

## بهینه‌سازی پوشش دهی دی متوکسی دی متیل سیلان به روش رسوب شیمیایی بخار تقویت شده با پلاسما (PECVD) بر روی کاغذ پوشش دهی شده با اتیل وینیل الکل

سمیه حیدری<sup>۱</sup>، احمدرضا سرائیان<sup>۲\*</sup>، محمدرضا دهقانی فیروزآبادی<sup>۳</sup>، علیرضا شاکری<sup>۴</sup> و بابک شکری<sup>۵</sup>

۱- دانشجوی دکترای صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، گرگان، ایران

۲- نویسنده مسئول، دانشیار، صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، گرگان، ایران، پست الکترونیک: saraeyan@yahoo.com

۳- دانشیار، صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، گرگان، ایران

۴- دانشیار، صنایع پلیمر، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۵- استاد، پژوهشکده لیزر-پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۷

تاریخ دریافت: آذر ۱۳۹۷

### چکیده

در این تحقیق برای بهبود ویژگی مانعیتی کاغذ نسبت به عبور اکسیژن، پلیمر اتیل وینیل الکل (EVOH) به روش روزن رانی بر روی کاغذ حاصل از خمیر CMP پوشش دهی گردید. پلیمر اتیل وینیل الکل (EVOH) با وجود نفوذپذیری کم نسبت به عبورگازها، مقاومت کمی نسبت به عبور آب و بخار آب دارد. جهت بهبود ویژگی مانعیتی نسبت به عبور رطوبت، سپس دی متوکسی دی متیل سیلان به عنوان پوشش آب گریز بر روی پلیمر EVOH با روش رسوب شیمیایی بخار تقویت شده با پلاسما (PECVD) لایه نشانی شد. بدین منظور، یک آزمایش فاکتوریل با سه فاکتور در سه سطح شامل زمان (۱۰-۸-۶ دقیقه)، فشار (۵۰۰-۴۰۰-۳۰۰ میلی تور) و نیروی فرکانس رادیویی (۹۰-۷۰-۵۰ وات) طراحی شد. برای یافتن شرایط بهینه، میزان زاویه تماس آب، میزان عبور اکسیژن، مقاومت کششی و انرژی کرنشی نمونه‌های پوشش دهی شده اندازه گیری شد. برای بهینه سازی شرایط پوشش دهی دی متوکسی دی متیل سیلان، با هدف بهبود ویژگی آب گریزی، کاهش میزان عبور اکسیژن، افزایش مقاومت کششی و انرژی کرنشی کاغذ، به کمک نرم افزار Design Expert از روش سطح پاسخ استفاده شد. نتایج روش سطح پاسخ تعیین کرد که شرایط بهینه در زمان ۶ دقیقه، فشار ۴۹۹/۹۹ میلی تور و توان ۵۰ وات حاصل می گردد.

واژه‌های کلیدی: روزن رانی، زاویه تماس آب، میزان عبور اکسیژن، روش سطح پاسخ.

### مقدمه

بنابراین بازار بسته بندی به دنبال استفاده از پلیمرهای زیست تخریب پذیر می باشد که در این میان بهترین گزینه کاغذ و مقواست. یکی از محدودیت های استفاده از کاغذ در بسته بندی، به ویژه در بسته بندی مواد غذایی، نفوذپذیری آن به آب و گاز است. آب دوستی کاغذ از گروه های هیدروکسیل

پلیمرهای مصنوعی زیست تخریب ناپذیر به دلیل ویژگی های مکانیکی، نفوذپذیری کم و هزینه تولید کمتر، به طور وسیعی در بسته بندی استفاده می شوند، اما استفاده از این پلیمرها مشکلات زیست محیطی را در پی خواهد داشت؛

قابل توجهی از اتم‌های آن یک یا چند الکترون از دست داده و به یون‌های مثبت تبدیل شده باشند. پلاسما به دو صورت سرد یا گرم می‌باشد (Fernandez & Thompson, 2011). استفاده از پلاسما سرد به دلیل کاربردهایی از قبیل استریل و پاک‌سازی، فعال‌سازی (واکنش‌پذیرشدن) و ایجاد پوشش‌های مطلوب بر روی سطوح به منظور افزایش ماندگاری محصول دارویی، بهداشتی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد (Mazloun et al., 2013).

PECVD<sup>۱</sup>، به عنوان روشی برای فعال‌سازی و دستیابی به قابلیت لایه نشانی در دمای پایین و با میزان معقول استفاده می‌شود. پوشش‌دهی به روش پلاسما توانایی تولید یک لایه نازک بدون منفذ، با ویژگی‌های مورد نظر در زمان کوتاه را دارد. از سویی روشی است که در آن به حلال نیاز نمی‌باشد (Vaswani, 2005). همچنین پوشش‌دهی از این طریق نسبت به پوشش‌دهی به روش تر، دوست‌دار محیط‌زیست می‌باشد و در تولید محصول هیچ گونه محصول جانبی وجود ندارد. برای خشک کردن سطح پوشش با روش پلاسما به انرژی نیاز نیست. پوشش‌دهی در سطح نانو صورت می‌گیرد بدون اینکه تغییر نامطلوبی در حجم ماده ایجاد گردد (Cernakova et al., 2006).

Vaswani (۲۰۰۵)، در بررسی اصلاح سطح کاغذ با پلاسما توسط ترکیبات فلورکربن بیان کرد که با این تیمار زاویه تماس آب افزایش و ویژگی ممانعتی نسبت به آب و روغن نیز افزایش می‌یابد و ترکیبات فلورکربن را نسبت به ترکیبات مومی قابل بازیافت می‌داند. تنها به دلایل مشکلات زیست‌محیطی میزان استفاده از فلورکربن در بسته‌بندی را ۰/۰۹ تا ۰/۲۶ درصد وزن کاغذ اعلام می‌کند. Tenn و همکاران (۲۰۱۲)، با پوشش‌دهی بر روی فیلم پلیمر EVOH با استفاده از ترکیبات مختلف فلورکربن و تترا متیل سیلان به روش پلاسما، بهبود ویژگی آب‌گریزی این پلیمر را گزارش کردند. Theelen و همکاران (۲۰۰۱) در پوشش‌دهی ترکیبات ارگانوسیلان به روش پلاسما به صورت لایه نازک، بهبود ویژگی‌های مکانیکی

واحدهای سلولزی نشأت می‌گیرد. بسته‌بندی کاغذی به آسانی می‌تواند آب را از محیط یا غذا جذب کند و ویژگی‌های آن تغییر یابد. انتقال رطوبت در کاغذ می‌تواند با پراکنش بخار آب در دیواره سلولی الیاف پدید آید (Bandyopadthay et al., 2002). وقتی اکسیژن در طی نگهداری محصول وارد بسته می‌شود، منجر به اکسایش ماده و کاهش عمر مفید آن می‌گردد. در گذشته آلومینیوم با ضخامت کم به عنوان مانع نسبت به عبور اکسیژن در بسته‌بندی‌های مواد غذایی استفاده می‌شد اما لایه‌های آلومینیومی مستعد سوراخ شدن یا ترک خوردن می‌باشند. علاوه بر این بازیافت آن نیز مشکل بوده و ضایعات زیادی تولید می‌کند (Mokwena & Tang, 2012). تحقیق در جهت بهبود ویژگی‌های ممانعتی کاغذ نسبت به اکسیژن و آب به منظور استفاده در بسته بندی ضروری به نظر می‌رسد.

اتیل وینیل الکل کopolymer نیمه بلوری با ویژگی ممانعتی خوب نسبت به عبور گازها و هیدروکربن‌ها است و مقاومت خوبی نسبت به مواد شیمیایی دارد. EVOH برخلاف نفوذپذیری کم نسبت به عبور گاز، مقاومت کمی نسبت به عبور آب دارد (Lopez-Rubio et al., 2003) این امر استفاده از این پلیمرها را در بسته‌بندی مواد غذایی محدود می‌سازد. یکی از راه‌های کاهش نفوذ آب به این پلیمرها تولید یک ساختار چندلایه می‌باشد. در این مورد یک لایه از فیلم EVOH به عنوان یک لایه میانی قرار می‌گیرد و رزین پلی الفین با ویژگی ممانعتی زیاد نسبت به آب به عنوان لایه‌های بیرونی قرار می‌گیرد، راه دیگر استفاده از نانو ذرات مانند رس و تهیه نانو کامپوزیت می‌باشد (Tenn et al., 2012).

استفاده از تیمار پلاسما می‌تواند کاربرد صنعتی داشته باشد. پلاسما حالت چهارم مواد می‌باشد. زمانی که به گاز انرژی وارد شود مثلاً در یک میدان الکتریکی قرار گیرد، اتم‌های آن یک یا چند الکترون از دست داده و بار مثبت می‌یابند و به عبارتی یونیزه می‌شوند. پس می‌توان گفت که پلاسما به گاز یونیزه شده‌ای اطلاق می‌شود که همه یا بخش

سطح کاغذ با پلیمر EVOH به روش روزن رانی در کارخانه فرم ایدتال آریا پلاست واقع در شهرک صنعتی عباس‌آباد تهران پوشش‌دهی گردید که دمای نواحی مختلف دستگاه روزن رانی در جدول ۱ نشان داده شده است که این دما به صورت تجربی به دست آمد.

برای پوشش‌دهی سطح پلیمر با دی متوکسی دی متیل سیلان از دستگاه PECVD واقع در پژوهشکده پلاسما واقع در دانشگاه شهید بهشتی استفاده شد. برای تولید پلاسما از منبع تغذیه RF با فرکانس ۱۳/۵۶MHz که قابلیت تغییر توان ۰-۱۲۰۰ وات را دارد، استفاده گردید. این سیستم شامل دو صفحه تخت به عنوان الکتروود است که توان RF به الکتروود کوچک‌تر اعمال شده و الکتروود دیگر به همراه بدنه محفظه به زمین متصل شده است. به منظور اصلاح سطح نمونه‌ها از یک محفظه استیل (شکل-۱) به قطر ۳۸ و ارتفاع ۴۰ سانتی‌متر استفاده شد.

برای اندازه‌گیری فشار، دما و دیگر پارامترهای پلاسما چهار درگاه ورودی و برای اندازه‌گیری‌های اپتیکی دو پنجره دید از جنس کوارتز در طرفین تعبیه شده است.

و فیزیکی پلیمر پلی استایرن و افزایش زاویه تماس آب تا ۱۱۰ درجه را نشان دادند.

در این تحقیق پلیمر EVOH به منظور افزایش ویژگی ممانعتی کاغذ نسبت به عبور اکسیژن به روش روزن رانی بر روی کاغذ حاصل از خمیر CMP پوشش‌دهی گردید، سپس به منظور ایجاد یک لایه آب‌گریز، ترکیب ارگانوسیلان (دی متوکسی دی متیل سیلان) به صورت یک لایه توسط پلاسما با شرایط متفاوت از نظر زمان، فشار و نیروی فرکانس رادیویی، بر روی لایه پلیمر پوشش‌دهی گردید. طراحی آزمایش‌ها به کمک نرم‌افزار دیزاین اکسپرت با استفاده از روش سطح پاسخ انجام شد.

### مواد و روش‌ها

برای انجام این تحقیق کاغذ حاصل از خمیر رنگبری شده با وزن پایه  $2 \pm 48 \text{ g/m}^2$  از کارخانه صنایع چوب و کاغذ مازندران، پلیمر EVOH، با درصد مولی ۳۸٪، دانسیته  $1.17 \text{ g/cm}^3$  از شرکت کوراری<sup>۱</sup> ژاپن و دی متوکسی دی متیل سیلان به عنوان ماده آب‌گریز با جرم مولی ۱۳۶/۲۲ از شرکت مرک تهیه گردید.

جدول ۱- دما در نواحی مختلف دستگاه روزن رانی برای ذوب EVOH

Z4	Z3	Z2	Z1
۲۲۰°C	۲۱۰°C	۲۰۰°C	۱۷۰°C

در این مطالعه گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹۹ به منظور فعال‌سازی سطح و لایه‌نشانی استفاده شده است. شار مورد نظر گاز از طریق یک کنترل‌کننده شار جرمی با دقت ۰/۱ سانتیمتر مکعب بر دقیقه (sccm) تنظیم شد.

ابتدا نمونه‌ها به ابعاد دایره متناسب با سطح محفظه، بریده و با چسب کاغذی به کف محفظه ظرف چسبیده شد. آنگاه برای همه نمونه‌ها پیش تیمار با گاز آرگون با جریان گاز ۱۰ sccm، توان ۳۰ وات و زمان ۲ دقیقه انجام شد. پوشش‌دهی دی متوکسی دی متیل سیلان با روش پلاسما سرد با شرایط متفاوت پلاسما که زمان (X1) ۶ تا ۱۰ دقیقه،



شکل ۱- محفظه لایه نشانی

1- Kurary

آزمون استفاده شد. ۱۵ تیمار تعریف شد که از این روش برای توسعه مدل ریاضی به صورت معادلات رگرسیون چند متغیره برای نتایج استفاده گردید. روش سطح پاسخ مجموعه‌ای از روش‌های آماری ریاضی است که برای تجزیه و تحلیل نتایج تجربی کاربرد دارد. شرایطی که متغیرهای زیادی بر عملکرد و ویژگی‌های کیفیت محصول (پاسخ) در فرایند تأثیر دارند استفاده می‌شود. وابستگی یک پاسخ به ورودی‌ها به صورت معادله ۱ است.

$$Y = F(X_1, X_2, \dots, X_K) + \varepsilon$$

در معادله بالا  $Y$  پاسخ،  $X$ ها متغیرهای ورودی تابع خطاست. توصیف کامل یک فرایند نیازمند مدل کردن آن به صورت تابع چند جمله‌ای است (Mehdizadeh et al., 2019).

### نتایج

در این مطالعه اثر متغیرهای مستقل زمان ( $X_1$ )، فشار ( $X_2$ ) و توان ( $X_3$ ) در سه سطح مورد ارزیابی قرار گرفت که در جدول ۲ نشان داده شده است. شرایط آزمون و نتایج مربوط به زاویه تماس آب، میزان عبور اکسیژن، مقاومت کششی و انرژی کرنشی (سطح زیر نمودار تنش و کرنش) در جدول ۳ نشان داده شده است.

فشار ( $X_2$ ) بین ۳۰۰ تا ۵۰۰ Torr m و توان نیروی فرکانس رادیویی ( $X_3$ ) بین ۵۰ تا ۹۰ W در نظر گرفته شد. برای اندازه‌گیری زاویه تماس آب، قطره آب دوبار یونیزه به حجم ۴  $\mu\text{L}$  توسط یک سرنگ روی سطح قرار داده شده و بعد در زمانی کمتر از ۳۰ ثانیه توسط یک دوربین وضوح بالا از آن عکس گرفته شد. در نهایت با استفاده از نرم‌افزار آنالیز تصویر زاویه تماس قطره با سطح اندازه‌گیری شد. از ویژگی‌های این روش علاوه بر سادگی این است که می‌توان به اندازه‌گیری زاویه تماس در چند نقطه از سطح پرداخت و یکنواختی فیلم را نیز مورد بررسی قرار داد.

میزان عبور اکسیژن، مقدار اکسیژنی که در طی زمان مشخص از سطح مشخصی از نمونه عبور داده می‌شود است که با دستگاه Brugger Feinmechanik GmbH ساخت کشور آلمان در شرایط رطوبت نسبی ۵۰ درصد و دمای  $25-23^\circ\text{C}$  انجام شد.

آزمون کشش با دستگاه Universal تک ستونی محصول شرکت Gotech تایوان با حداکثر نیروی اعمال شده  $500\text{ KGF}$  و حداکثر سرعت  $500\text{ mm/min}$  طبق ASTM D638 استاندارد با سرعت کشش  $10\text{ mm/min}$  انجام شد.

در این پژوهش طراحی آزمایش با استفاده از روش سطح پاسخ بر پایه طراحی مرکب مرکزی انجام شد و تجزیه و تحلیل ۳ متغیر عملیاتی شامل زمان، توان و فشار مورد مطالعه قرار گرفت. از آزمون فاکتوریل به‌عنوان طرح

جدول ۲- نمایش متغیرهای مستقل فرایند و مقادیر آنها

متغیرهای مستقل	نماد ریاضی	کد و سطح مربوطه
زمان	$X_1$	+۱      ۰      -۱
فشار	$X_2$	۱۰      ۸      ۶
توان	$X_3$	۵۰۰      ۴۰۰      ۳۰۰
		۷۰      ۵۰      ۹۰

جدول ۳- طرح آزمونی به کار رفته برای لایه نشانی دی متوکسی دی متیل سیلان و نتایج آن

انرژی کرنشی (J)	مقاومت کششی (Mpa)	میزان عبور اکسیژن (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> d bar)	زاویه تماس آب (درجه)	توان (W): X <sub>3</sub>	فشار (mTorr): X <sub>2</sub>	زمان (دقیقه): X <sub>1</sub>	آزمایش
۰/۷	۴۷	۰/۱۵	۸۹	۵۰	۵۰۰	۱۰	۱
۰/۳۲	۴۵	۰/۳۵	۷۲	۹۰	۳۰۰	۱۰	۲
۰/۴۵	۴۴	۰/۳۱	۷۶	۹۰	۵۰۰	۶	۳
۰/۸۵	۴۳	۰/۰۹	۹۳	۵۰	۳۰۰	۶	۴
۰/۷۷	۴۴	۰/۱۵	۹۱	۷۰	۴۰۰	۶	۵
۰/۵۸	۴۱	۰/۱۲	۸۴	۷۰	۴۰۰	۱۰	۶
۰/۷۳	۴۵	۰/۲۳	۸۹	۷۰	۳۰۰	۸	۷
۰/۶۸	۴۷	۰/۱۸	۸۶	۷۰	۵۰۰	۸	۸
۰/۷۹	۵۱	۰/۱۱	۹۲	۵۰	۴۰۰	۸	۹
۰/۳۸	۴۴	۰/۲۵	۷۷	۹۰	۴۰۰	۸	۱۰
۰/۶	۴۸	۰/۳۳	۸۸	۷۰	۴۰۰	۸	۱۱
۰/۷	۴۴	۰/۱۸	۸۹	۷۰	۴۰۰	۸	۱۲
۰/۷۲	۴۵	۰/۱۴	۸۸	۷۰	۴۰۰	۸	۱۳
۰/۶	۴۶	۰/۳	۸۶	۷۰	۴۰۰	۸	۱۴
۰/۶۶	۴۴	۰/۳۱	۸۷	۷۰	۴۰۰	۸	۱۵

### بحث

شناساگر، عامل آب‌گریزی و غیره را دارند. استخلاف آلی سیلان نقش مهم و اساسی را در ایجاد ویژگی آب‌گریزی سیلان دارد. استخلاف‌های هیدروکربنی آلیفاتیک یا هیدروکربن‌های فلوئوردار استخلاف‌های آب‌گریز نامیده می‌شوند و این توانایی را دارند که سیلان‌ها را به یک سطح آب‌گریز تبدیل کنند. عامل آلی سیلان باید غیر قطبی باشد، پیوند غالب بین آب و عامل واکنش‌پذیر، پیوندهای واندروالسی هستند که با پیوندهای هیدروژنی، پیونددهنده بین مولکول‌های آب رقابت می‌کنند. یک پوشش آب‌گریز باید بتواند پیوندهای هیدروژنی را حذف یا کم کند و از طریق ایجاد یک لایه غیر قطبی مانع واکنش سطح زیرین با آب شود. گروه‌های هیدروکسیل سطحی را می‌توان از طریق ایجاد پیوند اکسان با ارگانوسیلان حذف کرد. سیلان نه تنها از طریق حذف گروه‌های هیدروکسیل موجب

کاغذ بدون پوشش به دلیل آب‌دوستی زیاد آب در آن نفوذ می‌کند. کاغذ پوشش‌دهی شده با اتیل وینیل الکل نیز به دلیل داشتن گروه‌های قطبی هیدروکسیل، آبدوست می‌باشد که زاویه تماس آب بر روی آن ۶۱ درجه به دست آمد. طبیعت آبدوست زنجیره‌های EVOH منجر به تمایل بین گروه‌های قطبی هیدروکسیل Iwamoto و مولکول‌های آب می‌گردد (et al., 2001). آب به راحتی در ساختار مولکولی پلیمر نفوذ می‌کند و ورود آب منجر به تضعیف نیروهای قوی بین مولکولی و افزایش فضاهاى خالی پلیمر می‌گردد و ویژگی‌های ممانعتی آن را کاهش می‌دهد (Brijeshkumar, 2016). ارگانوسیلان از پیوندهای کربن و سیلیکون (C-Si) تشکیل شده است. کاربردهای متفاوت از قبیل عامل جفت کننده، چسبندگی

رگرسیون به دست آمده برای زاویه تماس آب معنی دار به شرح زیر می باشد:

$$Y_1 = 87.88 - 4.39X_3^2 - 2.5X_1 - 8.17X_3$$

نتایج تحلیل واریانس مدل درجه دو زاویه تماس آب در جدول ۴ نشان داده شده است.

آبگریزی سطح می شود بلکه از طریق ایجاد جایگاه های قلاب شکل در سطح مانع از اتصال سطح غیر قطبی سیلان با مولکول های آب خواهد شد. نوع روش پوشش دهی و همچنین نوع سیلان در قدرت ویژگی آبگریزی سطح تأثیر دارد (Arkles, 2011).

بر اساس متغیرهای مستقل مورد بررسی، مدل معادله

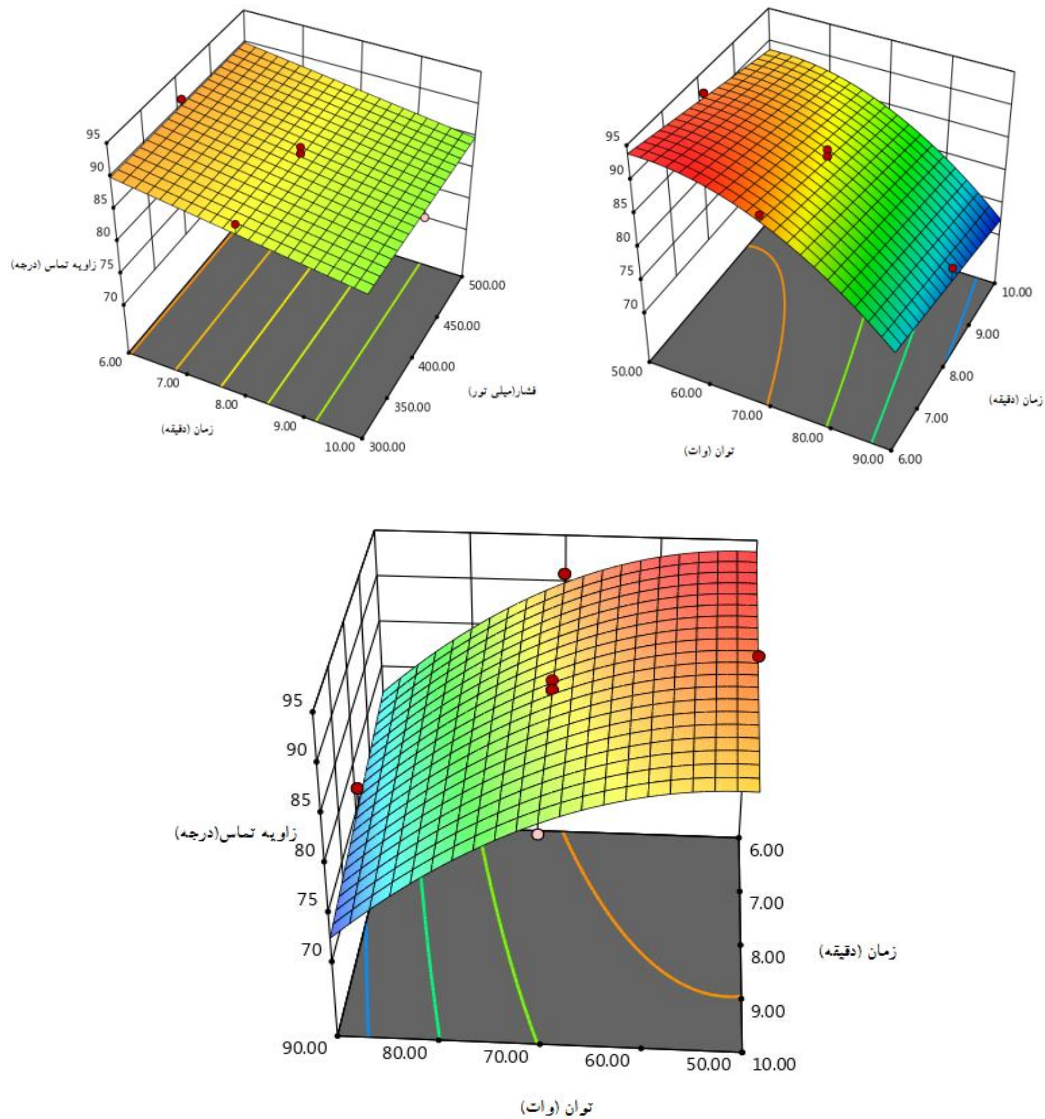
جدول ۴- نتایج حاصل از تجزیه واریانس ANOVA برای زاویه تماس آب

منبع	مجموع مربعات	مقدار P	درجه آزادی	متوسط مجموع مربعات	مقدار F
مدل	۵۷/۷۷	۰/۰۰۰۳	۹	۵۱۹/۹۳	۴۴/۶۴
X <sub>1</sub>	۲۴/۵	۰/۰۰۷۴	۱	۲۴/۵	۱۸/۹۳
X <sub>2</sub>	۴/۵	۰/۱۲۱۲	۱	۴/۵	۳/۴۸
X <sub>3</sub>	۱۱۲/۵	۰/۰۰۰۲	۱	۱۱۲/۵	۸۶/۹۳
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	۳	۰/۱۸۸۴	۱	۳	۲/۳۲
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	۱/۳۳	۰/۳۵۶۷	۱	۱/۳۳	۱
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	۳	۰/۱۸۸۴	۱	۳	۲/۳۲
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	۱/۴۱	۰/۳۴۳۸	۱	۱/۴۱	۱/۰۹
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	۱/۴۱	۰/۳۴۳۸	۱	۱/۴۱	۱/۰۹
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	۳۶/۴۹	۰/۰۰۳۲	۱	۳۶/۴۹	۲۸/۲
باقیمانده	۶/۴۷		۵	۱/۲۹	

درجه دوم توان اهمیت بیشتری دارد که با افزایش توان زاویه تماس آب کاهش یافته است که نشان دهنده کاهش نشست دی متوکسی دی متیل سیلان است. البته زمانی که توان افزایش می یابد فرایند سایش شروع می شود و میزان نشست کاهش می یابد (Brijeshkumar, 2016). اثر همزمان دو متغیر بر روی زاویه تماس آب در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که در نمودارها مشخص است با کاهش زمان و توان زاویه تماس آب افزایش می یابد. ضریب همگرایی (R<sup>2</sup>) این مدل ۰/۹۹ گزارش گردید که نشانه معنادار بودن این مدل می باشد.

در این مدل جمله هایی که مقدار p آنها کوچک تر از ۰/۰۵ است در مدل رگرسیون اهمیت بیشتری دارند. با توجه به جدول ۴ فاکتور X<sub>1</sub> و X<sub>3</sub> و فاکتور درجه دوم X<sub>3</sub><sup>2</sup> با اهمیت هستند. به بیان دیگر کاهش توان و زمان فرکانس رادیویی در نشست دی متوکسی دی متیل سیلان و افزایش زاویه تماس آب و آبگریزی کاغذ پوشش دهی شده اهمیت دارند؛ زیرا افزایش زمان و توان منجر به افزایش بمباران یون های پلاسما در نتیجه ایجاد منافذ یا ترک های ریز بر روی سطح فیلم می گردد که منجر به کاهش ویژگی های ممانعتی نمونه ها می شود. در لایه نشانی PECVD دو فرایند نشست و سایش می تواند انجام شود، با توجه به مدل جمله





شکل ۲- اثر متغیرهای تأثیرگذار بر زاویه تماس آب نمونه‌های پوشش‌دهی شده با دی متوکسی

دی متیل سیلان با استفاده از مدل معادله

یکی از واحدهای تشکیل‌دهنده پلیمر EVOH، پلی وینیل الکل است که ویژگی ممانعتی خوبی نسبت به عبور گاز دارد. پلیمر EVOH در یک طرف زنجیر گروه‌های هیدروکسیل دارد و پیوندهای قوی هیدروژنی بین مولکولی پلیمر منجر به افزایش بلورینگی و کاهش نواحی آمورف می‌گردد که منجر به افزایش ویزگی ممانعتی این پوشش نسبت به عبور اکسیژن می‌گردد (Armstrong, 2004). میزان عبور اکسیژن کاغذ پوشش‌دهی شده با اتیل وینیل الکل

بود که پس از لایه نشانی با دی متوکسی دی متیل سیلان همان‌طور که در جدول ۳- مشاهده می‌شود در بعضی تیمارها کاهش و به  $0.09 \text{ cm}^3/\text{m}^2\text{d bar}$  هم رسید. به علت ایجاد یک لایه بر روی پلیمر عبور اکسیژن کاهش می‌یابد و در تیمارهایی نیز به دلیل افزایش بمباران یونی پلاسما، ترک‌ها و منافذی ایجاد شده است که منجر به افزایش میزان عبور اکسیژن شده، اما در کل مدل معادله رگرسیونی به‌دست آمده در مورد میزان عبور اکسیژن معنی‌دار

یکی از واحدهای تشکیل‌دهنده پلیمر EVOH، پلی وینیل الکل است که ویژگی ممانعتی خوبی نسبت به عبور گاز دارد. پلیمر EVOH در یک طرف زنجیر گروه‌های هیدروکسیل دارد و پیوندهای قوی هیدروژنی بین مولکولی پلیمر منجر به افزایش بلورینگی و کاهش نواحی آمورف می‌گردد که منجر به افزایش ویزگی ممانعتی این پوشش نسبت به عبور اکسیژن می‌گردد (Armstrong, 2004). میزان عبور اکسیژن کاغذ پوشش‌دهی شده با اتیل وینیل الکل

با گروه‌های هیدروکسیل الیاف سلولزی کاغذ نیز شکل می‌گیرد (Aucejo, 2000).  
بر اساس متغیرهای مستقل مورد بررسی، مدل معادله رگرسیونی به دست آمده برای مقاومت کششی نمونه‌ها معنی‌دار به شرح زیر می‌باشد.  
نتایج تحلیل واریانس مدل درجه دو مقاومت کششی نمونه‌ها در جدول ۵ نشان داده شده است.

نیوده است.  
مقاومت کششی کاغذ پایه ۳۶/۳۲ MPa و کاغذ پوشش‌دهی شده با EVOH ۴۹/۸۶ MPa به دست آمد.  
مقاومت کششی کاغذ پوشش‌دهی شده با EVOH به میزان ۳۷ درصد افزایش یافت که ناشی از وجود گروه‌های هیدروکسیل زنجیره پلیمر EVOH است که نیروهای بین مولکولی بین زنجیره‌های پلیمر را افزایش داده و یک فیلم متراکم روی سطح کاغذ ایجاد می‌کند همچنین پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل زنجیره پلیمر EVOH

$$Y_3 = 44.47 + 1.67X_2 - 3.75X_1X_2 - 1.06X_1^2 + 0.94X_2^2 + 1.94X_3^2$$

جدول ۵- نتایج حاصل از تجزیه واریانس ANOVA برای مقاومت کششی نمونه‌های پوشش‌دهی شده

منبع	مجموع مربعات	مقدار P	درجه آزادی	متوسط مجموع مربعات	مقدار F
مدل	۷۷/۱۲	۰/۰۰۰۶	۹	۸/۵۷	۳۳/۴۹
X <sub>1</sub>	۰/۵	۰/۲۲۱	۱	۰/۵	۱/۹۵
X <sub>2</sub>	۴/۵	۰/۰۰۸۵	۱	۴/۵	۱۷/۵۹
X <sub>3</sub>	۰/۵	۰/۲۲۱۰	۱	۰/۵	۱/۹۵
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	۱۸/۷۵	۰/۰۰۰۴	۱	۱۸/۷۵	۷۳/۲۸
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	۰/۰۸۳	۰/۵۹۲۹	۱	۰/۰۸۳	۰/۳۲۵۷
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	۰/۰۸۳	۰/۵۹۲۹	۱	۰/۰۸۳	۰/۳۲۵۷
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	۲/۹۳	۰/۰۱۹۶	۱	۲/۹۳	۱۱/۴۶
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	۲/۳۲	۰/۰۲۹۸	۱	۲/۳۲	۹/۰۵
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	۹/۸۶	۰/۰۰۱۶	۱	۹/۸۶	۳۸/۵۱
باقیمانده	۱/۲۸		۵	۰/۲۵۵۹	

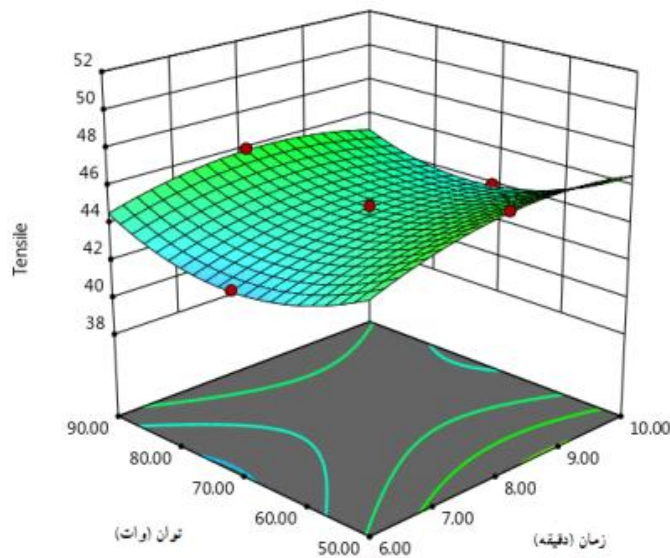
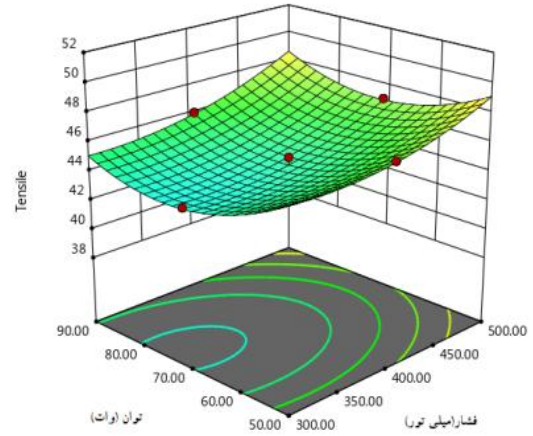
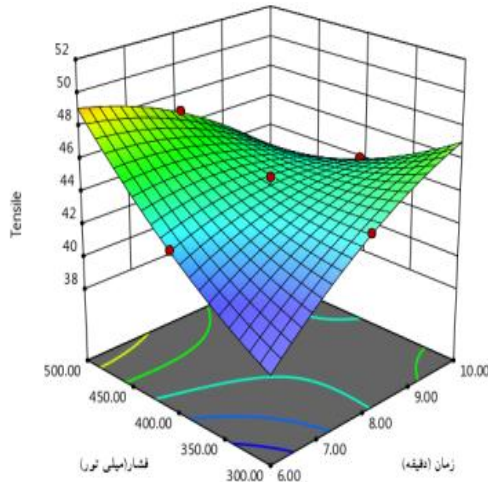
گردید. اثر همزمان دو متغیر بر روی مقاومت کششی نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. احتمالاً در شرایطی از تیمار که دی متوکسی دی متیل سیلان کمتر لایه نشانی شده است

جمله‌های درجه دوم (X<sub>1</sub><sup>2</sup> و X<sub>2</sub><sup>2</sup>، X<sub>3</sub><sup>2</sup>) و جمله‌های برهم‌کنش (X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>) و جمله خطی X<sub>2</sub> در مدل رگرسیونی تأثیرگذار هستند. ضریب همگرایی (R<sup>2</sup>) ۰/۹۸۳۷ گزارش



افزایش یابد نشست دی متوکسی دی متیل سیلان کمتر و استحکام کششی نسبت به سایر تیمارها بیشتر می‌گردد.

استحکام کششی نسبت به تیمارهای دیگر بیشتر است اما انرژی کرنشی (انرژی ذخیره‌شده) کمتر می‌شود، بنابراین زمانی که توان



شکل ۳- اثر متغیرهای تأثیرگذار بر مقاومت کششی نمونه‌های پوشش‌دهی شده با دی متوکسی دی متیل سیلان با استفاده از مدل معادله

افزایش توان و زمان تأثیر منفی بر انرژی کرنشی نمونه‌ها دارد و با کاهش هر ۲ پارامتر پدیده نشست در پلاستیک بیشتر صورت می‌گیرد و جذب دی متوکسی دی متیل سیلان بر روی سطح پلیمر افزایش می‌یابد، در نتیجه چقرمگی و انرژی کرنشی نمونه‌ها افزایش می‌یابد.

انرژی کرنشی نمونه‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است و عوامل و میزان تأثیرگذاری هر یک از پارامترها در طرح آزمایشی مورد نظر در معادله زیر محاسبه شده است.

$$Y_4=0.64-0.078X_1-0.19X_3$$

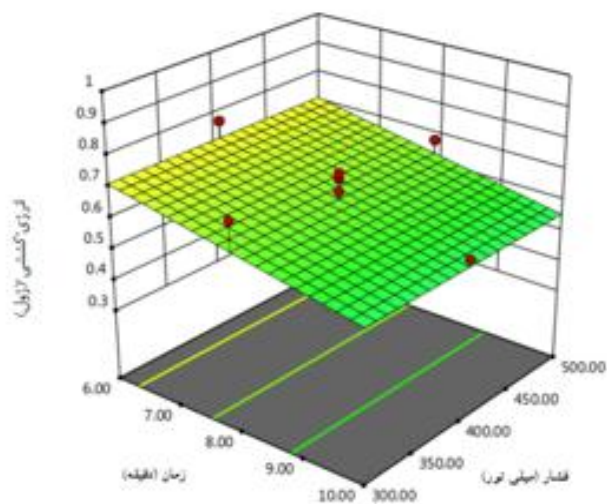
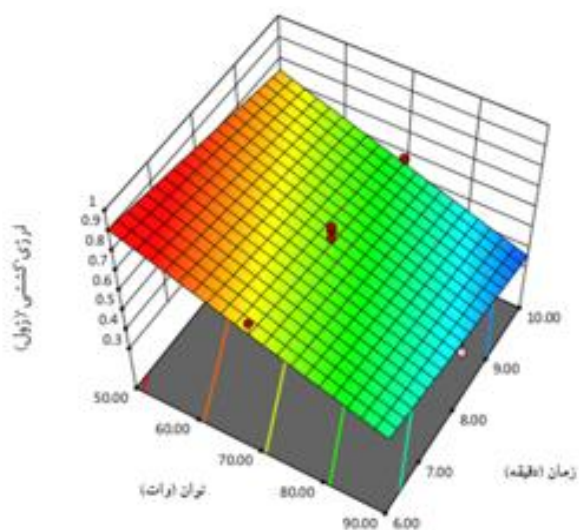
نتایج مربوط به تجزیه واریانس مدل انرژی کرنشی در جدول ۶ نشان داده شده است.

جدول ۶- نتایج حاصل از تجزیه واریانس ANOVA برای انرژی کرنشی

منبع	مجموع مربعات	مقدار P	درجه آزادی	متوسط مجموع مربعات	مقدار F
مدل	۰/۰۲	۰/۰۰۰۱	۳	۰/۰۹۱	۲۱/۷۵
X <sub>1</sub>	۰/۰۷۲	۰/۰۱۲۹	۱	۰/۰۳۷	۸/۷۸
X <sub>2</sub>	۰/۰۵۶	۰/۰۶۶	۱	۰/۰۰۴	۰/۱۹
X <sub>3</sub>	۰/۰۰۶۴	۰/۰۰۰۱	۱	۰/۰۲۴	۵۶/۲۹
باقیمانده	۰/۰۴۶		۱۱	۰/۰۰۳	

به روش پلاسما توسط نرم افزار دیزاین اکسپرت تعیین گردید. بهترین شرایط با هدف افزایش زاویه تماس آب، کاهش عبور اکسیژن، افزایش مقاومت کششی و افزایش انرژی کرنشی در زمان ۶ دقیقه، فشار ۴۹۹/۹۹ میلی تور و توان ۵۰ وات تعیین شد.

با توجه به جدول تجزیه واریانس ۶ جمله درجه یک X<sub>1</sub> و X<sub>3</sub> اهمیت بیشتری دارند. در شکل ۴ اثر متغیرهای تأثیرگذار نشان داده شده است. ضریب همگرایی (R<sup>2</sup>) ۰/۸۵۳۲ گزارش گردید. نقاط بهینه برای لایه نشانی دی متوکسی دی متیل سیلان



شکل ۴- اثر متغیرهای تأثیرگذار بر انرژی کرنشی نمونه های پوشش دهی شده با دی متوکسی دی متیل سیلان با استفاده از مدل معادله

## منابع مورد استفاده

- Lopez-Rubio A., Lagaron, J.M., Gimerez, E., Cava, D., Hernandez-Munoz, P., Yamamoto, T. and Gavara, R., 2003. Morphological alterations induced by temperature and humidity in ethylene vinyl alcohol copolymers. *Macromolecules*, 36: 9467–9476.
- Mazloum, S., Fallah Shojae, M., Kamani, M. H. and Mirzaie, H. A., 2013. Overview of the possibility of using cold plasma technology in the packaging industry. *Journal of scientific and technology packaging*, 61:14-48.
- Mehdizadeh, S., Shahraki, F., Razeghi, K. and Khaleghipoor, M., 2016. Modeling and optimization Alkylation process by response Surface methodology. *Oil Research*, 93:82-95.
- Mokwena, K. and Tang, J., 2012. Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52:640–650.
- Tenn, N., Follain, N., Valleton, J. M., Poncin, F., Delpouve, N. and Marais, S., 2012. Improvement of water Barrier Properties of Poly (ethylen-co-vinyl alcohol) Films by hydrophobic plasma surface treatments. *Physicalchemistry*, 116: 12599-12612.
- Theelen, M., Habets, D., Steammler, H., Winands, H. and Bolt, P., 2001. Localised plasma deposition of organosilicon layers on polymer substrates. *Surface & Coatings Technology*, 211: 9-13.
- Vaswani, S., 2005. Surface Modification of paper and cellulose using plasma Enhanced chemical vapor deposition precursors. Ph.D. Thesis, chemical Engineering Georgia Institute of Technology, 266pp.
- Arkles, B., 2011. Hydrophobicity, Hydrphilicity and silane surface modification. Gelest, Inc, 84pp.
- Aucejo, S., 2000. Study and characterization of the humidity effect on the barrier properties of hydrophilic polymeric structures. Ph.D. Thesis. Department of Chemical Engineering, University of Valencia (Spain).
- Bandyopadthay, A., Romarao, B. and Ramaswamy, S., 2002. Transient moisture diffusion through paperboard materials. *Colloid Surf A*, 206: 455–67.
- Brijeshkumar, B., 2016. Deposition and characterization of organosilicon films deposited by PECVD method. Master Thesis, Department of Production Engineering, The Technological University in Partial Fulfillment, Gujarat.
- Cernakova, L., Stahel, P., Kovacik, C., Johansson, K. and Cernak, M., 2006. Low-Cost High-Speed Plasma Treatment of Paper Surfaces. In *Proceedings: 9 th TAPPI Advanced Coating Fundamentals Symposium 2006*, Turku, Finland, pp. 7–17.
- Fernandez, A. and Thompson, A., 2011. The inactivation of salmonella by cold atmospheric plasma treatment. *Food research international*, 45: 678–684.
- <http://www.tappi.org/content/enewsletters/eplace/2004/27-1Armstrong.pdf>
- Iwamoto, R., Amiya, S., Saito, Y. and Samura, H., 2001. FT-NIR spectroscopic study of OH groups in EVOH copolymer. *Applied Spectroscopy*, 55:864-870.

## Optimization of Dimethoxydimethylsilane Coating Using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) on Ethylene Vinyl Alcohol Coated Paper

S. Heydari<sup>1</sup>, A. Saraeyan<sup>2\*</sup>, M. Dehghani Firoozabadi<sup>3</sup>, A. shakeri<sup>4</sup> and B. Shokri<sup>5</sup>

1-Ph.D. Student, Pulp and paper, Gorgan University of Agricultural sciences and Natural Resources, Department of Wood & Paper Engineering, Gorgan, Iran

2\*-Corresponding author, Associate Prof., Pulp and paper, Gorgan University of Agricultural sciences and Natural Resources, Department of Wood & Paper Engineering, Gorgan, Iran, Email: saraeyan@yahoo.com

3-Associate Prof., Pulp and paper, Gorgan University of Agricultural sciences and Natural Resources, Department of Wood & Paper Engineering, Gorgan, Iran

4- Associate Prof., Industrial Polymer, Department of Chemistry, Tehran University, Tehran, Iran

5- Prof., Laser-plasma Research Institute, Shahid Behshti University, Tehran, Iran

A Received: Dec., 2018

Accepted: March, 2019

### Abstract

In this study, EVOH was coated on paper made of CMP pulp by extrusion method to improve the paper barrier properties against oxygen transmission. Ethylene vinyl alcohol (EVOH) shows poor moisture resistance despite low gas permeability. Therefore, dimethoxydimethylsilane was deposited on EVOH coated paper using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition on EVOH film as the hydrophobic layer. A random factorial experiment was designed with three factors at three levels including time (6-8-10 min), pressure (30-0400-500 m Torr), and radio frequency power (50-70-90 W). The contact angle, oxygen transmission rate, tensile strength, and strain energy were measured to obtain the optimum condition. Expert Design method using response surface was used to optimize the condition coating of dimethoxydimethylsilane in order to improve the hydrophobic properties, reduce OTR, increase tensile strength and strain energy. RSM method for optimum condition was suggested as: time 6 min, pressure 499.99 m Torr and power 50W.

**Keywords:** Extrusion, contact angle, oxygen transmission rate, response surface methodology.