

Zmiana kąta zwilżania polistyrenu wysokoudarowego z użyciem reaktora plazmowego typu *plasma jet* pracującego z częstotliwością radiową

Streszczenie. Dla niektórych zastosowań polistyrenów istotną rolę odgrywa zwilżalność materiału. W niniejszej pracy do obróbki powierzchni polistyrenu wysokoudarowego (HIPS) użyto reaktora plazmowego typu *plasma jet*, pracującego z częstotliwością radiową przy ciśnieniu atmosferycznym. Otrzymane wyniki wskazują, że istotną rolę w zmianie kąta zwilżania materiału ma skład gazu roboczego, wartość jego przepływu oraz odległość od strefy plazmy.

Abstract. For some applications of polystyrene, important role is played by wettability of the material. In the present study, the radio frequency atmospheric pressure plasma jet source has been applied for the surface modification of the high impact polystyrene film. The measurements show that water contact angle change is dependent on the composition of working gas, the flow rate value and the distance from the plasma zone. **Change of contact angle on high impact polystyrene after radio frequency APPJ plasma treatment.**

Słowa kluczowe: dysza plazmowa pracująca pod ciśnieniem atmosferycznym, polistyren wysokoudarowy, kąt zwilżania.

Keywords: atmospheric pressure plasma jet, high impact polystyrene, contact angle.

Wstęp

Ze względu na szeroki zakres właściwości optycznych, termicznych, elektrycznych i mechanicznych polimery znalazły zastosowanie w wielu gałęziach techniki, takich jak przemysł chemiczny, spożywczy, biotechnologie czy medycyna. Polistyren wysokoudarowy (*HIPS - High Impact Polystyrene*) jest termoplastycznym i antystatycznym polimerem charakteryzującym się łatwością obróbki, wysoką odpornością na uderzenia, stabilnością wymiarową i niskim kosztem produkcji. Płyty HIPS stosowane są głównie w reklamie, branży spożywczej i przemysłowej [1,2]. W niektórych z tych zastosowań istotną rolę odgrywa kąt zwilżania decydujący o hydrofilowości lub hydrofobowości materiału. Jedną z metod służących do modyfikacji tego parametru, jest wykorzystanie plazmy nietermicznej [3-11]. W porównaniu do zastosowania środków chemicznych, użycie plazmy pozwala nie tylko na redukcję kosztów, ale także na zmniejszenie negatywnego oddziaływania na środowisko [11]. Dodatkowe obniżenie kosztów może być osiągnięte dzięki zastosowaniu reaktorów plazmowych, które nie wymagałyby skomplikowanych i drogich układów próżniowych. Przykładem takich reaktorów są reaktory plazmowe o budowie dyszy, pracujące pod ciśnieniem atmosferycznym (*APPJ - Atmospheric Pressure Plasma Jet*). W reaktorach plazmowych typu *jet* wytwarzających plazmę nierównowagową, dzięki selektywności energii możliwe jest dodatkowo skuteczne przeprowadzenie reakcji fizykochemicznych przy stosunkowo niewysokiej temperaturze gazu, która nie powoduje zmian w głębszych partiach materiału [3-6]. W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczących kątów zwilżania wody na płytach HIPS poddanych obróbce plazmowej za pomocą reaktora APPJ działającego z częstotliwością radiową (14,36 MHz). Pomiar przeprowadzono dla głównych czynników, mogących mieć wpływ na ilość generowanych cząstek aktywnych docierających do powierzchni próbki: składu chemicznego gazu, wartości jego przepływu i odległości od obrabianej powierzchni.

Reaktor plazmowy typu *plasma-jet* pracujący pod ciśnieniem atmosferycznym

Plazma nierównowagowa stanowi jedną z najważniejszych gałęzi technologii plazmowych, znajdując zastosowanie w wielu dziedzinach techniki, takich jak inżynieria środowiska, przemysł spożywczy czy medycyna

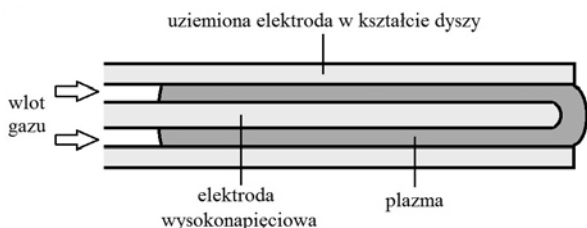
[3-6], [12]. Plazma nierównowagowa to taka, której energie elektronów są znacznie większe niż energie pozostałych cząstek (jonów i cząstek neutralnych), dzięki czemu możliwe jest przeprowadzenie reakcji fizykochemicznych przy stosunkowo niewysokiej temperaturze gazu roboczego. W projektowaniu reaktorów plazmowych dla zastosowań niskotemperaturowych dąży się więc do takiego doboru składu chemicznego gazu roboczego, ciśnienia i geometrii wyładowania, które umożliwiłyby inicjację pożądaných reakcji przy jednoczesnym zachowaniu odpowiednio niskiej temperatury plazmy.

Plazma nietermiczna często stosowana jest w systemie pośrednim, w którym oddziaływanie z obiektem nie odbywa się przez bezpośredni kontakt z plazmą, ale przez strumień aktywnych cząstek generowanych w reaktorze, niesionych wraz ze strumieniem gazu (efekt *after glow*). Oprócz oddziaływania cząstek aktywnych wytworzonych w plazmie, takich jak ozon O₃, nadtlenek wodoru H₂O₂ i rodniki hydroksylowe OH, ważną rolę odgrywa także wpływ pola elektromagnetycznego, promieniowania UV i efekt osuszania próbki, wywołany przez strumień gazu. W obróbce powierzchniowej, plazma jest głównie wykorzystywana do oczyszczania, ablacji, wytrawiania i aktywacji powierzchni, osadzania nowych warstw lub tworzenia nowych grup funkcyjnych [13,14]. Przykładem reaktorów plazmowych dla tych zastosowań są reaktory typu *jet* [3, 5, 6, 12, 15]. Reaktory takie posiadają kształt dyszy, wewnątrz której generowana jest plazma. W wyniku wymuszonego przepływu gazu plazma, wytworzona wewnątrz dyszy, jest transportowana na zewnątrz w kierunku obiektu poddawanego obróbce plazmowej. Poszczególne typy reaktorów różnią się głównie konfiguracją elektrod, składem gazu roboczego i parametrami źródła zasilania, takimi jak moc, częstotliwość i kształt sygnału napięciowego.

Do badań nad wpływem obróbki plazmowej na kąt zwilżania materiałów HIPS wykorzystano reaktor plazmowy z elektrodą wysokonapięciową umieszczoną wewnątrz dyszy (Rys. 1).

Reaktor pozwala na pracę pod ciśnieniem atmosferycznym, co znacznie ułatwia obróbkę plazmową i umożliwia istotne zmniejszenie kosztów procesu w przemyśle. Zasilanie reaktora w swoim działaniu wykorzystuje obwód rezonansowy. Częstotliwość rezonansowa zależy od wielu czynników, takich jak warunki zewnętrzne, skład i szybkość przepływu gazu roboczego

oraz kształt i materiał elektrody wewnętrznej, i jest wybierana indywidualnie dla każdego przypadku. Jako gaz roboczy możliwe jest wykorzystanie tlenu, powietrza, helu, argonu i ich mieszanin.



Rys.1. Reaktor plazmowy pracujący z częstotliwością radiową

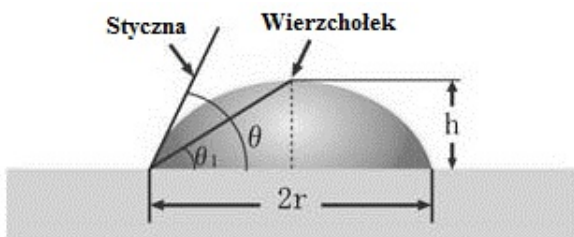
Kąt zwilżania

Dla niektórych zastosowań polistyrenu, ważną rolę odgrywa hydrofobowość lub hydrofilowość materiału. Zwilżalność jest ważna m.in. w technice litografii, produkcji opakowań spożywczych, farb i powłok superhydrofobowych, czy zastosowaniach medycznych [16-18]. Jedną z metod określania tego parametru jest pomiar kąta zwilżania. Kąt zwilżania definiowany jest jako kąt utworzony pomiędzy płaską powierzchnią ciała stałego i płaszczyzną styczną do powierzchni cieczy. Jeśli kąt zwilżania θ jest wyższy niż 90° , materiał jest hydrofobowy, gdy jego wartość jest niższa - materiał jest hydrofilowy (Rys. 2).



Rys.2. Kąt zwilżania jako miara zwilżalności materiału [19]

Jednym z najbardziej powszechnych sposobów pomiaru kąta zwilżania jest metoda kropli leżącej, która polega na pomiarze kąta utworzonego przez kroplę cieczy umieszczonej na poziomej powierzchni [18, 20]. Kąt może być odczytany na przykład za pomocą techniki kąta półkowego, która polega na pomiarze wysokości i szerokości kropli (Rys. 3) i obliczeniu kąta na podstawie równania (1).



Rys.3. Pomiar kąta zwilżania z zastosowaniem metody kąta półkowego; h – wysokość kropli, r – promień powierzchni kropli [19]

$$(1) \quad \theta = 2 \arctan \frac{h}{r}$$

W pomiarach jako ciecz stosuje się zazwyczaj dejonizowaną wodę, dimetyloformamid, diiodometan lub heksan [19].

Stanowisko pomiarowe

W badaniu wykorzystano komercyjnie dostępny polistyren wysokoudarowy. Poddawane obróbce plazmowej próbki miały wymiary 30 mm x 40 mm przy grubości 2 mm. Temperatura mięknięcia materiału wynosiła 90°C [21].

W eksperymencie, napięcie, częstotliwość i moc reaktora plazmowego wynosiły odpowiednio 500 V; 14,36 MHz i 40 W.

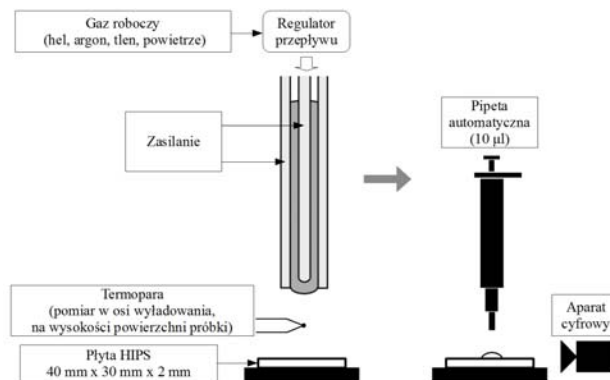
Pomiary zostały wykonane dla trzech mieszanin gazów: helu i tlenu, argonu i tlenu oraz helu i powietrza. Wszystkie pomiary zostały wykonane dla temperatury gazu mniejszej niż temperatura mięknięcia materiału (Tab. 1).

Tab. 1. Temperatura gazu

Skład gazu (proporcje 3:2)	Całkowity przepływ [m^3/h]	Odległość od reaktora [cm]	Temperatura [$^\circ\text{C}$]
Hel + tlen	0,71	2	71
Hel + tlen	0,71	2,5	62
Hel + tlen	0,71	3	60
Hel + tlen	1,065	2	53
Argon + tlen	0,71	2	80
Hel + powietrze	0,71	2	70

Przyjmując jako warunki referencyjne mieszaninę helu z tlenem i odległość 2 cm, zmiany składu gazu roboczego lub odległości od końca reaktora nie powodowały zmian temperatury większych niż 14%. Zwiększenie wartości przepływu o 50%, spowodowało zmniejszenie temperatury o około 34%.

Podczas pomiarów reaktor skierowany był prostopadle do powierzchni próbki (Rys. 4).



Rys.4. Układ pomiarowy

Bezpośrednio po obróbce plazmowej, na powierzchnię próbki nanoszono 10 μl wody dejonizowanej, po czym wykonywano zdjęcia kropli za pomocą aparatu CMOS. Na podstawie otrzymanych zdjęć obliczono średnią wartość kąta zwilżania korzystając z metody kąta półkowego.

Wyniki

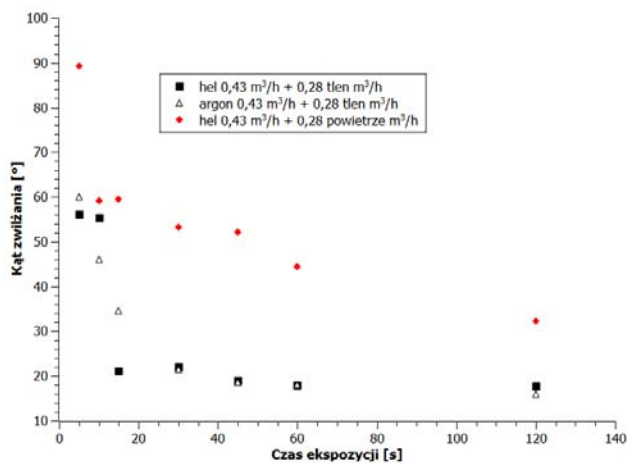
Przykłady obrazów uzyskanych dla mieszaniny argonu i tlenu przedstawia Rys. 5. Istotna zmiana kąta zwilżania jest widoczna już po 5 sekundach obróbki plazmowej.

Najmniejsze zmiany zaobserwowano dla mieszaniny helu z powietrzem, jednak dwuminutowa obróbka plazmowa pozwoliła na ponad dwukrotne obniżenie kąta zwilżania w porównaniu do próbki kontrolnej (90°). Lepsze wyniki uzyskano dla mieszanin zawierających tlen, co może być wytłumaczone większą liczbą rodników tlenu (takich jak ozon), które mogą mieć wpływ na zachowanie się powierzchni próbki. W tych przypadkach 30 s obróbki plazmowej pozwoliło na zmniejszenie kąta poniżej 23° .

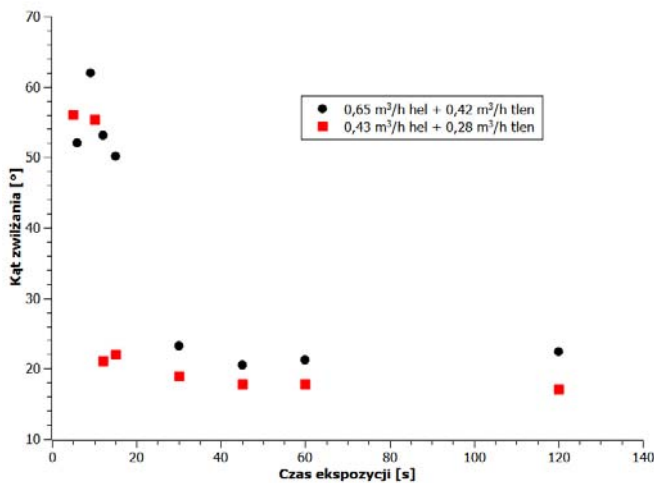


Rys.5. Kąt zwilżania dla mieszaniny argonu i tlenu

Wyniki uzyskane dla różnych składów gazu roboczego przedstawiono na Rys. 6.

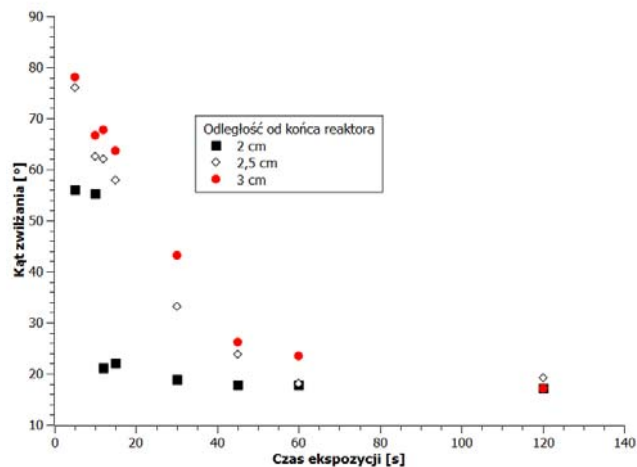


Rys.6. Zależność pomiędzy kątem zwilżania i czasem obróbki plazmowej dla różnych składów gazu roboczego

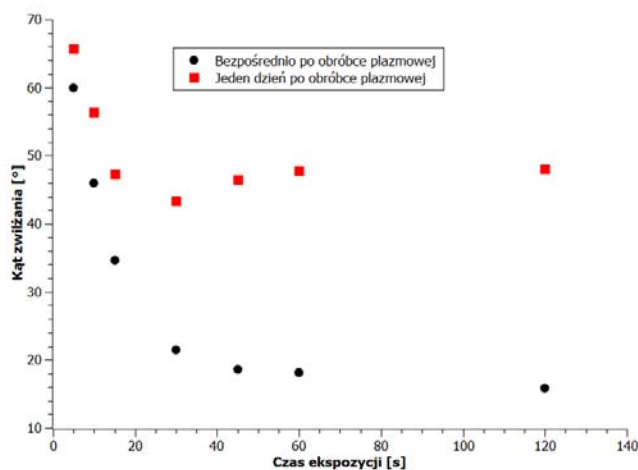


Rys.7. Zależność pomiędzy kątem zwilżania i czasem obróbki plazmowej dla różnych wartości przepływu gazu roboczego

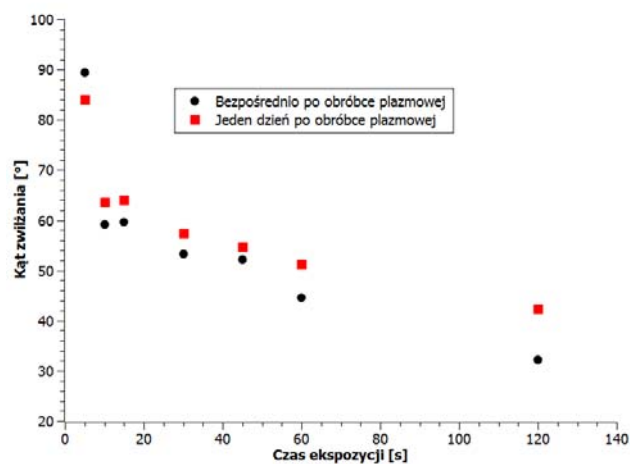
Wyniki otrzymane dla różnych odległości od końca reaktora zostały przedstawione na Rys. 8.



Rys.8. Zależność pomiędzy kątem zwilżania i czasem obróbki plazmowej dla różnych odległości od końca reaktora



Rys.9. Zależność pomiędzy kątem zwilżania i czasem obróbki plazmowej bezpośrednio po obróbce plazmowej i po jednym dniu od obróbki (0,43 m³/h argon + 0,28 m³/h tlen)



Rys.10. Zależność pomiędzy kątem zwilżania i czasem obróbki plazmowej bezpośrednio po obróbce plazmowej i po jednym dniu od obróbki (0,43 m³/h hel + 0,28 m³/h powietrze)

Rys. 7 przedstawia wyniki uzyskane dla dwóch różnych wartości przepływu mieszaniny helu i tlenu przy tych samych proporcjach składu gazu. Zwiększenie wartości przepływu o 50% spowodowało zmniejszenie wpływu obróbki plazmowej na zmianę kąta zwilżania, co może być tłumaczone silniejszym rozplywem gazu na powierzchni próbki i mniejszym stężeniem cząstek aktywnych. Uzyskane wyniki wykluczają także istotny wpływ osuszenia, spowodowanego przez sam przepływ gazu, w stosunku do obróbki plazmowej.

Wyniki wskazują na znaczny wpływ odległości dla czasów obróbki mniejszych niż jedna minuta. Po dwóch minutach obróbki plazmowej, kąt zwilżania nie wykazuje zależności odległości próbki od dyszy wylotowej reaktora. Może mieć to znaczenie w przypadku obiektów o bardziej skomplikowanych kształtach, gdzie odpowiednio długa obróbka pozwoli na uzyskanie jednakowej wartości kąta dla całej powierzchni.

Na Rys. 9 przedstawiono porównanie wyników uzyskanych dla mieszaniny argonu i tlenu bezpośrednio po pomiarze oraz po upływie jednego dnia od czasu obróbki plazmowej. Po jednym dniu kąt zwilżania zaczął powracać do swojej poprzedniej wartości, co jest szczególnie widoczne dla dłuższych czasów ekspozycji. Może to oznaczać, że penetracja czynników aktywnych do wnętrza próbki nie jest zbyt głęboka i nie narusza jej struktury wewnętrznej, zaś sam proces jest odwracalny. Podobne wyniki otrzymano dla mieszaniny helu i tlenu. Wyniki otrzymane dla mieszaniny helu z powietrzem również potwierdzają efekt powrotu kąta zwilżania do poprzedniej wartości, ale w tym przypadku jest to dużo mniejsza zmiana, w związku z mniejszym początkowym efektem oddziaływania plazmy (Rys. 10).

Podsumowanie

Uzyskane wyniki potwierdzają skuteczność zastosowania reaktora APPJ o częstotliwości radiowej w modyfikacji kąta zwilżalności. Znaczące zmiany można zaobserwować już dla czasów ekspozycji wynoszących 15 sekund, co może stanowić istotny czynnik w zmniejszaniu kosztów modyfikacji materiałów HIPS. Przedstawione wyniki wskazują, że istotną rolę w zmianie kąta ma skład gazu roboczego, który wpływa na ilość reaktywnych cząstek, decydujących o zmianie stopnia zwilżalności materiału.

¹Uczestnik projektu "Kwalifikacje dla rynku pracy - Politechnika Lubelska przyjazna dla pracodawcy" współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Część prac została wykonana w ramach badań statutowych Politechniki Lubelskiej oraz w ramach projektu CMST COST Action TD1208: *Electrical discharges with liquids for future applications*.

Autorzy: Mgr inż. Piotr Terebun¹, E-mail: piotr.terebun@gmail.com;
Mgr inż. Michał Kwiatkowski¹, E-mail: m.kwiatkowski@pollub.pl;
Dr inż. Jarosław Diatczyk, E-mail: j.diatczyk@pollub.pl;
Dr hab. inż. Joanna Pawłat, E-mail: askmik@hotmail.com;
Instytut Elektrotechniki i Elektrotechnologii, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 38A, 20-618 Lublin

LITERATURA

- [1] <http://www.plastics.pl/produkty/reklama/plyty-hips>
- [2] <https://www.plasticsintl.com/datasheets/Polystyrene.pdf>
- [3] Pawłat J., Atmospheric pressure plasma jet for decontamination purposes, *European Physical Journal - Applied Physics*, 61 (2013), 24323
- [4] Pawłat J., Atmospheric pressure plasma jet for sterilization of heat sensitive surfaces, *Przegląd Elektrotechniczny*, 10b (2012), 139-140,
- [5] Pawłat J., Samoń R., Stryczewska H., Diatczyk J., Giżewski T., RF-powered atmospheric pressure plasma jet for surface treatment, *European Physical Journal - Applied Physics*, 61 (2013), n.2, 24323
- [6] Stryczewska H., Technologie plazmowe w energetyce i inżynierii środowiska, *Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej* (2009)
- [7] Kolacinski Z., Szymanski L., Raniszewski G., LTE plasma reactors for materials conversion, *European Physical Journal - Applied Physics*, 61 (2013), n.2, 24314
- [8] Gotoh K., Yasukawa A., Taniguchi K., Water contact angles on poly(ethylene terephthalate) film exposed to atmospheric pressure plasma, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 25(2011), 307-322
- [9] Jacobs T., Morent R., De Geyter N., Desmet T., Vlierberghe S., Dubruel P., Leys C., The Effect of Medium Pressure Plasma Treatment on Thin Poly-e-Caprolactone Layers, *Journal of Adhesion Science & Technology*, 26 (2012), n.18/19, 2239-2249
- [10] Singh, N.L., Pelagade, S.M., Rane, R.S., Mukherjee, S., Deshpande, U.P., Ganeshan, V., Shripathi, T., Influence of argon plasma treatment on polyethersulphone surface, *Pramana - Journal of Physics*, 80 (2013), n.1, 133-141
- [11] Anzawa, E., Kral, M., Ogino, A., Nagatsu, M., Improvement of hydrophilicity of polymer surface by surface-wave excited Ar plasma with acetic acid, *Electrical Engineering in Japan*, 176 (2011), n.4, 1-6
- [12] Weltmann K.D., Kindel E., von Woedtke T., Hahnel M., Stieber M., Brandenburg R.: Atmospheric-pressure plasma sources: Prospective tools for plasma medicine, *Pure and Applied Chemistry*, 82 (2010), n.6, 1223-1237
- [13] Slepčková P., Kasálková, N. Slepčková, Stránská E., Bačáková L., Švorčík V., Surface characterization of plasma treated polymers for applications as biocompatible carriers, *Express Polymer Letters*, 7 (2013), n.6, 535-545
- [14] Øiseth S. K., Krozer A., Kasemo B., Lausmaa J.: Surface modification of spin-coated high-density polyethylene films by argon and oxygen glow discharge plasma treatments, *Applied Surface Science*, 202(2002), 92-103
- [15] Lozhkomoiev A. S., Glazkova E. A., Khorobraya E. G., Lerner M. I., Maltsev A. N., Podkovyrov V. G., Modification of the polymer fiber surface by dreplasma for adhesion of aluminum oxyhydroxide particles, *Russian Physics Journal*, 56 (2013), n.4, 384-388
- [16] Kong, J., Yung, K. L., Xu, Y., Tian, W., Wettability transition of plasma-treated polystyrene micro/nano pillars-aligned patterns, *Express Polymer Letters*, 4 (2010), n.12, 753-762
- [17] Kylián, O., Polonskyi, O., Kratochvíl, J., Artemenko, A., Choukourov, A., Drábik, M., Solař, P., Slavínská, D. and Biederman, H., Control of Wettability of Plasma Polymers by Application of Ti Nano-Clusters, *Plasma Processes Polym.*, (9 (2012), 180-187
- [18] Williams, D. L., Kuhn, A. T., Amann, M. A., Hausinger, M. B., Konarik, M. M., & Nesselrode, E. I. Computerised Measurement of Contact Angles, *Galvanotechnik*, 101 (2010), n.11, 2502.
- [19] http://www.face-kyowa.co.jp/english/en_science/en_theory/en_what_contact_angle/
- [20] Shang, J., Flury, M., Harsh, J. B., & Zollars, R. L., Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids. *Journal of colloid and interface science*, 328 (2008), nr.2, 299-307
- [21] http://www.plastics.pl/content/zdjecia/file/katalog_tworzywa_tec hniczne_32_34.pdf