



طراحی و ساخت سیستم پلاسمایی کم فشار برای آبگریز کردن منسوجات چرمی بر اساس فرآیند پلیمریزاسیون پلازما

علیرضا محمدیان پورطالاری

استادیار گروه فیزیک، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

amp_pprc@yahoo.com

ارسال: مرداد ماه ۱۴۰۲ پذیرش: مرداد ماه ۱۴۰۲

چکیده

هدف از این کار ایجاد پوشش‌های آبگریز بر روی چرم طبیعی توسط پلازما است. فرآیند پلیمریزاسیون از طریق یک سیستم پلاسمایی کم فشار و با استفاده از ترکیب گاز آرگون و مونومر هگزا متیل دی سیلوکسان (HMDSO) انجام می‌شود. در این فرآیند، مونومر توسط تشکیل رادیکال‌های آزاد به پلیمرهای پلازما تبدیل می‌شود و ترکیب مجدد آنها در مکان‌های رادیکالی در طول رشد فیلم، باعث ایجاد ساختارهایی با اتصال عرضی و نفوذ ناپذیر روی بستر چرمی می‌شود. این مقاله، نتایج حاصل از پروژه طراحی و ساخت سیستم پلاسمایی کم فشار برای آبگریز کردن چرم طبیعی را گزارش می‌دهد که توسط نویسنده مقاله در مرکز تحقیقات چرم و کفش دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز انجام شده است.

کلمات کلیدی: پلیمریزاسیون پلاسمایی، چرم، لایه آبگریز، مونومر.

۱- مقدمه

چرم یک ماده طبیعی است که معمولاً برای تولید طیف وسیعی از کفش‌ها استفاده می‌شود. بسته به نوع کفش و کاربرد مورد نظر آن، نوع متفاوتی از چرم با ویژگی‌های خاص مورد نیاز است. برای این منظور در طول عملیات پس از دباغی^۱، تعداد زیادی از افزودنی‌ها برای بهبود خواص چرم و مقاومت در برابر آب، استفاده می‌شود [۱]. چرم یک ماده آبدوست است و گروه‌های قطبی باقیمانده از اسید آمینه الیاف کلاژن، برهمکنش آنرا با مولکول‌های آب تقویت می‌کند [۲]. خاصیت آبدوست^۲ بودن در کاربردهای خاصی از چرم، مطلوب نبوده و لذا با استفاده از ترکیبی از مواد شیمیایی خاص و عوامل فعال سطحی، آنرا در برابر آب مقاوم می‌کنند [۳]. روش‌های آبگریز^۳ کردن بادوام تر عمدتاً بر اساس ترکیباتی از جمله کلروفلوئوروکربن‌ها (CFC)، پرفلوئوروکربن‌ها (PFCs)، هیدروفلوئوروکربن‌ها (HFC) و هیدروکلروفلوئوروکربن‌ها (HCFCs) که به عنوان گازهای گلخانه‌ای (GHG) در نظر گرفته می‌شوند، چندان مطلوب نیست [۴]. همچنین روش‌های مرسوم برای دستیابی به چرم آبگریز، شامل استفاده از حلال‌ها و واکنشگرهای شیمیایی آلی نیز به دلیل دفع پساب‌های مضر موجود در حمام‌های عملیات، سبب مشکلات زیست‌محیطی می‌شوند [۵].

¹ Tanning

² Hydrophilic

³ Hydrophobic

اگرچه تا کنون تلاش هایی برای افزایش آبگریزی بسترهای بر پایه منسوج از طریق فناوری پلاسما انجام شده است، ولی در مورد لایه نشانی از طریق پلاسما بر روی چرم طبیعی، مطالعات کمی صورت گرفته است. هدف این پروژه که در مرکز تحقیقات چرم و کفش دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز انجام شد، استفاده از فرآیند پلیمریزاسیون پلاسما^۱ به عنوان یک روش اکولوژیکی برای ایجاد آبگریزی سطحی بر روی چرم طبیعی می باشد. در فرآیند پلیمریزاسیون پلاسما، مقادیر کمی از واکنشگرهای شیمیایی استفاده می شود و به علت زمان های عملیات کوتاه مدت، مواد کمی نیاز به دفع دارند و لذا این روش که از طریق فناوری پلاسما انجام می گیرد، دارای مزایای زیست محیطی نیز می باشد.

۲- بیان مسئله

پلیمریزاسیون پلاسمایی از منابع پلاسما استفاده می کند و با یک تخلیه تابان^۲، انرژی لازم برای تکه تکه کردن مونومر گازی یا مایع که اغلب حاوی یک گروه عاملی وینیل^۳ است را فراهم کرده و باعث آغاز پلیمریزاسیون می شود. پلیمرهایی که از این روش به وجود می آیند، عموماً دارای انشعاب ها و اتصال های عرضی زیاد هستند و به خوبی به سطح جامد می چسبند. در واقع پلیمرهای پلاسما را از آنجایی که روی یک بستر رشد می کنند، می توان نوعی پلیمر پیوندی در نظر گرفت. این پلیمرها به تشکیل رسوب سطحی تقریباً یکنواخت، شناخته شده هستند که یکی از ویژگی های مطلوب آنها محسوب می شود. پلیمرهای تشکیل شده از این فرآیند به دلیل وجود گونه های منتشر شونده متعدد در پلاسما، اغلب اتصال عرضی ایجاد می کنند و شاخه ها را تشکیل می دهند که به این فرآیند مزیت می بخشد، زیرا پلیمرهای پرشاخه می توانند مستقیماً و بدون انحلال، رسوب کنند. به عبارت دیگر، بزرگترین مزیت فرآیند پلیمریزاسیون پلاسمایی این است که پلیمرها را می توان به طور مستقیم به سطح مورد نظر متصل کرد، در حالی که شاخه ها در حال رشد می باشند.

امروزه پلیمریزاسیون پلاسمایی به عنوان یک فرآیند مهم در تشکیل مواد جدید و اصلاح سطح پلیمرها پذیرفته شده است و مزیت اصلی آن، ایجاد یک فیلم نازک منسجم بر روی بستر از طریق لایه نشانی^۴ است. پلیمرهایی که به روش پلیمریزاسیون پلاسمایی تولید می شوند، به صورت رسوب های حل نشدنی به خوبی به بستر می چسبند. این روش برای ایجاد پوشش های بدون سوراخ با ضخامت ۱۰۰ میکرومتر تا ۱ میکرومتر با پلیمرهای نامحلول روی حلال بسیار کاربردی است [۶]. در اغلب پلیمرهای پلاسمایی که برای پوشش مواد جامد به کار می روند، انتخاب مناسب مونومر برای ایجاد لایه نازک مقاوم بر روی بستر، باعث مهار خوردگی، خراش، سایش و نفوذپذیری می شود. به طور کلی می توان کاربرد پلاسما در پلیمرها را به دو دسته تقسیم نمود [۷]. دسته اول، اصلاح سطح پلیمرها می باشد که می توان به آبدوست یا آبگریز کردن سطح پلیمرها اشاره کرد. در این روش امکان حذف پیوندهای ضعیف سطح پلیمرها و ایجاد پیوندهای جدید وجود دارد و در اصلاح سطوح منسوجات، آنتی باکتریال کردن سطوح وسایل پزشکی و ساخت قطعات الکترونیکی کاربرد وسیعی دارد. دسته دوم، پلیمریزه نمودن مونومرهای گازی و رسوب نشانی آنها بر روی بستر است. البته دسته دیگری نیز می توان به دو دسته فوق اضافه نمود که در آن مونومرهای مایع پلیمریزه می شوند [۸]. در این روش، ماده مونومر خود نقش بستر را دارد و در معرض پلاسمای غیرشیمیایی یک گاز خنثی (مانند گاز آرگون^۵) قرار می گیرد. پلاسمای آرگون به گونه ای بر مونومر تاثیر می گذارد و رادیکال ایجاد می کند که آغازگر واکنش را تغییر می دهد [۹].

تشکیل پلاسما برای پلیمریزاسیون به موارد زیادی بستگی دارد. الکترونیایی با انرژی ۱۰~۱ eV و چگالی های الکترونی 10^9 تا 10^{12} الکترون در هر سانتیمتر مکعب، برای ایجاد حالت پلاسمای مطلوب، مورد نیاز است. تشکیل یک پلاسمای دمایی پایین اهمیت دارد، دمایی الکترون با دمایی گاز برابر نیست و دارای نسبت $\frac{T_e}{T_g}$ از ۱۰ تا ۱۰۰ است، که باعث می شود این فرآیند بتواند در محدوده دمایی اتاق نیز رخ دهد. این ویژگی مفیدی است، زیرا پلیمرها در دماهای بالا تجزیه می شوند. در واقع اگر از پلاسمای

¹ Plasma Polymerization

² Glow Discharge

³ Vinyl Group

⁴ Sputtering

⁵ Argon (Ar)

دمای بالا استفاده شود، پلیمرها پس از تشکیل تجزیه می‌شوند یا هرگز تشکیل نمی‌شوند. به عبارت دیگر این فرآیند مستلزم یک پلاسمای غیر تعادلی ترمودینامیکی است که در آن مونومرهای باردار انرژی جنبشی بیشتری نسبت به مونومرهای خنثی دارند و باعث انتقال انرژی به یک بستر، به جای یک مونومر خنثی، می‌شوند. میزان انرژی جنبشی این واکنش‌ها اکثراً به نوع گاز مونومر بستگی دارد که باید در حالت گازی یا بخار باشد. علاوه بر این، پارامترهای مهم دیگری مانند قدرت، فشار، نرخ جریان، فرکانس، فاصله الکترودها و پیکربندی راکتور مطرح می‌باشند.

مولکول‌های با جرم مولی پایین تر سریع تر از مولکول‌های با جرم مولی بالاتر هستند. جرم مولی در رسوب پلیمر به نرخ جریان مونومر وابسته است، بنابراین یک مونومر سنگین نیاز به جریان سریع تری دارد و به احتمال زیاد منجر به افزایش فشار و کاهش نرخ پلیمریزاسیون می‌شود. افزایش فشار منجر به کاهش نرخ پلیمریزاسیون می‌شود و کاهش یکنواختی رسوب را در بردارد، زیرا یکنواختی رسوب توسط فشار ثابت کنترل می‌شود. دلیل اینکه در فرآیند پلیمریزاسیون پلاسمایی، پلاسماهای فشار بالا یا فشار اتمسفری معمولاً به اندازه پلاسماهای فشار پایین یا تحت خلاء استفاده نمی‌شوند، همین است. در فشار بیشتر از 10 Torr الیگومرها^۱ بر روی سطح الکتروود تشکیل می‌شوند و مونومرها نیز می‌توانند آنها را روی سطح حل کنند و درجه پلیمریزاسیون کاهش می‌یابد. در فشارهای کم، سطوح واکنش پذیر مونومر کمتری دارند و پلیمرهایی با جرم مولی بالا رشد می‌کنند. درجه پلیمریزاسیون^۲، به تعداد واحدهای مونومری موجود در یک ماکرومولکول، پلیمر یا الیگومر اطلاق می‌گردد. متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$DP_n \equiv X_n = \frac{M_n}{M_0} \quad (1)$$

که در آن M_n وزن مولکولی متوسط عددی و M_0 وزن مولکولی متوسط واحد مونومری می‌باشد. در واقع متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون، درجه پلیمریزاسیونی است که از طریق وزن کسر مولی یا تعداد مولکولهای هر پلیمر بدست می‌آید. این عدد تغییر در اندازه مولکول پلیمر را منعکس نمی‌کند، بلکه فقط میانگین تعداد واحدهای مونومر را نشان می‌دهد. با این حال، معمولاً DP_n را به عنوان تعداد واحدهای تکراری تعریف می‌کنند، جایی که برای کوپلیمرها^۳ واحد تکرار ممکن است با واحد مونومر یکسان نباشد. مونومر مورد استفاده در طراحی و ساخت سیستم پلیمریزاسیون پلاسمایی در این پروژه یک مایع فرار بی رنگ به نام هگزا متیل دی سیلوکسان^۴ می‌باشد که وزن مولکولی آن برابر با 162.38 و چگالی آن در دمای 25°C برابر با $0.764 \frac{g}{mL}$ است. این ماده به طور گسترده در محصولات آرایشی، دئودورانت‌ها، لوسیون‌ها، پوشش‌های ضد آب شیشه ماشین‌ها، افزودنی‌های خوراکی و برخی صابون‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین در صنایع الکترونیک برای تولید نیمه رساناها و برای برخی از تشخیص‌های پزشکی و بالینی کاربرد دارد. هگزا متیل دی سیلوکسان می‌تواند به عنوان عامل خاتمه دهنده تولید سیلیکون‌های مایع عمل کند و گاهی اوقات نیز از آن برای کریستالیزه کردن ترکیبات با چربی بالا استفاده می‌شود.

۳- مواد و روش‌ها

۳-۱- مونومر

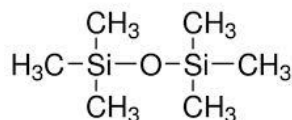
در این پروژه، ترکیب سیلیکونی غیرخورنده و غیر سمی هگزا متیل دی سیلوکسان به عنوان ماده روکش پلاسمایی انتخاب و گاز بی اثر آرگون نیز به عنوان حامل برای مونومر استفاده شده است. هگزا متیل دی سیلوکسان یک ماده شیمیایی از خانواده ارگانوسیلیکون‌ها با فرمول شیمیایی $O[Si(CH_3)_2]_2$ است:

¹ Oligomer

² Degree of Polymerization (DP)

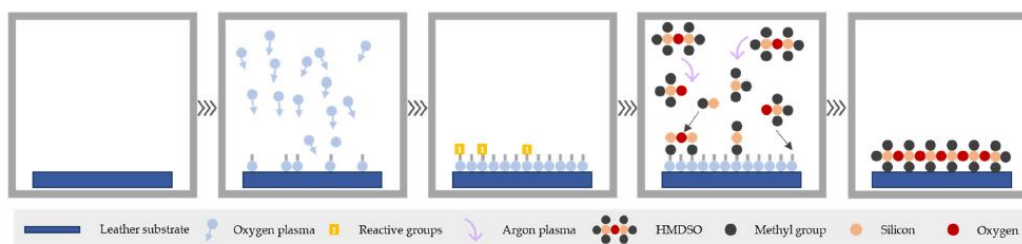
³ Copolymer

⁴ Hexamethyldisiloxane (HMDSO)



شکل ۱- ساختار شیمیایی هگزامتیل دی سیلوکسان

این مونومر، به عنوان یک حلال و واکنش دهنده در سنتزهای آلی استفاده می شود و از هیدرولیز تری متیل سیلیل کلرید^۱ تولید می شود. در روش ارائه شده، پلاسمای آرگون انرژی مورد نیاز برای تکه تکه کردن مونومر گازی یا مایع را که اغلب حاوی یک گروه عاملی وینیل است، فراهم می کند و فرآیند پلیمریزاسیون آغاز می شود. پلیمرهایی که از این روش تولید می شوند عموماً دارای انشعاب ها و اتصال های عرضی زیاد هستند و به خوبی به سطح چرم می چسبند. بزرگترین مزیت این فرآیند اینست که پلیمرها را می توان به طور مستقیم به سطح مورد نظر متصل کرد. شکل (۲)، مراحل فرآیند پلیمریزاسیون پلاسمای بر اساس رسوب مونومر HMDSO نشان می دهد:

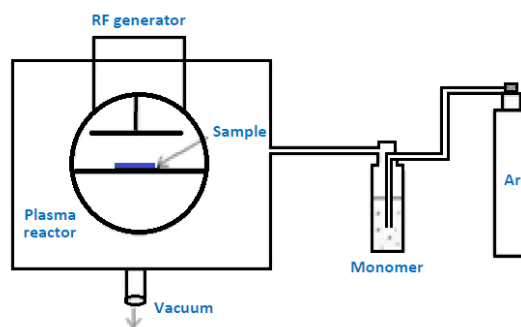


شکل ۲- مراحل فرآیند پلیمریزاسیون پلاسمایی

در مرحله اول، فعال سازی با پلاسمای برای ایجاد مکان های رادیکالی که در آن مونومر HMDSO واکنش نشان دهد، انجام می شود و چسبندگی سطوح غیر واکنش پذیر یا غیر قابل خیس شدن را تسهیل می نماید. نوع مکانیزم هایی که در این مرحله به اثر فعال سازی کمک می کنند به نوع ماده و ماهیت گاز پلاسمای بستگی دارد. در این سیستم از اکسیژن به عنوان یک گاز فعال، برای فراهم کردن چرم با عملکردهای سطحی موثر استفاده شد که به طور کامل قطبیت نمونه های چرمی را معکوس نموده و ترشوندگی سطح آن را افزایش داده تا رسوب مونومر HMDSO را بهبود می بخشد. در ادامه فرآیند پلیمریزاسیون پلاسمایی مونومر HMDSO توسط پلاسمای پلیمریزه می شود. اساس این فرآیند، تبدیل مولکول هایی با وزن مولکولی کم (مونومر) به مولکول هایی با وزن مولکولی زیاد (پلیمر) به کمک ذرات پرانرژی پلاسمای مانند الکترون ها، یون ها و رادیکال های آزاد است. برای انتخاب روش مناسب اصلاح سطح یک پلیمر، باید سه عامل در نظر گرفته شود. این عوامل عبارتند از ساختار شیمیایی پلیمر، خواص سطحی مورد نظر و هندسه سطح که مربوط به وجود یا عدم وجود تخلخل یا ناهمگونی های فیزیکی و شیمیایی روی سطح پلیمر است.

۳-۲- طرح کلی سیستم پلاسمایی کم فشار

طرح کلی سیستم پلاسمایی کم فشار برای لایه نشانی بر روی چرم طبیعی در شکل (۳) ارائه شده است:



شکل ۳- طرح کلی سیستم پلاسمایی کم فشار

^۱ Trimethylsilyl Chloride

در طراحی و ساخت این سیستم پلاسمایی کم فشار، از یک سامانه ژنراتور فرکانس رادیویی^۱ با فرکانس 13.56 MHz و با توان بیشینه 150 W استفاده شده است. این ژنراتور، به همراه شبکه تطبیق امپدانس آن، یک مجموعه کامل مولد پلاسمای فرکانس رادیویی را تشکیل می دهد. سیم پیچ RF در این سیستم، روی محفظه شیشه ای پیچیده شده و پلاسمای داخل محفظه بدون حضور الکترودهای مستقیم تشکیل می شود. دو فلنج کناری متصل به پمپ خلاء و ورودی گاز بر روی محفظه تعبیه شده است. خلاء سنج^۲ و پمپ روتاری^۳ به ترتیب برای تشخیص مقدار خلاء و تخلیه محفظه پلاسمای استفاده می شود.

۳-۳- شرح عملیات

در طی عملیات که در فشار 40 Pa به مدت 10~120 s انجام گرفت، مونومر HMDSO نگهداری شده در دمای 25°C، توسط گاز آرگون، حباب دار شد و به مخزن پلاسمای تزریق گردید. از گاز آرگون با دبی جریان 500 mL/min به عنوان گاز حامل استفاده شد. دلیل استفاده از گاز آرگون برای تولید پلاسمای فراوان بودن و ارزان تر بودن آن نسبت به سایر گازها می باشد. همچنین اولین پتانسیل یونش گاز آرگون از گازهایی مانند هلیوم، فلئور و نئون بالاتر است و در نتیجه الکترون گیری آن راحت تر از الکترون گیری سایر گازها می باشد. در این عملیات، یون های مورد نظر، مدت زمان بیشتری در محیط باقی ماندند و ماده مونومر در حالی که از طریق سیم پیچ RF به انتهای خلاء دستگاه رانده می شد، به صورت لایه نازک یکنواخت بر روی سطح نمونه پخش شد. نمونه های مورد مطالعه، تکه هایی از چرم طبیعی دباغی شده با موادی بر پایه آلومینیوم و زیرکونیوم، به ضخامت 1 mm و وزن در واحد سطح 400 g/m² بودند.

۳-۴- مراحل فرآیند پلیمریزاسیون پلاسمای

به طور کلی مراحل فرآیند پلیمریزاسیون پلاسمای شامل سه مرحله مختلف زیر است:

- **مرحله فعال سازی:** در مرحله اول فعال سازی با پلاسمای برای ایجاد مکان های رادیکالی که در آن مونومر HMDSO واکنش نشان می دهد، انجام می شود و چسبندگی سطح چرم غیر واکنش پذیر یا غیر قابل خیس شدن را تسهیل می کند. نوع مکانیزم هایی که در مرحله اول به اثر فعال سازی کمک می کنند به ماهیت گاز پلاسمای بستگی دارند. از گاز اکسیژن به عنوان یک گاز فعال، برای آماده کردن چرم با عملکردهای سطحی مناسب استفاده می شود، در واقع گاز اکسیژن قطبیت نمونه های چرمی را معکوس کرده و خیس شوندگی سطح آنها را افزایش می دهد تا لایه نشانی و رسوب HMDSO را بهبود بخشد. علاوه بر این عوامل، فشار، قدرت پلاسمای و زمان فعال سازی گاز مورد استفاده نیز بسیار مهم است.
- **مرحله پلیمریزاسیون:** در مرحله دوم مونومر HMDSO برای تولید پلیمریزاسیون توسط پلاسمای اضافه می گردد. این مونومر در شرایط محیطی در حالت مایع دارد، ولی با قرار گرفتن در شرایط خلاء به گاز تبدیل می شود. فاز گازی مونومر HMDSO، آنرا مستعد تحریک شدن توسط یک منبع انرژی می کند که باعث ایجاد رادیکال های سیلیکون و اتمهای سیلیکون، هیدروژن، کربن و اکسیژن می شود و بر روی سطح چرم برهم کنش کرده و یک لایه پوشش نازک بر روی سطح چرم قرار می گیرد. در این مرحله، آرگون به عنوان گاز رسانا به مخزن تزریق می شود و چون یک گاز بی اثر است، با مونومر واکنش نمی دهد. خواص لایه تازه رسوب داده شده، هم به ماهیت مونومر مورد استفاده و هم به شرایط مختلف استفاده شده در طول فرآیند بستگی دارد. پارامترهایی که تا حد زیادی بر پردازش سطح چرم تأثیر می گذارند و آبگریزی بدست آمده را تعیین می کنند، جریان پمپ، گاز رسانا، زمان پوشش و تعداد لایه ها هستند.

¹ Radio Frequency Generator (RF Generator)

² Vacuum Gauge

³ Rotary Pump

• **مرحله حکاکی:** پس از مرحله پلیمریزاسیون، یک فرآیند زدایش^۱ سریع با گاز اکسیژن برای تقویت لنگر لایه HMDSO پلیمریزه شده و دستیابی به پوشش هایی با ضخامت قابل توجه و موثر انجام می شود.

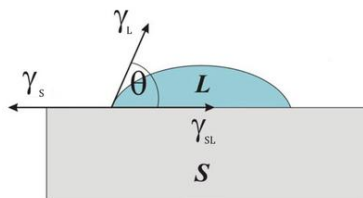
البته عملیات پلاسمایی دیگری نیز موسوم به فناوری پلاسمای حفاظتی، برای ایجاد نانو پوشش های آبنگریز با خاصیت پایدار^۲ بر روی منسوجات پارچه ای، کتان و لباس های ورزشی وجود دارد. اخیراً گروه یورو پلازما^۳ اقدام به تهیه پوشش های پلاسمای حفاظتی نموده است که جایزه ارزشمند نمایشگاه بین المللی فناوری نساجی و پوشاک^۴ را در سال ۲۰۱۵ به عنوان بهترین نوآوری در لباس های ورزشی، کسب کرده است. امروزه شرکت های معروف در سراسر جهان از این فناوری برای پوشش دهی حفاظتی دستگاه های الکترونیکی (مانند تلفن همراه، تبلت، هدفون، تجهیزات و قطعات الکترونیکی)، تجهیزات پزشکی پلاستیکی و منسوجات استفاده می کنند. نانو پوشش های آبنگریز، پوشش هایی هستند که در کارخانه ها به پارچه ها اضافه می کنند تا آنها را در آبنگریز کردن تقویت کنند و اغلب بر پایه فلوروپلیمر^۵ هستند. این پوشش ها بسیار نازک بوده و همیشه اثرگذار نیستند. نانو پوشش های آبنگریز اغلب همراه با پارچه های ضد آب مانند گورتکس^۶ استفاده می شوند تا از اشباع شدن لایه بیرونی پارچه با آب جلوگیری کنند. این اشباع که ترشوندگی^۷ نامیده می شود، می تواند باعث انتقال رطوبت از طریق غشای قابل تنفس پارچه شده و آب را از آن عبور دهد. بنابراین نانو پوشش های آبنگریز با گذشت زمان از بین می روند و خاصیت آبنگریزی خود را از دست می دهند.

۴- زاویه تماس آب^۸ و انرژی آزاد سطح^۹

برای اندازه گیری زاویه تماس بین جامد و مایع از معادله یانگ^{۱۰} استفاده می شود [۱۰]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_L \cos \theta \quad (2)$$

که در آن γ_S انرژی آزاد سطح جامد، γ_L انرژی آزاد سطح مایع، γ_{SL} انرژی آزاد سطح مربوط به فصل مشترک جامد و مایع θ زاویه تماس اندازه گیری شده بین قطره مایع و سطح جامد است. معادله (۲) در واقع یک موازنه نیرو برای سیستم دو فازی جامد - مایع^{۱۱} در حالت تعادل است و هندسه آن در شکل (۴) نشان داده شده است:



شکل ۴- زاویه تماس بین قطره مایع و سطح جامد

معادله یانگ و اندازه گیری زاویه تماس بر اساس این معادله بیش از دو ده سال است که شناخته شده و هنوز هم به عنوان مبنایی برای محاسبه SFE مواد پلیمری استفاده می شود. در سال های اخیر، مطالعات بیشتری بر روی پدیده هایی همچون جذب، کاتالیز و خیس شدن که در سطح مشترک سیستم دو فازی جامد - مایع رخ می دهند، انجام شده است. در روش دیگری برای محاسبه SFE

¹ Etching

² Durable Water Repellent (DWR)

³ Europlasma Group

⁴ ITMA

⁵ Fluoropolymer

⁶ GORE-TEX

⁷ Wettability

⁸ Water Contact Angle (WCA)

⁹ Surface Free Energy (SFE)

¹⁰ Young Equation

¹¹ Two-Phase System (Solid-Liquid)

از مدل فوکس^۱ استفاده می شود. فوکس بر اساس فرضیه برتلوت^۲ که محدود به برهمکنش های بین سطحی لاندن^۳ می باشد معادله زیر را ارائه نمود [۱۱]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (3)$$

او همچنین با استفاده از معادلات (۲) و (۳)، رابطه زیر برای محاسبه SFE یک جامد غیر قطبی بدست آورد:

$$\gamma_S = \gamma_S^d = \frac{\gamma_L^2(1 + \cos \theta)^2}{4 \gamma_L^d} \quad (4)$$

اُونز و ونت، معادله فوکس را تعمیم دادند و سهم ناشی از نیروهای قطبی را نیز در نظر گرفتند [۱۲]. آنها با فرض کردن مجموع تمام بخش های پراکنده (d) و قطبی (p)، معادله زیر را ارائه کردند:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (5)$$

بر اساس مدل اُونز و ونت^۴، زاویه تماس مایعاتی که کشش سطحی بخش های پراکنده و قطبی آنها مشخص است، از رابطه زیر تعیین می شود:

$$\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} = \frac{1}{2} \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (6)$$

این مدل، زاویه تماس (θ) و بخش های پراکنده و قطبی کشش های سطحی جامد (γ_S) و مایع (γ_L) را در نظر می گیرد و بر اساس آن می توان انرژی آزاد سطح کل را به شکل معادله خطی ($Y = mX + c$) نوشت:

$$Y = \frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} X + \sqrt{\gamma_S^d} \quad (7)$$

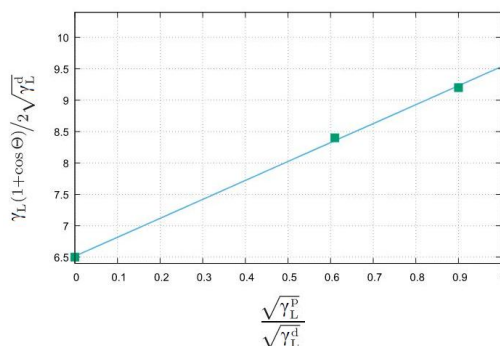
که در آن شیب خط (m) و عرض از مبدأ خط (c) از روابط زیر بدست می آیند:

$$m = \sqrt{\gamma_S^p}, \quad c = \sqrt{\gamma_S^d} \quad (8)$$

مقدار X نیز برابر است با:

$$X = \frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}} \quad (9)$$

در این معادلات Y و X به ترتیب مقادیر انرژی آزاد سطح کل و نسبت کشش سطحی بخش های پراکنده و قطبی مایع آزمایش هستند. این پارامترها را می توان با ایجاد یک خط رگرسیون ارزیابی کرد:



شکل ۵- خط رگرسیون برای تعیین انرژی سطحی

¹ Fowkes Method

² Berthelot Hypothesis

³ Interfacial London Interactions

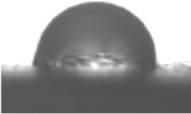



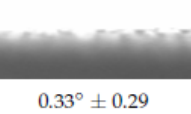
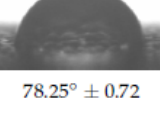
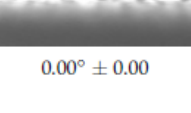

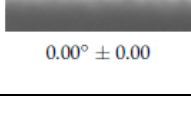
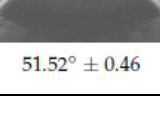
⁴ Owens-Wendt Method

از آنجایی که یک خط رگرسیون مبتنی بر تنها دو یا سه نقطه، نمی تواند حاوی اطلاعات دقیقی در مورد نتیجه باشد، لذا اندازه گیری زاویه تماس با تعداد دفعات تکرار زیاد آزمایش توصیه می شود.

۵- نتایج تجربی

در آزمایشات و اندازه گیری های تجربی، قطرات آب مقطر با حجم ثابت $20 \mu L$ با استفاده از سرننگ بر روی سطح نمونه های چرم طبیعی تریق گردید و در فواصل زمانی مختلف، زوایای تماس آب و جذب آب بر روی سطح نمونه ها، قبل و بعد از فرآیند پلیمریزاسیون پلاσμα اندازه گیری شد. اندازه گیری طبق استاندارد *BS EN 828:2013* اروپا^۱ انجام گرفت. تغییرات زوایای تماس آب روی نمونه عمل آوری شده با زوایای تماس آب روی نمونه عمل آوری نشده مقایسه شدند. اندازه گیری ها در زمانهای مختلف 0 min ، 5 min ، 15 min ، 25 min و 60 min انجام شد و پس از لایه نشانی با فرآیند پلیمریزاسیون پلاσμα تا ترشوندگی نمونه های چرم طبیعی به عنوان تابعی از زمان پیگیری گردید.

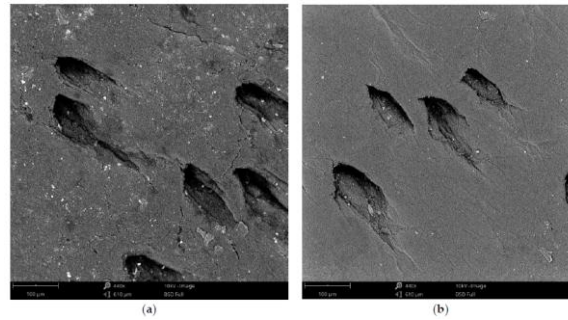
جدول ۱- زمان جذب و زاویه تماس در نمونه های چرم عمل آوری شده و عمل آوری نشده با فرآیند پلیمریزاسیون پلاσμα

زمان جذب (دقیقه)	زاویه تماس آب	
	نمونه عمل آوری نشده	نمونه عمل آوری شده
$t = 0 \text{ min}$	 $81.83^\circ \pm 1.58$	 85.48 ± 0.76
$t = 5 \text{ min}$	 $66.41^\circ \pm 2.66$	 $83.43^\circ \pm 0.77$
$t = 15 \text{ min}$	 $0.33^\circ \pm 0.29$	 $78.25^\circ \pm 0.72$
$t = 25 \text{ min}$	 $0.00^\circ \pm 0.00$	 $76.97^\circ \pm 2.38$
$t = 60 \text{ min}$	 $0.00^\circ \pm 0.00$	 $51.52^\circ \pm 0.46$

سیستم با دوربین CCD و نرم افزار پردازش و اکتساب داده ها بر پایه کامپیوتر تجهیز شده بود. عکس های قطره آب با سرعت 1 فریم بر ثانیه توسط دوربین گرفته شد. برای هر یک از نمونه ها ۵ اندازه گیری زاویه تماس مختلف انجام شد و اندازه گیری ها برای یک نمونه ۵ بار تکرار گردید و سپس مقادیر میانگین محاسبه شدند.

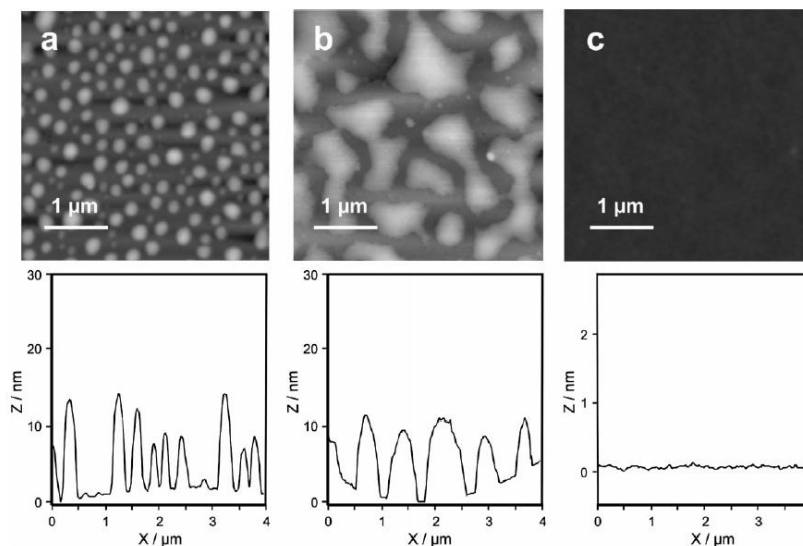
¹ BS EN 828:2013. Determination by measurement of contact angle and surface free energy of solid surface

برای آنالیز مورفولوژی سطحی نمونه های چرم طبیعی عمل آوری نشده و پلیمریزه شده با پلاسما از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ استفاده شد. در نمونه چرم طبیعی عمل آوری نشده، ترک های کوچک و برخی نقاط سفید ظاهر می شود. چنین بی نظمی های سطحی در مواد با منشأ طبیعی معمول است و منافذ تیره و خشن چرم نیز قابل مشاهده است. در نمونه چرم طبیعی عمل آوری شده (پوشش داده شده با پلاسما) شکاف ها و سوراخ های ایجاد شده توسط فولیکول های موی حیوانات تا حدی توسط پوشش پلاسما (رسوب مونومر HMDSO) پوشانده و کوچکتر شد. در واقع یک لایه صاف و نازک بر روی قسمت های باقیمانده زیر لایه تشکیل و ترک ها را پوشاند. این تغییرات در سطح چرم پلیمریزه شده با پلاسما باعث شد که پوشش به طور یکنواخت رسوب کند و یک لایه آبرگریز فوق العاده نازک بر روی سطح چرم ایجاد گردد. شکل (۶)، تصاویر SEM بدست آمده از سطح نمونه های چرم طبیعی را قبل و بعد از فرآیند پلیمریزاسیون پلاسما نشان می دهد:



شکل ۶- تصاویر SEM بدست آمده قبل و بعد از فرآیند پلیمریزاسیون پلاسما (440 ×)
(a) چرم عمل آوری نشده، (b) چرم عمل آوری شده با پوشش پلاسما

برای بدست آوردن تصاویر توپوگرافی از نمونه های چرم طبیعی عمل آوری نشده و پلیمریزه شده با پلاسما از میکروسکوپ نیروی اتمی^۲ استفاده شد. شکل (۷)، تصاویر AFM بدست آمده از سطح نمونه های چرم طبیعی را قبل و بعد از فرآیند پلیمریزاسیون پلاسما نشان می دهد:



شکل ۷- تصاویر AFM بدست آمده از چرم عمل آوری شده برای لایه هایی به ضخامت (a) 2.4 nm، (b) 4.2 nm، (c) 8.0 nm تمام تصاویر دارای ابعاد $x - y$ برابر با $4 \times 4 \text{ mm}^2$ هستند و محور z برای تصاویر (a)، (b) 30 nm، (c) 5 nm است)

¹ Scanning Electron Microscopy (SEM)

² Atomic Force Microscopy (AFM)

همچنین از طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس^۱ برای آنالیز تغییرات شیمیایی سطح چرم عمل آوری نشده و عمل آوری شده با پوشش پلازما استفاده شد. نتایج نشان داد که بر روی خارجی ترین سطح چرم عمل آوری شده با پوشش پلازما یک لایه نازک سیلیکون (Si) تشکیل می شود. این آنالیز وجود مقادیری از اکسیژن (O)، نیتروژن (N) و کربن (C) را بر روی سطح چرم تایید نمود.

۶- نتیجه گیری

در سال های اخیر، فعالان محیط زیست تولیدکنندگان صنعت چرم را به سمتی سوق می دهند که از مواد شیمیایی خطرناک که به محیط زیست آسیب می رساند استفاده نکنند و راه حل مناسبی برای جایگزینی این مواد بیابند تا هم سلامت مشتریان به خطر نیافتد هم محیط زیست آسیب نبیند. پوشش های آبگریز بر اساس فناوری پلیمریزاسیون پلازما می توانند به عنوان یک جایگزین مناسب برای روش های آبگریز کردن چرم که در حال حاضر بر اساس هالوکربن ها و حلال های آلی انجام می شوند، مورد استفاده قرار بگیرند. این فناوری، دارای فرآیندهای خشک است که مصرف آب ندارد و اثرات سوء زیست محیطی را به حداقل می رساند و گازهای گلخانه ای تولید نمی کند و به طور کلی باعث کاهش مصرف آب و انرژی می شود. در حال حاضر سیستم پلاسمایی کم فشار طراحی شده در مرکز تحقیقات چرم و کفش دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز برای ایجاد پوشش های آبگریز بر روی چرم طبیعی، در قالب یک دستگاه در مقیاس آزمایشگاهی و تحقیقاتی ساخته شده است. امید است در آینده ای نزدیک دانش فنی مورد نیاز برای صنعتی سازی آنرا بدست آوریم. در صورت محقق شدن این امر، نتایج امیدوارکننده ای برای تولید چرم طبیعی آبگریز قابل پیش بینی است.

۷- مراجع

1. J. Williams, Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing; The Textile Institute book series; Elsevier Science: Manchester,UK, (2017).
2. Z. Luo, H. Fan, Y. Lu, B. Shi, Fluorine-containing aqueous copolymer emulsion for waterproof leather, J. Soc. Leather Technol. Chem., 92, 107-113, (2008).
3. O. Serenko, Z. Nizamova, M. Kalinin, Y. Ostrovsky, L. Polukhina, A. Muzafarov, Effect of the Morphology of Leather Surface on the Hydrophobic Hydrophilic Properties, Adv. Mater. Phys. Chem., 4, 13-19, (2014).
4. J. Ma, X. Zhang, Y. Bao, J. Liu, A facile spraying method for fabricating superhydrophobic leather coating. Colloids Surf. A Physicochem. Eng, (2015).
5. E.P. Redacción, R.K. Pachauri, L. Meyer, Cambio Climático 2014: Informe de Síntesis. Contribución de los Grupos de Trabajo I, II y III al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos Sobre el Cambio Climático, Ginebra, Switzerland, (2014).
6. H. Yasuda, Plasma polymerization, Academic Press, Florida, (1985).
7. H. Yasuda, Glow Discharge Polymerization, Journal of Polymer Science, 16, (1981).
8. E. Arefi, V. Andre, P. Montazer-Rahmati, J. Amouroux, Plasma Polymerization and Surface Treatment of Polymers, Pure & Appl. Chem, 84, 716-723, (1992).
9. C.R. Silvestre, Hydrophobic Leather Coating for Footwear Applications by a Low-Pressure Plasma Polymerisation Process, polymers, Polymers, 13, 3549, (2021).
10. T. Young, An essay on the cohesion of fluids, Philosophical Transactions of the Royal Society of London 95 65-87, (1805).
11. F.M. Fowkes, Attractive forces at interfaces, Industrial and Engineering Chemistry 56, 40-52, (1964).
12. D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, Journal of Applied Polymer Science 13, 1741-1747, (1969).

¹ X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Design and Manufacture of Low Pressure Plasma System For the Production of Hydrophobic Leather Textiles Based on Plasma Polymerization Process

Alireza Mohammadian Pourtalari

Department of Physics, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

amp_pprc@yahoo.com

Abstract

The aim of this work is to create hydrophobic coatings on natural leather by plasma. The polymerization process is carried out through a low-pressure plasma system using a combination of Argon gas and Hexamethyldisiloxane monomer (HMDSO). In this process, the monomer is converted into plasma polymers by the formation of free radicals, and their recombination at the radical sites during film growth creates cross-linked and impermeable structures on the leather substrate. This article reports the project of the design and construction of the leather dehydrating device, which is carried out by the author of the article at the leather and footwear research center of Islamic Azad University.

Keywords: Plasma Polymerization, Leather, Hydrophobic layer, Monomer.