گاز SF₆ در فشار 21/4 پاسکال.

بررسی تغییرات تر-شوندگی سطح PVC در اثر اصلاح پلاسمایی تأثیر زمان پرتودهی روی زوایای تماس نمونه‌ها

در این آزمایش زمان اصلاح و پرتودهی پلاسمای متغیر در محدوده 5-20 دقیقه، توان منبع فرکانس رادیویی 40W و فشار عملیاتی محفظه بعد از ورود گاز SF₆ 21/4 پاسکال در نظر گرفته شده است تا زمان پرتودهی پلاسمای بهینه به دست آید.



شکل 7. تغییرات زاویه تماس سطح PVC در تیمار پلاسمایی گاز SF₆ در زمان پرتودهی پلاسمای مختلف.



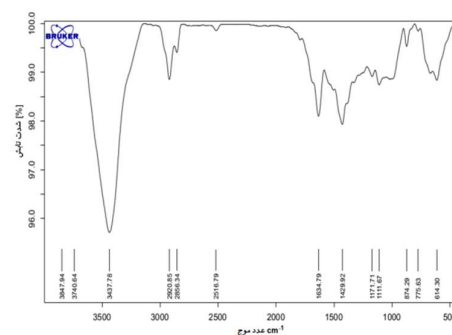
شکل 9. طیف تبدیل فوری مادون قرمز نمونه پودری اصلاح PVC.

شکل 9 طیف نمونه پودری اصلاح نشده PVC را نشان می‌دهد. جذب در 3438cm^{-1} و مقادیر اعدادی بالاتر مربوط به پیوند کششی هیدروکسیل (O-H) می‌باشد. جذب در 2920cm^{-1} و 2853cm^{-1} مربوط به پیوند کششی گروه عاملی آلکان (CH) است و جذب در 1641cm^{-1} و 1696cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوند کششی (C=C) و (C=O) است. همچنین جذب در قله‌های 1370cm^{-1} و 1240cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوندهای کششی (C-F₃) و (C-F₂) می‌باشد.

دو فرآیند که ممکن است به صورت هم‌زمان یا جداگانه در طول فرآیند اصلاح سطح اتفاق بیافتد تشکیل رادیکال‌های آزاد، اچینگ و اسپاترینگ هستند. در فرایند اسپاترینگ و اچینگ، موقعیت‌های فعال ایجاد می‌شود که اتم‌های فلوئور به جای اتم‌های کلر و هیدروژن می‌تواند پیوند زده شوند و با توجه به اینکه اتم‌های کلر و هیدروژن در گروه‌های عرضی یا در انتهای زنجیره پلیمری قرار دارند احتمال حذف آنها از سطح نمونه بیشتر از کربن است. نتایج طیف سنجی فوق نیز، جذب فلوئور و تشکیل پیوندهای جدید (C-F₃) و (C-F₂) و حذف پیوندهای (CH₂) و (C-Cl) را نشان می‌دهد چنانکه در شکل 10 (در محدوده‌ای که این تغییرات وجود دارد) نشان داده شده است.

نتایج طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری

برای بررسی جذب فلوئور و حذف کلر از سطح PVC در اثر اصلاح پلاسمایی، طیف تبدیل فوری مادون قرمز نمونه پودری اصلاح نشده و نمونه پودری اصلاح شده PVC توسط پلاسمای SF₆ گرفته شده است. زمان اصلاح و پرتو دهی نمونه‌های پودری توسط پلاسمای 10 دقیقه، فشار عملیاتی محفظه بعد از ورود گاز و شروع فرآیند 20 پاسکال و توان منبع فرکانس رادیویی 40W انتخاب شده است. شکل 8 طیف نمونه پودری اصلاح نشده PVC را نشان می‌دهد. جذب در 3437cm^{-1} مربوط به پیوند کششی هیدروکسیل (O-H) می‌باشد. جذب در 2920cm^{-1} و 2856cm^{-1} مربوط به پیوند کششی گروه عاملی آلکان (CH) است و جذب در 1634cm^{-1} و 1429cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوند کششی (C=C) و پیوند خمشی (CH₂) است. همچنین جذب در قله‌های 1111cm^{-1} و 1170cm^{-1} مربوط به پیوند کششی (C-O) می‌باشد. در نهایت جذب در 774cm^{-1} مربوط به پیوند کششی (C-Cl) که محدوده طیفی آن $750-850\text{cm}^{-1}$ است مربوط می‌شود.

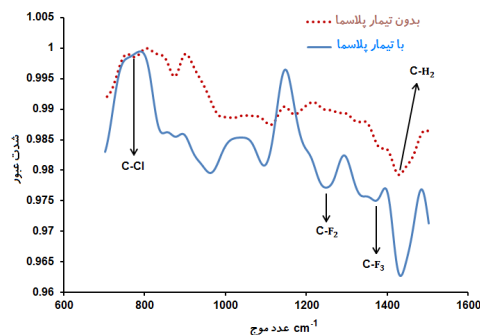


شکل 8. طیف تبدیل فوری مادون قرمز نمونه پودری اصلاح نشده PVC.

می‌تواند مقاومت از دست رفته در طول زمان مصرف و استفاده شدن را برگرداند. نتایج به دست آمده در اینجا اهمیت اصلاح پلاسمایی با گاز SF_6 را بیشتر نشان می‌دهد. چنانچه این پردازش پلاسمایی مقاومت را افزایش و در عین حال رسانندگی را کاهش داده و اتلاف گرمایی الکتریکی را کم می‌کند که اینها شرط لازم برای استفاده مواد بازایستی در کاربردهای عایق سازی الکتریکی است.

جمع‌بندی

در این مقاله یک نوع روش بازیافت PVC مصرف شده با استفاده از اصلاح پلاسمایی سطح معرفی و تشریح شد. در این کار، گاز مورد استفاده برای تولید پلاسمای SF_6 انتخاب شد و منبع توان آن فرکانس رادیویی جفت شده القایی (ICP) با فرکانس $13/56MHz$ در نظر گرفته شد. اصلاح سطح با پلاسمای مذکور باعث تشکیل پوشش آب‌گریز از گروه‌های شامل فلئوئور روی سطح شده و کاهش رطوبت پذیری و افزایش آب‌گریزی سطح را منجر شد. نتایج اندازه‌گیری زوایای تماس نمونه‌های سطح PVC در اصلاح پلاسمایی گاز SF_6 در فشارهای مختلف نشان داد که برای تبدیل آب‌دوستی سطح PVC به آب‌گریزی باید فشار گاز در شروع تشکیل پلاسمای یک مقدار معینی باشد، چنانکه در فشار $21/4$ پاسکال یک سطح آب‌گریز متوسط در اثر پردازش پلاسمایی بوجود آمد. تغییرات زاویه تماس سطح PVC در اصلاح پلاسمایی گاز SF_6 در زمان پرتودهی پلاسمای مختلف نشان می‌دهد زمان‌های 5 و 10 دقیقه، زمان‌های بهینه برای اصلاح سطح در تبدیل آب‌دوستی به آب‌گریزی سطوح نمونه‌ها است و با افزایش زمان از ده دقیقه به بعد، آب‌گریزی سطح از بین می‌رود. در این تحقیق برای مقایسه تأثیر پلاسمای گازهای مختلف



شکل 10. طیف تبدیل فوری مادون قرمز نمونه پودری اصلاح و بدون اصلاح پلاسمایی پی وی سی.

بررسی تأثیر پلاسمای بر مقاومت الکتریکی سطح PVC مصرفی

مقاومت الکتریکی سطح نمونه‌های PVC مصرفی با استفاده از روش بیان شده در بخش قبلی، بعد و قبل از اصلاح پلاسمایی اندازه‌گیری شد، که مقادیر میانگین $1/9 \pm 0,3T\Omega$ و $2/6 \pm 0,3T\Omega$ به ترتیب برای نمونه اصلاح شده و اصلاح نشده به دست آمد. زمان اصلاح و پرتودهی نمونه‌های پودری توسط پلاسمای 10 دقیقه، فشار عملیاتی محفظه بعد از ورود گاز و شروع فرآیند $21/4$ پاسکال و توان منبع فرکانس رادیویی $40W$ انتخاب شدند. نتایج نشان می‌دهند که اصلاح سطح نمونه‌ها به وسیله پلاسمای SF_6 باعث افزایش مقاومت الکتریکی سطح آنها می‌شود. افزایش مقاومت سطح نمونه‌های اصلاح شده، مربوط به جذب فلئوئور و جانشین شده به جای کلر در طول اصلاح پلاسمایی است. بعد از جذب فلئوئور توسط سطح، فلئوئور حرکت الکترونها را با جذب شدید آنها محدود می‌کند و علت آن مربوط به الکترونگاتیویته بالای فلئوئور نسبت به کلر است و این مسأله افزایش در مقاومت سطح را بعد از اصلاح توجیه می‌کند.

مقاومت نهایی PVC اصلاح شده به وسیله پلاسمای نزدیک به مقدار مقاومت‌های PVC بدون مصرف $2/6T\Omega$ است و این نشان می‌دهد که اصلاح پلاسمایی

[3] M.C. Wu, H.C. Liao, H.H. Lo, Chen, S., Lin, Y.Y., Yen, W.C., Zeng, T.W., Chen, C.W., Chen, Y.F. Su, W.F. Nanostructured polymer blends (P3HT/PMMA): Inorganic titania hybrid photovoltaic devices, *Solar energy materials and solar cells* **93**(2009). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.11.024>

[4] R.H. Burgess, *Manufacture and Processing of PVC*. CRC Press (2014).

[5] F.P. La Mantia, *Recycling of PVC and mixed plastic waste*. Canada. ChemTec Publishing, (1996).

[6] T. Yoshioka, K. Furukawa, A. Okuwaki, Chemical recycling of rigid-PVC by oxygen oxidation in NaOH solutions at elevated temperatures. *Polymer degradation and stabilit*, **67** (2000). [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00128-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00128-7)

[7] S.C. Kou, G. Lee, C.S. Poon, W.L. Lai, *Properties of lightweight aggregate concrete prepared with PVC granules derived from scraped PVC pipes*. *Waste Management*, **29** (2009). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.06.014>

[8] S. Tang, O.J. Kwon, N. Lu, H.S. Choi, Surface characteristics of AISI 304L stainless steel after an atmospheric pressure plasma treatment, *Surface and Coatings Technology* **195** (2005). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.071>

[9] S. Tang, N. Lu, J.K. Wang, S.K. Ryu, H.S. Choi, Novel effects of surface modification on activated carbon fibers using a low pressure plasma treatment, *The Journal of Physical Chemistry C* **111**(2007) <https://doi.org/10.1021/jp065907j>

[10] K.S. Siow, L. Britcher, S. Kumar, H.J. Griesser, Plasma methods for the generation of chemically reactive surfaces for

روی سطح نمونه‌ها، تأثیر پلاسمای گاز آرگون روی تر- شونده‌گی سطح PVC زمانی که فشار گاز پلاسما در محدوده 13/3Pa-200Pa تغییر می‌کرد، بررسی شد. تیمار پلاسمائی گاز آرگون باعث آب‌دوست‌تر شدن نمونه‌های PVC در همه فشارها شده است و این ویژگی می‌تواند در انتخاب نوع و مقدار پوشش و اسپری رنگ روی سطح این پلیمرها مورد استفاده قرار گیرد.

آنالیز طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه پودری اصلاح نشده و نمونه پودری اصلاح شده PVC توسط پلاسمای SF_6 جذب فلئوئور و تشکیل پیوندهای جدید $(C-F_2)$ و $(C-F_3)$ و حذف پیوندهای $(C-Cl)$ و (CH_2) را نشان داد. آنالیز مقاومت الکتریکی سطح نمونه‌ها افزایش مقاومت الکتریکی سطح در اثر اصلاح پلاسمای SF_6 را بیان کرد که مربوط به جذب فلئوئور و جانشین شده به جای کلر در طول اصلاح پلاسمایی است. در این تحقیق T اصلاح سطح پلاسمایی توانست مقاومت الکتریکی سطح از دست رفته در طول زمان مصرف و استفاده شدن را برگرداند و آنها را برای استفاده در کاربردهای عایق سازی الکتریکی، به‌عنوان مواد مطلوب، مناسب سازد.

مرجع‌ها

[1] G. Cravotto, *Polymer chemistry: a practical approach*, Oxford University Press, (2005).

[2] W. Ao, J.S. Lim, P.K. Shin, Preparation and characterization of plasma polymerized methyl methacrylate thin films as gate dielectric for organic thin film transistor. *Journal of Electrical Engineering and Technology* **6** (2011) <https://dx.doi.org/10.5370/JEET.2011.6.6.836>

- devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, **35** (2003).
<https://doi.org/10.1002/sia.1518>
- [17] W.C. Bento, R.Y. Honda, M.E. Kayama, W.H. Schreiner, N.C. Cruz, E.C. Rangel, Hydrophilization of PVC surfaces by argon plasma immersion ion implantation. *Plasmas and polymers*, **8**(2003).
<http://hdl.handle.net/11449/35202>
- [18] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement, *Nuclear instruments and methods in physics research section B: Beam interactions with materials and atoms* **208** (2003).
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)00644-X](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00644-X)
- [19] S.J. Park, K.S. Cho, C.G. Choi, Effect of fluorine plasma treatment on PMMA and their application to passive optical waveguides, *Journal of colloid and interface science*, **258** (2003).
[https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00094-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00094-2)
- [20] G. Lins, Emission spectroscopy and Mie scattering on an inductively coupled plasma torch. *Contributions to Plasma Physics*, **40** (2000).
- [21] G. Holland, A.N. Eaton, *Applications of plasma source mass spectrometry*. Cambridge. roy.soc.chem (1991).
- [22] R. Förch, H. Schönherr, H. Schonherr, A.T.A. Jenkins, eds., *Surface design: applications in bioscience and nanotechnology*. John Wiley & Sons (2009).
- [23] J.T. Cieśliński, K.A. Krygier, Sessile droplet contact angle of water–Al₂O₃, water–TiO₂ and water–Cu nanofluids, *Experimental Thermal and Fluid Science* **59** (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2014.06.004>
- biomolecule immobilization and cell colonization -A review, *Plasma processes and polymers* **3** (2006).
<https://doi.org/10.1002/ppap.200600021>
- [11] O.J. Kwon, S. Tang, S.W. Myung, N. Lu, H.S. Choi, Surface characteristics of polypropylene film treated by an atmospheric pressure plasma, *Surface and Coatings Technology* **192** (2005).
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.09.018>
- [12] S. Tang, O.J. Kwon, N. Lu, H.S. Choi, Surface characteristics of AISI 304L stainless steel after an atmospheric pressure plasma treatment, *Surface and Coatings Technology* **195** (2005).
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.071>
- [13] S. Tang, N. Lu, J.K. Wang, S.K. Ryu, H.S. Choi, Novel effects of surface modification on activated carbon fibers using a low pressure plasma treatment, *The Journal of Physical Chemistry C III* (2007).
<https://doi.org/10.1021/jp065907j>
- [14] K.S. Siow, L. Britcher, S. Kumar, H.J. Griesser, Plasma methods for the generation of chemically reactive surfaces for biomolecule immobilization and cell colonization-a review, *Plasma processes and polymers* **3** (2006).
<https://doi.org/10.1002/ppap.200600021>
- [15] R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt, K.H. Schoenbach, *Low temperature plasma physics: fundamental aspects and applications*, Berlin, Wiley-VCH (2001).
- [16] E.C. Rangel, W.C.A. Bento, M.E. Kayama, W.H. Schreiner, N.C. Cruz, Enhancement of polymer hydrophobicity by SF₆ plasma treatment and argon plasma immersion ion implantation. *Surface and Interface Analysis: An International Journal*

- [31] R.A. Fouracre, G. Leonidopoulos, R.I. Frame, Effect of solvents on surface resistivity measurement of polymer films. *Polymer testing*, **7** (1987). [https://doi.org/10.1016/0142-9418\(87\)90003-1](https://doi.org/10.1016/0142-9418(87)90003-1)
- [32] PV-Module Backsheets: *1200 DUN-SOLARTM TPT*, DUNMORE Europe, (2010).
- [33] ASTM Standard D257-99, *Standard test methods for DC resistor or conductance of insulating materials*, ASTM, (1999).
- [34] DS/EN 1149-1:2006, *Protective clothing - Electrostatic properties - Part 1: Test method for measurement of surface resistivity*, Danish Standards, (2006).
- [24] J.H. Moon, D.Y. Kim, S.H. Lee, Spreading and receding characteristics of a non-Newtonian droplet impinging on a heated surface, *Experimental Thermal and Fluid Science*, **57** (2014). <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2014.04.003>
- [25] C. Della Volpe, D. Maniglio, M. Morra, S. Siboni, The determination of a 'stable-equilibrium' contact angle on heterogeneous and rough surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **206** (2002). [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00072-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00072-9)
- [26] M. Bortolotti, M. Brugnara, C. Della Volpe, S. Siboni, Numerical models for the evaluation of the contact angle from axisymmetric drop profiles: a statistical comparison, *Journal of colloid and interface science* **336** (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.055>
- [27] J.B. Lee, N. Laan, K.G. de Bruin, G. Skantzaris, N. Shahidzadeh, D. Derome, J. Carmeliet, D. Bonn, Universal rescaling of drop impact on smooth and rough surfaces, *Journal of Fluid Mechanics*, **786** (2016). <https://hdl.handle.net/11245/1.508925>
- [28] N. Giovambattista, P.G. Debenedetti, P.J. Rossky, Effect of surface polarity on water contact angle and interfacial hydration structure, *The Journal of Physical Chemistry B*, **111** (2007). <https://doi.org/10.1021/jp071957s>
- [29] W. Grellmann, S. Seidler, eds., *Polymer testing*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG (2013).
- [30] B.N. Hendy, Measurement of the electrical conductivity of antistatic polymer film surfaces, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, **13** (1980). <https://doi.org/10.1088/0022-3735/13/9/004>