

ایجاد خاصیت آبگریزی در چرم طبیعی از طریق پلیمریزاسیون پلاسما برای اثر مراقبت آسان (بشور و بپوش)



مسعود هاشمی

چکیده

این مطالعه نشان‌دهنده روش پلیمریزاسیون با پلاسما گزارش می‌دهد و رفتار آبگریزی بستر روکش شده با پلاسما را تحت بررسی قرار می‌دهد. ترکیب سیلیکون هگزامتیل دی سیلوکسان (HMDSO)، گاز بی اثر آرگون (Ar) و تولوئن به منظور ایجاد آبگریزی سطحی روی بستر چرمی استفاده شدند. نتایج زاویه تماس آب و زمان جذب نشان دادند که آبگریزی سطحی نمونه چرم طبیعی، بعد از پلیمریزاسیون پلاسما HMDSO روی سطح ماده، بطور آشکاری بهبود یافته بود. آنالیز XPS نشان داد که پلیمریزاسیون پلاسما ترکیب HMDSO/تولوئن باعث افزایش قابل توجه در درصد اتمی ترکیب Si شد، که مسئول ایجاد خاصیت آبگریزی سطحی می‌باشد. این نسبت‌های اتمی نشان دادند که بیشترین میزان Si و کمترین میزان N، که با فرایند پلاسما 100% HMDSO بدست آمد، درجه بالاتر پلیمریزاسیون پلاسما را نسبت به دیگر فرایندهای پلاسما تأیید می‌کند. کاهش مشاهده شده در انرژی‌های سطحی نمونه‌های چرم طبیعی بعد از نشان‌دهنده از طریق پلاسما، دلالت بر بهبود در آبگریزی سطحی دارد.

مقدمه

و فاز گازی HMDSO در فشار اتمسفری گزارش شده بود. Levasseur و همکارانش بهبود آبگریزی را روی سطوح چوبی آفرای قندی و صنوبر سیاه با استفاده از پلاسما He/HMDSO در فشار اتمسفری، کنترل شده توسط سد دی الکتریک، گزارش کردند. افزایش ناچیزی در زاویه تماس آب نیز روی چرم طبیعی بعد از عملیات پلاسما بدست آمده بود، که در اتمسفر تترافلئورومتان (CF4) انجام شده بود.

در فرایند پلیمریزاسیون پلاسما، مونومرها توسط تشکیل رادیکال‌های آزاد فاز گازی به پلیمرهای پلاسما تبدیل می‌شوند و ترکیب مجدد آنها در مکان‌های رادیکالی در طول رشد فیلم، باعث ایجاد ساختارهای آمورف، دارای اتصال عرضی، و بنابراین انحلال-ناپذیر، پایدار در برابر حرارت، و به لحاظ مکانیکی سخت، می‌شود. فیلم‌های اینگونه تولید شده، امکان ایجاد سطوح ضد زنگ، روکش مقاوم در برابر خراش، روکش‌های مانع مواد شیمیایی، و روکش دافع آب را عرضه می‌کنند.

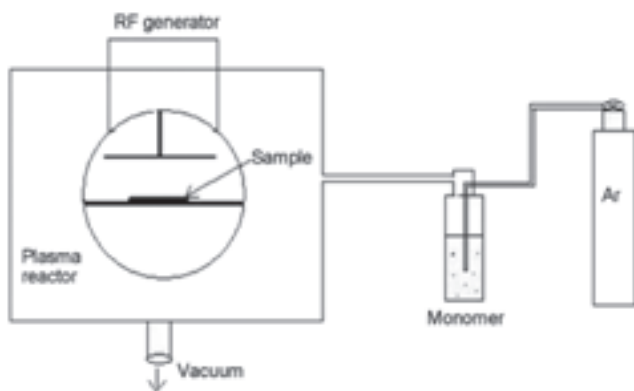
هگزامتیل دی سیلوکسان (HMDSO, $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-Si-(CH}_3)_3$)، به دلیل حفظ گروه‌های -CH_3 درون شبکه Si-O ، اساساً برای دستیابی به سطوح آبگریزی توسط پلیمریزاسیون پلاسما استفاده می‌شود. وانگ گزارش کرده بود که بهبود خاصیت دفع آب روی سطوح لیف پنبه‌ای از طریق پلیمریزاسیون پلاسما، به دلیل گروه‌های عاملی شیمیایی Si-O-Si ، $\text{Si-(CH}_3)_2$ ، و Si-C تولید شده از قطعه‌قطعه شدن HMDSO و واکنش‌های شیمیایی پلاسما بین بستر و پلاسما، بود. گزارش شده بود که Si-O-C نتیجه شده از گروه‌های

عملیات‌های سطحی آبگریز و فوق آبگریز بر روی بسترهای گوناگون، برای کاربردهایی از قبیل سطوح تمیزشونده آسان برای منسوجات، توجه فزاینده‌ای را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده اند. بطور کلی سطوح آبگریز و فوق آبگریز، هم بوسیله ایجاد ساختار زیر و خشن روی سطح آبگریز، که زاویه تماس بیشتر از 90 درجه است، و هم بوسیله اصلاح سطح خشن توسط مواد با انرژی آزاد سطحی کم، تولید می‌شوند. خواص مراقبت آسان، بر روی پارچه‌های لوازم داخلی (پرده و مبیل) و پوشاکی که باید از گرد و خاک و لکه جلوگیری کنند، توسط کاربرد مواد دافع آب/روغن مثل پارافین، پلی سیلوکسلان، و پلیمرهای فلئورو کربن، ایجاد می‌شوند. روش‌های مرسوم شامل استفاده از حلال‌ها و واکنشگرهای آلی، اساساً امولسیون‌های واکس یا موم، مشتقات آلکنی و تکمیل‌های رزین آبگریز برای دستیابی به دفع آب، می‌تواند به دلیل دفع پساب‌های مضر موجود در حمام‌های عملیات، سبب مشکلات زیست‌محیطی شود.

در فرایند پلاسما، مقادیر کمی از واکنشگرها استفاده می‌شود و به علت زمان‌های عملیات کوتاه مدت، مواد کمی نیاز به دفع دارند، که دارای مزایای زیست‌محیطی می‌باشد. پلیمریزاسیون پلاسما هگزامتیل دی سیلوکسان (HMDSO) روی پارچه مخلوط پلی-استر/پنبه برای دستیابی به خواص فوق آبگریزی مورد مطالعه قرار گرفته بود. تشکیل فیلم دافع آب روی لیف پلی استر از طریق پلیمریزاسیون پلاسما با استفاده از مخلوط گاز آرگون



(RF) با فرکانس ۱۳/۵۶ مگاهرتز درون یک واحد تطبیق L-C با توان بیشینه ۱۰۰ وات می‌باشد. همه نمونه‌ها در این پژوهش در توان پلاسما ۱۰۰-۲۰ وات عمل‌آوری شدند. مخلوط تولوئن/HMDSO، حباب‌دار شده توسط گاز آرگون، به درون مخزن راکتور تزریق شد. عملیات در فشار ۴۰ پاسکال به مدت ۱۲۰-۱۰ ثانیه صورت گرفت. آزمایشات با تغییر نسبت میزان مخلوط تولوئن/HMDSO انجام شدند. ترکیبهای ۱۰۰ درصد HMDSO و ۱:۳، ۱:۱، ۱:۱ تولوئن/HMDSO در طی پلیمریزاسیون پلاسما روی نمونه‌های چرم طبیعی استفاده شدند. به منظور تعیین شرایطی که بیشترین زاویه تماس آب و بنابراین بهترین نتایج آبگریزی فراهم شود، پلیمریزاسیون پلاسما در توان‌ها و زمان‌های متفاوت عملیات پلاسما انجام شد. نمونه‌های بدون عملیات پلاسما به عنوان نمونه‌های عمل‌آوری نشده اشاره شده‌اند.



شکل ۲- طرح کلی سیستم پلاسمای مورد استفاده در فشار کم، برای روکش کردن ماده چرم طبیعی

اندازه‌گیری‌های زاویه تماس

زوایای تماس آب و زمان‌های جذب روی نمونه‌های چرم طبیعی، قبل و بعد از پلیمریزاسیون پلاسما HMDSO و مخلوط‌های HMDSO/تولوئن، با استفاده از زاویه‌تماس‌سنج از KSV Instruments, Finland مجهز به نرم‌افزار CAM 200، اندازه‌گیری شدند. زوایای تماس آب در فواصل زمانی مختلف اندازه‌گیری شدند و تغییرات در زوایای تماس آب مشاهده شدند و با زوایای اندازه‌گیری شده روی نمونه عمل‌آوری نشده مقایسه شدند. قطرات آب مقطر با حجم ثابت ۲۰ میکرولیتر روی سطح نمونه با استفاده از سورنگ تزریق شدند. سیستم با دوربین CCD و نرم‌افزار پردازش و اکتساب داده‌ها بر پایه کامپیوتر تجهیز شده بود. عکس‌های قطره با سرعت ۱ فریم بر ثانیه توسط دوربین گرفته شد. زوایای تماس آب ساکن بطور اتوماتیک توسط نرم‌افزار با استفاده از انطباق منحنی یانگ-لاپلاس بر اساس پروفیل‌های عکس گرفته‌شده قطره اندازه‌گیری شدند. از هر نمونه ۵ اندازه‌گیری زاویه تماس مختلف گرفته شد و اندازه‌گیری‌ها برای یک نمونه ۵ بار تکرار شدند و سپس مقادیر میانگین محاسبه شدند. توان پلاسما از ۲۰ تا ۱۰۰ وات تغییر داده شد؛ زمان‌های عملیات پلاسمای ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ ثانیه در طی آزمایشات بکار رفتند. تکرارپذیری آزمایشات زاویه‌تماس انجام شد.

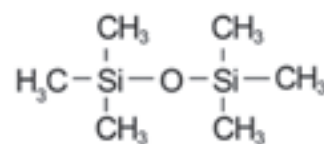
عاملی Si-O-Si شکسته‌شده توسط برخورد الکترونی پلاسما، سپس بوسیله پیوندهای شیمیایی Si-O-Cellulose، به سلولز متصل می‌شود. در مطالعه ما، گروه‌های عاملی Si-O که بعد از عملیات پلاسما نیز مشاهده شدند، دلالت بر این داشتند که فیلمی حاوی بیشترین گروه‌های عاملی Si-O اصلی، با موفقیت روی سطح چرم طبیعی نشسته بود. اگرچه تعدادی از تلاش‌ها برای افزایش آبگریزی بسترهای بر پایه منسوج از طریق عملیات پلاسما وجود دارد، ولی بر روی نشانیدن از طریق پلاسما بر روی چرم طبیعی، مطالعه کمی صورت گرفته است. در مطالعه حال حاضر، ترکیب سیلیکونی غیرخورنده و غیر سمی هگزامتیل‌دی‌سیلوکسان (HMDSO) به عنوان ماده روکش پلاسمایی انتخاب شد. گاز بی‌اثر آرگون (Ar)، به عنوان حامل یا کریور برای منومر استفاده شد و تولوئن، یک هیدروکربن آروماتیک، به منظور کاهش قطبیت سطح به دلیل خصوصیت غیرقطبی آن، استفاده شد. هدف از این مطالعه، استفاده از فرایند پلاسما به عنوان روش تکمیل اکولوژیکی برای ایجاد آبگریزی سطحی و خاصیت مراقبت آسان بر روی چرم طبیعی می‌باشد، که دارای کاربردهایی در پوشاک، لوازم خانگی و داخل اتومبیل باشد.

تجربیات

همه آزمایشات در رطوبت نسبی ۶۵٪ و ۲۱ درجه سانتیگراد انجام شدند.

مواد

در این پژوهش، هگزامتیل‌دی‌سیلوکسان (HMDSO) بدست‌آمده از شرکت Aldrich (خلوص ۹۸٪)، بدون هیچگونه خالص‌سازی استفاده شد. ساختار شیمیایی HMDSO، که روی بستر چرمی از طریق روش پلیمریزاسیون پلاسما روکش شده بود، در شکل ۱ نمایش داده شده است. تولوئن از شرکت Aldrich (خلوص ۹۹/۸٪) بدست آمد. آرگون به عنوان گاز حامل با دبی جریان $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ استفاده شد. HMDSO، در درجه سانتیگراد نگهداری شد. این ماده توسط آرگون حباب‌دار شد و به مخزن پلاسما تغذیه شد. نمونه‌های چرم طبیعی، پوست بز سفید مرطوب بودند، که با مواد دباغی برپایه آلومینیوم و زیرکونیوم، برای کاربردهای لوازم داخلی در معرض نور، با وزن در واحد سطح ۴۰۰ گرم بر متر مربع، و ضخامت ۱ میلی‌متر دباغی شده بودند. نمونه‌ها توسط تولیدکننده چرم تأمین شده بودند.



شکل ۱- ساختار شیمیایی هگزامتیل‌دی‌سیلوکسان

عملیات پلاسما

طرح کلی سیستم پلاسمای فشار کم مورد استفاده برای عملیات سطحی چرم طبیعی در شکل ۲ نشان داده شده است. سیستم، یک منبع فرکانس رادیویی



انرژی آزاد سطح

تغییر در آبریزی سطح بسترهای گوناگون از طریق نشاندن پلاسما، همچنین توسط اندازه‌گیری انرژی آزاد سطح قبل و بعد از عملیات پلاسما بررسی شد. اندازه‌گیری‌های انرژی آزاد سطح روی زاویه تماس سنج KSV Instruments انجام شد. زوایای تماس آب مقطر، دی‌دومتان یا متیلن یدید، اتیلن گلیکول، و فرم‌آمید روی بسترهای چرم طبیعی اندازه‌گیری شدند. انرژی آزاد سطح کل (Y) برای نمونه چرم طبیعی توسط نرم‌افزار CAM200 بر اساس معادله Oven and Wendt محاسبه شد، که زاویه تماس (θ) را به انرژی‌های سطح جامد (γ_s) و مایع (γ_l) و به کشش سطحی مرتبط می‌سازد. رابطه اصلی حاصل یک معادله خطی، $Y=mX+b$ ، می‌باشد که در آن m شیب و محل تقاطع b، به ترتیب توسط جذر جزء قطبی $(\gamma_s^d)^{1/2}$ و جزء متفرق $(\gamma_s^p)^{1/2}$ انرژی آزاد سطح جامد داده می‌شوند.

$$Y = \frac{\gamma_l(1 + \cos[\theta])}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} X + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (1) \text{ رابطه}$$

$$X = \frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\sqrt{\gamma_l^d}} \quad (2) \text{ رابطه}$$

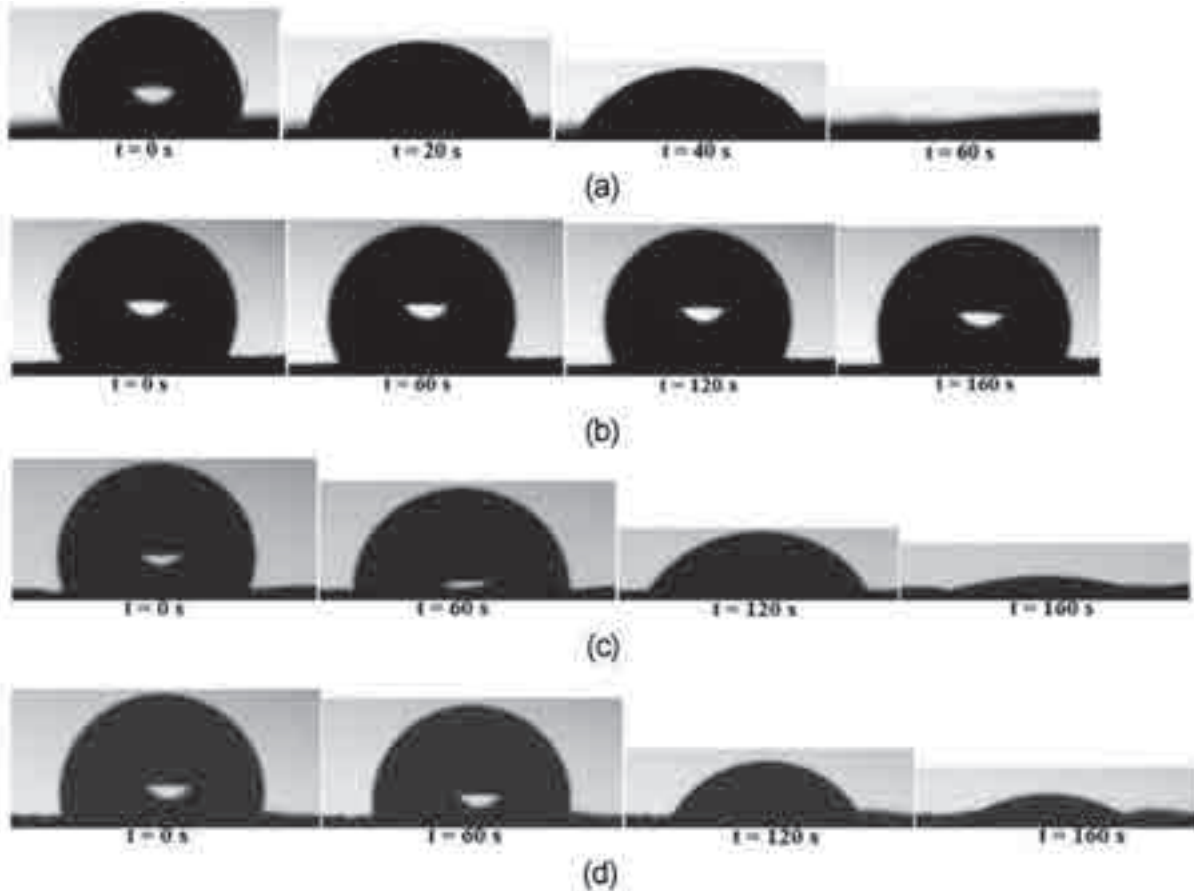
خاصیت تمیزشوندگی آسان

خواص تمیزشوندگی آسان یا سریع پاک‌شدن لکه چرم طبیعی عمل‌آوری‌شده و نشده، آزمایش شدند. تست سریع پاک‌شدن لکه با استفاده از دستگاه استاندارد چرک‌سنج (Taber Industries) انجام شد. نمونه مورد آزمایش لکه‌دار شده به پایه دستگاه محکم شد و یک پارچه چهارگوش سفید ساده استاندارد با آب مقطر مرطوب شد و روی انگشت دستگاه با قطر ۱۶ میلی‌متر نصب شد. انشگت دستگاه با فشار ۲۵۰ گرم‌نیرو بر روی نمونه ساییده می‌شد و یک مسیر مستقیم با طول تقریباً ۱۰۰ میلی‌متر با هر حرکت بازو، طی می‌کرد. در کل ۲۰ حرکت در طول تست برای مقایسه حذف لکه از سطوح عمل‌آوری‌شده و نشده، بکار گرفته شد.

آزمایشات برای هر نوع لکه، یعنی جوهر خودکار و خردل، ۲ مرتبه تکرار شد. عکس‌های لکه باقیمانده روی نمونه‌های عمل‌آوری‌شده و نشده، برای مقایسه بصری گرفته شد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی

سیستم Nova TM NanoSEM از FEI برای آنالیز مورفولوژی سطحی نمونه‌های چرم طبیعی عمل‌آوری‌نشده و پلیمریزه‌شده با پلاسما استفاده شد.



شکل ۳- جذب قطره آب در برابر زمان t، روی نمونه: (a) عمل‌نشده و نمونه‌های پلیمریزه‌شده با پلاسما: (b) 100% HMDSO، (c) HMDSO/تولون ۱:۳ و (d) HMDSO/تولون ۱:۱ در توان پلاسما ۸۰ وات و زمان عملیات پلاسما ۹۰ ثانیه.



اسپکتروسکوپی فوتوالکترون پرتوی ایکس (XPS)

آنالیز XPS به منظور شناسایی ترکیب شیمیایی سطح نمونه‌های چرم طبیعی پلیمریزه‌شده با پلاسما، انجام شد. اندازه‌گیری‌های XPS با استفاده از اسپکترومتر XPS با کارایی بالا از کمپانی Thermo Scientific انجام شدند. فشار در مخزن تحلیل در 10^{-7} پاسکال یا کمتر، در طول آنالیز نگاه داشته شد و اندازه مساحت تحلیل شده 7×7 میلی‌متر بود.

نتایج و بحث

ترکیب‌های مختلف ۱۰۰ درصد HMDSO، ۳:۱ و ۱:۱ HMDSO/تولوئن در طی آزمایشات پلیمریزاسیون پلاسما استفاده شدند و آنگریزی سطحی بدست‌آمده از ترکیب‌های پلاسمای مختلف مقایسه شدند.

اندازه‌گیری‌های زاویه تماس آب

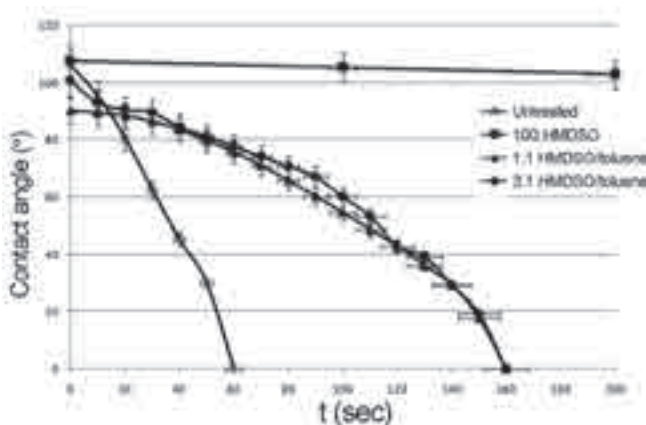
شکل ۳ رفتار تر شدن قطره‌های آب نشاندهنده روی نمونه‌های چرم طبیعی عمل‌آوری‌نشده و پلیمریزه‌شده پلاسما را در توان پلاسمای ۸۰ وات و زمان عملیات پلاسمای ۹۰ ثانیه، برای ترکیب‌های مختلف مخلوط HMD- SO/تولوئن نشان می‌دهد. همانطور که از شکل ۳(a) می‌توان مشاهده کرد، روی سطح نمونه‌های عمل‌نشده، زاویه تماس آب از ۱۰۵ به صفر درجه در مدت ۶۰ ثانیه کاهش یافت.

۱۰۰ درصد HMDSO غیرقطبی، برای نشان دادن از طریق پلاسما روی بستر چرم طبیعی استفاده شد و زوایای تماس آب به منظور تجزیه و تحلیل تغییر در آنگریزی سطح اندازه‌گیری شدند. همانطور که از شکل ۳(b) مشاهده می‌شود، زاویه تماس آب کاهش یافته از ۱۰۷ به ۱۰۵ درجه در مدت ۱۶۰ ثانیه، نشان‌دهنده تغییر بسیار کوچکی در زاویه تماس بود. قطره آب روی سطح باقی ماند و زاویه تماس آب بعد از ۷۰۰ ثانیه، ۹۰/۳ درجه بود. زاویه تماس آب با گذر زمان شروع به کاهش به کمتر از ۹۰ درجه کرد و در زمان ۲۸۰۰ ثانیه، زاویه تماس به صفر درجه رسید و همچنین تبخیر قطره و انقباض قطره رخ داد. در مقایسه با نمونه عمل‌آوری‌نشده، آنگریزی روی سطح به دلیل روکش آنگریز به دست آمد.

تولوئن، هیدروکربن آروماتیک غیرقطبی، در نسبت اختلاط ۱:۳ با HMDSO مخلوط شد و روی بستر چرم طبیعی نشانده شد. همانطور که می‌توان از شکل ۳(c) مشاهده کرد، بعد از نشست مخلوط HMDSO/تولوئن با نسبت ۱:۳ بر روی سطح نمونه از طریق پلیمریزاسیون پلاسما، زاویه تماس از ۱۰۰ به صفر درجه در مدت ۱۶۰ ثانیه کاهش یافت. زمان جذب آب ۶۰ ثانیه روی نمونه عمل‌نشده، به ۱۶۰ ثانیه روی نمونه عمل‌شده با نسبت اختلاط ۱:۳ HMDSO/تولوئن افزایش یافت. هرچند به دلیل زمان جذب پایین‌تر در مقایسه با نتایج بدست‌آمده برای ۱۰۰ درصد HMDSO، آنگریزی روی سطح نمی‌توانست با نسبت اختلاط ۱:۳ HMDSO/تولوئن، حاصل شود. سپس، نسبت اختلاط ۱:۱ HMDSO/تولوئن برای نشست از طریق پلاسما روی بستر چرم طبیعی استفاده شد. شکل ۳(c)، رفتار تر شدن قطره آب قرار داده شده بر روی نمونه چرم طبیعی را، بعد از پلیمریزاسیون پلاسمای ۱:۱ HMDSO/تولوئن نشان می‌دهد. زاویه تماس، بعد از اینکه قطره روی سطح قرار گرفت،

از ۹۰ به صفر درجه در طول ۱۶۰ ثانیه کاهش پیدا کرد. زمان جذب آب بعد از نشان دادن از طریق پلاسمای مخلوط ۱:۱ HMDSO/تولوئن، مشابه با زمان جذب آب برای نسبت اختلاط ۱:۳ HMDSO/تولوئن بود. نتایج زاویه تماس آب و زمان جذب نشان داد که آنگریزی سطحی نمونه‌های چرم طبیعی، بطور آشکاری بعد از پلیمریزاسیون پلاسمای HMDSO روی سطح ماده، بهبود پیدا کرده بود. این نتیجه می‌تواند مربوط به سطح آنگریز تشکیل شده توسط ترکیبات سیلیکون با عملیات پلاسمای HMDSO باشد.

همانطور که از شکل ۴ می‌توان مشاهده کرد، نمونه‌های با پلاسما پلیمریزه‌شده، مقادیر زاویه تماس بالاتری با گذر زمان در مقایسه با نمونه‌های عمل‌آوری نشده از خود نشان دادند. مقادیر زاویه تماس بدست‌آمده از طریق پلیمریزاسیون پلاسمای ۱:۳ و ۱:۱ HMDSO/تولوئن با وجود اینکه برای نسبت اختلاط HMDSO/تولوئن ۱:۳، زاویه تماس اولیه در زمان صفر بالاتر بود، قابل مقایسه بودند. نمونه‌های با پلاسما پلیمریزه‌شده با استفاده از ۱۰۰ درصد HMDSO، بیشترین زاویه تماس، تقریباً ۱۰۷ درجه در زمان صفر، را از خود نشان دادند، که حتی بعد از ۷۰۰ ثانیه، بالاتر از ۹۰ درجه باقی‌مانده بود.



شکل ۴- زاویه تماس در برابر زمان برای HMDSO ۱۰۰٪، ترکیب‌های HMDSO/تولوئن ۱:۱ و HMDSO/تولوئن ۱:۳ برای توان پلاسمای ۸۰ وات و زمان عملیات ۹۰ ثانیه.

نتایج زاویه تماس به روشنی دلالت بر این داشتند که عملیات، آنگریزی چرم طبیعی را بهبود بخشیده بود. پلیمریزاسیون پلاسمای HMDSO ۱۰۰ درصد، برای توان پلاسمای کاربردی ۸۰ وات و زمان عملیات ۹۰ ثانیه، سبب ایجاد روکش فیلم آنگریز شد.

به دلیل لایه آنگریز نشانده شده روی بستر چرم طبیعی، قطره‌های آب در گذر زمان، به جای نفوذ در ساختار، تمایل به ماندن روی نمونه‌های عمل‌آوری شده را دارند. حرکت قطره آب، توسط خواص سطحی، که انرژی سطحی و مورفولوژی سطحی نامنظم چرم طبیعی هستند، کنترل شده بود. به منظور مشاهده رفتار جذبی قطره آب، هر ۵ نمونه چرم طبیعی عمل‌آوری‌نشده و روکش‌یافته با پلاسما با استفاده از HMDSO ۱۰۰ درصد، به دقت قبل از حذف کردن ۱ میلی‌لیتر آب مقطر روی هر نمونه، وزن شدند. قطره‌های آب روی نمونه‌ها برای ۱۵ دقیقه باقی ماندند. سپس،



جدول ۲- زاویه تماس آب در $t = 0$ ثانیه، و زمان جذب روی نمونه عمل نشده و نمونه روکش شده از طریق پلاسما با 100HMDSO درصد برای زمان عملیات پلاسما ۹۰ ثانیه

Plasma power (W)	Untreated	20	40	60	80	100
Contact angle ($^\circ$) ($n=0$)	113.11 \pm 4.14	118.93 \pm 3.74	110.46 \pm 4.15	112.50 \pm 3.84	107.02 \pm 4.21	105.48 \pm 3.79
Absorption time (s)	60 \pm 4.08	70 \pm 6.25	90 \pm 8.20	130 \pm 12.04	2800 \pm 141.94	230 \pm 15.29

آمد. افزایش در زمان عملیات پلاسما منجر به کاهش اندک در زوایای تماس آب در $t = 0$ ثانیه شد. زمان جذب آب با زمان عملیات پلاسما تا حدود ۹۰ ثانیه، افزایش یافت. هنگامی که زمان عملیات پلاسما از ۹۰ ثانیه به ۱۲۰ ثانیه افزایش یافت، زمان جذب به ۱۱۰۰ ثانیه سقوط کرد. روی هم رفته نتایج نشان داد که بهبودیافته ترین آبگریزی سطح در توان پلاسمای ۸۰ وات و زمان عملیات ۹۰ ثانیه بدست آمد. نتایج انرژی آزاد سطح چرم طبیعی عمل آوری نشده و با پلاسما عمل آوری شده، در توان پلاسمای ۸۰ وات و زمان عملیات ۹۰ ثانیه در جدول ۴ نشان داده شده است.

پاک شدن سریع لکه با شستشو

شکل ۵ نتایج حذف لکه را برای نمونه های چرم طبیعی عمل نشده و عمل شده با پلاسما نشان می دهد. لکه ها روی سطح با استفاده از جوهر خودکار و خردل ایجاد شدند که به آنها برای تقریباً ۱۲ ساعت قبل حذف، اجازه خشک شدن داده شد.

بعد از کاربرد ۲۰ حرکت در چرک سنج، عکس ها به روشنی نشان دادند که لکه ها هنوز روی نمونه های عمل آوری نشده باقی مانده اند، در حالی که روی نمونه های پلیمریزه شده با پلاسما به سختی لکه های قابل مشاهده بود.

مورفولوژی سطحی

شکل ۶ عکس های میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه چرم طبیعی را قبل و بعد از روکش کردن با HMDSO از طریق پلاسما نشان می دهد. روی ماده روکش شده از طریق پلاسما، شکاف ها و سوراخ های ایجاد شده به علت غدد مو، توسط روکش تشکیل شده با پلاسما پوشش یافت و تشکیل فیلم نازک روی نواحی باقی مانده زمینه مشاهده شد.

اسپکتروسکوپی فتوالکترون پرتوی ایکس (XPS)

شیمی سطح نمونه های چرم طبیعی عمل نشده و روکش شده از طریق

مایع با استفاده از کاغذ جاذب حذف شد. سپس نمونه ها دوباره وزن شدند. وزن های افزوده محاسبه شده به دلیل جذب آب مربوط به بسترها، در جدول ۱ ارائه شده اند. افزایش وزن روی بستر چرم طبیعی روکش شده توسط پلاسما به دلیل جذب قطره فقط حدود ۱ درصد بود، که نشان داد قطره آب به جای نفوذ به داخل ساختار تمایل به ماندن روی سطح را دارد.

جدول ۱- وزن افزوده نمونه های عمل آوری شده با پلاسما و عمل نشده به دلیل جذب

Sample	Average weight gain (%)
Treated	1.04 \pm 0.29
Untreated	19.07 \pm 0.30

جدول ۲ نتایج زاویه تماس آب و زمان جذب روی چرم طبیعی برای نمونه عمل نشده و نمونه پلیمریزه شده از طریق پلاسما را با استفاده از HMDSO ۱۰۰ درصد با زمان عملیات ۹۰ ثانیه، هنگامی که توان پلاسما از ۲۰ تا ۱۰۰ وات تغییر کرد، نشان می دهد. نتایج نشان داد که افزایش در توان پلاسما منجر به افزایش در آبگریزی سطح بر پایه نتایج زمان جذب خواهد شد. هرچند، هنگامی که توان پلاسما از ۸۰ به ۱۰۰ وات افزایش یافت، زمان جذب به ۲۳۰ ثانیه کاهش یافت. زوایای تماس در $t = 0$ در مقادیر توان پلاسمای متفاوت قابل مقایسه بودند. در کل، بیشترین آبگریزی سطح بهبود یافته در توان پلاسمای ۸۰ وات بدست آمد؛ که منجر به نشست موفق ترکیب سیلیکون، مسئول ایجاد خاصیت دفع آب، روی بستر چرم طبیعی شد.

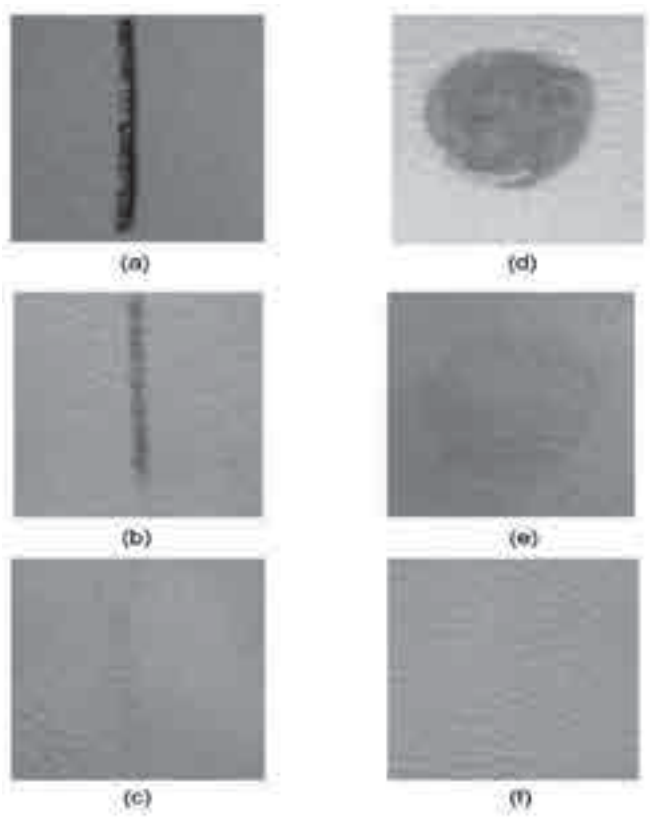
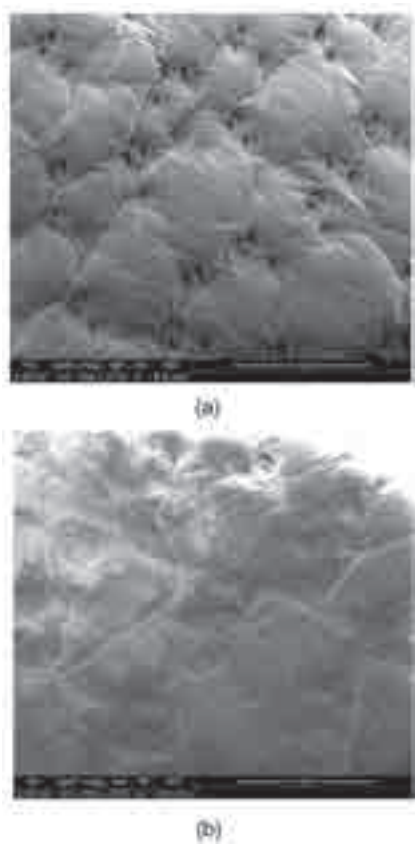
جدول ۳ نتایج زاویه تماس آب و زمان جذب را روی چرم طبیعی عمل نشده و عمل شده با پلاسما در زمان های عملیات پلاسمای گوناگون از ۳۰ تا ۱۲۰ ثانیه، نشان می دهد. نمونه عمل آوری شده بوسیله HMDSO ۱۰۰ درصد، از طریق نشانیدن با پلاسما در توان پلاسمای ۸۰ وات، روکش شده بود. بیشترین زمان جذب آب در زمان عملیات پلاسمای ۹۰ ثانیه بدست

جدول ۳- زاویه تماس آب در $t = 0$ ثانیه و زمان جذب روی نمونه های عمل نشده و روکش شده از طریق پلاسما با HMDSO ۱۰۰٪ برای توان پلاسمای ۸۰ وات

Plasma time (s)	Untreated	30	60	90	120
Contact angle ($^\circ$) ($n=0$)	113.11 \pm 4.14	109.71 \pm 3.45	108.68 \pm 4.32	107.02 \pm 4.07	99.50 \pm 3.47
Absorption time (s)	60 \pm 4.08	100 \pm 5.61	160 \pm 9.83	2800 \pm 141.94	1100 \pm 68.36

جدول ۴- نتایج انرژی آزاد سطح نمونه های عمل نشده و عمل شده با پلاسما.

	Untreated sample	100 % HMDSO	3:1 HMDSO/Toluene	1:1 HMDSO/Toluene
Surface free energy (mN/m)	38.58 \pm 0.93	28.22 \pm 1.16	32.86 \pm 1.11	30.18 \pm 1.30



شکل ۵- لکه‌های (a) جوهر خودکار و (d) خردل روی نمونه‌های عمل نشده. بعد از ۲۰ حرکت چرک‌سنج؛ لکه جوهر خودکار باقی مانده روی نمونه‌های (b) عمل نشده و (c) عمل شده با پلاسما، لکه باقیمانده خردل روی نمونه‌های (e) عمل نشده و (f) عمل شده با پلاسما.

شکل ۶- عکس‌های SEM نمونه (a) عمل‌آوری نشده، (b) روکش شده از طریق پلاسما با استفاده از HMDSO ۱۰۰٪ در زمان عملیات پلاسمای ۹۰ ثانیه و توان پلاسمای ۸۰ وات (۱۰۰×).

طبیعی عمل نشده و پلیمریزه شده با پلاسما در جدول ۵ ارائه شده است. روی سطح نمونه عمل‌آوری نشده ۵۷٪ درصد سیلیکون وجود داشت که ممکن است از فرایند ساخت آمده باشد یا ممکن است به دلیل وجود سیلیکون در مخزن آنالیز XPS باشد. در مقایسه با نمونه عمل نشده، درصد اتمی سیلیکون روی نمونه‌های پلیمریزه شده با پلاسمای HMD- HMDSO ۱۰۰٪، SO/تولون ۱:۳ و ۱:۱، از ۵۷٪ به ترتیب به ۲۳٪، ۹۸٪ و ۱۲۳٪ افزایش یافت. بیشترین درصد سیلیکون به سطح بستر از طریق ۱۰۰ HMDSO درصد منتقل شده بود. درصد اتمی اکسیژن روی نمونه ۱۰۰ HMDSO درصد پلیمریزه شده با پلاسما در مقایسه با نمونه عمل نشده، از ۱۳/۲۵٪ به ۱۲/۱۶٪ کاهش یافت. کاهش در درصد

پلاسما در توان ۸۰ وات و زمان عملیات پلاسمای ۹۰ ثانیه، توسط XPS مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج در جدول ۵ خلاصه شد. اجزا اصلی سطح عمل‌آوری نشده و سطح روکش شده با پلاسما، کربن، اکسیژن، سیلیکون و درصد کمی نیتروژن بودند. پیک‌های C 1s، O 1s، Si 2p و N 1s برای نمونه عمل‌آوری نشده و روکش شده با پلاسما، به ترتیب در حدود ۲۸۵، ۵۳۲، ۱۰۲ و ۴۰۰ الکترون‌ولت بودند. برای نمونه‌های پلیمریزه شده با پلاسما مکان پیک‌های C، O، Si، و N در مقایسه با نمونه عمل‌آوری شده تغییر قابل توجهی نداشتند. درصدهای اتمی اجزاء سیلیکون، اکسیژن و کربن برای سطوح نمونه چرم

جدول ۵- اجزای عنصری نمونه‌های چرم طبیعی روکش شده با پلاسما برای ترکیب‌های مختلف HMDSO/تولون

Sample	Atomic percentages (%)				Peak binding energy (eV)				Atomic ratio	
	C	O	Si	N	C	O	Si	N	C/N	O/Si
Untreated sample	85.32	13.25	0.57	3.41	284.58	531.68	102.02	399.65	25.02	23.24
100 % HMDSO 80 W 90 s	78.21	12.16	2.23	0	284.41	531.89	101.85	397.41	-	5.45
1:1 HMDSO/toluene 80 W 90 s	80.42	20.40	0.98	0.72	284.64	532.11	102.12	399.38	111.69	20.81
3:1 HMDSO/toluene 80 W 90 s	77.66	17.87	1.23	0.73	284.58	532.17	102.34	399.84	106.38	14.52



پلیمریزاسیون پلاسما را نسبت به دیگر فرایندهای پلاسما تأیید می‌کند. علاوه بر این، تفکیک منحنی پیک‌های C 1s برای نمونه عمل نشده با ۳ پیک تطبیق یافته بود: یک پیک بزرگ در حدود ۲۸۴/۵۴ الکترون‌ولت به دلیل پیوندهای C=C، پیک دیگر در حدود ۲۸۶/۳۲ الکترون‌ولت متعلق به پیوندهای C-N یا C-O و یک پیک کوچک در بطور تقریبی ۲۸۸/۵۸ الکترون‌ولت به دلیل پیوندهای C=O، C-N، C=O، C-O. روی نمونه روکش شده پلاسما با ۱۰۰٪ HMDSO پیک‌های C 1s نیز با ۳ پیک تطبیق یافته بودند: یک پیک بزرگ در ۲۸۴/۴۱ الکترون‌ولت به دلیل پیوندهای C=C، پیک دیگر در حدود ۲۸۶/۰۶ متعلق به پیوندهای C-O یا C=O و پیک کوچک در تقریباً ۲۸۸/۶۵ الکترون‌ولت به دلیل پیوندهای C=O یا COOH. همانطور که از جدول ۵ می‌توان مشاهده کرد، نسبت اتمی نیتروژن نشأت گرفته از چرم طبیعی روی سطح نمونه بعد از روکش پلاسما ۱۰۰٪ HMDSO، به صفر درصد کاهش پیدا کرد.

تفکیک منحنی پیک‌های Si 2p نیز می‌تواند برای بدست آوردن بینش بیشتر نسبت به پیوندهای شیمیایی موجود در نمونه‌ها، انجام شود. شکل ۷ پیک‌های Si 2p را برای نمونه‌های چرم طبیعی عمل نشده و روکش شده با پلاسما نشان می‌دهد.

پیک Si 2p نمونه عمل نشده فقط یک پیک در حدود ۱۰۲/۰۲ الکترون‌ولت دارد که مربوط به واحدهای Si₃N₄ می‌باشد. پیک Si 2p نمونه چرم طبیعی روکش شده با پلاسما نیز فقط یک پیک در حدود ۸۵/۱۰۱ الکترون‌ولت دارد که مربوط به واحدهای SiO یا SiO₂ می‌باشد. این نتیجه می‌تواند به دلیل تشکیل لایه‌ای از ترکیب‌های جدید سیلیکون روی سطح نمونه از طریق روکش کردن پلاسما باشد.

نتیجه‌گیری

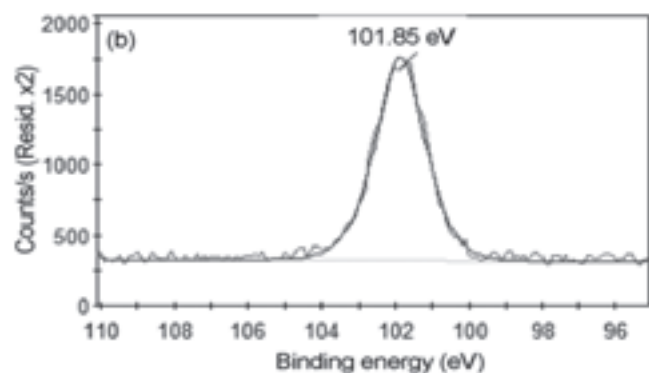
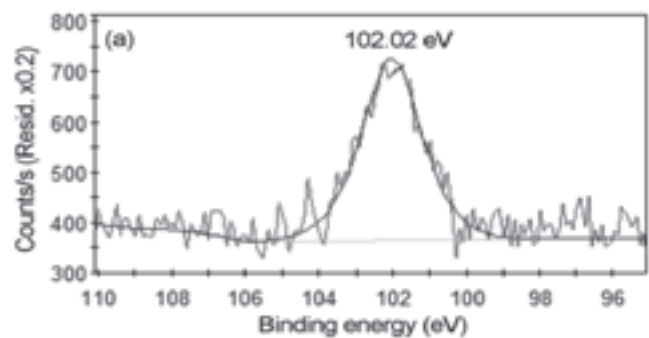
ما اصلاح سطحی بسترهای چرم طبیعی را از طریق پلیمریزاسیون پلاسما ترکیب‌های مخلوط متفاوت HMDSO/تولوئن، ارائه کردیم. آبریزی سطحی توسط وارد کردن اتم‌های سیلیکون روی سطح چرم طبیعی بهبود یافت. تشکیل لایه‌ای از ترکیب‌های جدید سیلیکون روی سطح از طریق روکش کردن با پلاسما منجر به افزایش زاویه تماس و زمان جذب آب شد. بهبود قابل توجهی در خاصیت پاک‌شدن سریع لکه با شستشو در نمونه پلیمریزه شده با پلاسما ۱۰۰٪ HMDSO در مقایسه با نمونه عمل نشده مشاهده شد. کاهش در مقادیر انرژی آزاد سطح کل نمونه‌های چرم پلیمریزه شده با پلاسما در مقایسه با نمونه عمل نشده دلالت بر بهبود در آبریزی سطح داشت. نشانند HMDSO با پلاسما در فشار کم، نتایج امیدوارکننده‌ای در بهبود خاصیت تمیزشوندگی آسان چرم طبیعی نشان داد. نشانند یا روکش نمودن بوسیله پلاسما می‌تواند به عنوان یک روش عملیات سطحی زیست-محیطی (اکولوژیکی) در میان روش‌های مرسوم استفاده شود که در آنها از حلال‌ها و واکنشگرهای آلی برای آبریزی سطح استفاده می‌شود.

منابع در دفتر مجله موجود است.

اتمی اکسیژن می‌تواند دلیل آبریزی بهبودیافته بدست‌آمده روی نمونه پلیمریزه شده پلاسما ۱۰۰٪ HMDSO باشد. روی نمونه‌های با پلاسما پلیمریزه شده با HMDSO/تولوئن با نسبت مخلوط ۱:۱ و ۱:۳ در مقایسه با نمونه عمل‌آوری نشده، درصد اتمی اکسیژن از ۱۳/۲۵ به ترتیب به ۲۰٪ و ۴۰٪/۱۷/۸۷ افزایش یافت.

روی سطح نمونه عمل‌آوری شده با ۱۰۰٪ HMDSO نیتروژن مشاهده نشد، که دلالت بر نشست یک فیلم با ضخامت یکنواخت روی سطح دارد. درصد نیتروژن روی سطوح نمونه‌ها بعد از روکش شدن از طریق پلاسما با HMDSO/تولوئن ۱:۱ و ۱:۳، می‌توانست نشانه این باشد که نشست منومر روی سطح چرم یکنواخت نبوده است و با ضخامت لایه نشانده شده نسبتاً نازک بوده است. در مقایسه با نمونه عمل‌آوری نشده، درصد اتمی نیتروژن روی نمونه‌های روکش شده از طریق پلاسما با HMDSO/تولوئن ۱:۱ و ۱:۳، از ۳/۴۱ به ترتیب به ۰/۷۳٪ و ۰/۷۳٪ کاهش یافت. درصد اتمی کربن نیز با پلیمریزاسیون پلاسما کاهش یافت.

همانطور که از جدول ۵ می‌توان مشاهده کرد، نسبت اتمی C/N برای ترکیب‌های HMDSO/تولوئن با نسبت اختلاط ۱:۱ و ۱:۳، نشان داد که پلیمریزاسیون پلاسما باعث ایجاد سطحی حاوی نیتروژن متعلق به چرم می‌شود که در مورد ۱۰۰٪ HMDSO مشاهده نشد. نسبت اتمی O/Si نشان داد که پلیمریزاسیون پلاسما سبب ایجاد سطحی غنی‌تر از Si به دلیل افزایش ترکیبات سیلیکون با عملیات پلاسما ۱۰۰٪ HMDSO می‌شود. این نسبت‌های اتمی نشان داد که بیشترین مقدار SI و کمترین مقدار N با فرایند پلاسما ۱۰۰٪ HMDSO بدست آمد، که درجه بالاتر



شکل ۷- پیک‌های Si 2p برای (a) نمونه عمل نشده و (b) نمونه عمل شده با پلاسما با استفاده از ۱۰۰٪ HMDSO.