

Ispitivanje morfologije i hemijske strukture PA i PES vlakana modifikovanih korona pražnjenjem na atmosferskom pritisku

Vesna M. Ilić, Zoran V. Šaponjić*, Darka D. Mihailović, Ricardo Molina**, Petar M. Jovančić, Jovan Nedeljković*, Miloš T. Bokorov***, Maja M. Radetić

*Katedra za tekstilno inženjerstvo, Tehnološko-metalurški fakultet,
Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11120 Beograd, Srbija*

**Institut za nuklearne nauke "Vinča", P.O. Box 522, 11001 Beograd, Srbija*

***Departamento de Tecnologia de Tensioactivos, IIQAB-CSIC, 08034 Barcelona, Spain*

****Univerzitetski centar za elektronsku mikroskopiju, Univerzitet u Novom Sadu,
Trg D. Obradovića 2, Novi Sad, Srbija*

Uvod

Obradom niskotemperaturnom plazmom se može efikasno modifikovati površina tekstilnih materijala u cilju poboljšanja svojstava kvašenja, bojenja, štampanja, itd¹⁻². Prednost ovog postupka u odnosu na konvencionalne postupke dorade tekstilnih materijala, ogleda se u velikoj fleksibilnosti, jednostavnosti, ekološkoj i ekonomskoj prihvatljivosti, kao i činjenici da je dejstvo plazme ograničeno na površinske slojeve vlakana, dok svojstva u njihovoj unutrašnjosti ostaju nepromenjena³. Modifikovanje hidrofobnih tekstilnih materijala plazmom rezultira povećanjem hidrofilnosti površine vlakana koja se javlja kao posledica oksidacije i nagrizanja plazmom. Iako sistemi za obradu tekstilnih materijala plazmom na niskim pritiscima obezbeđuju veću efikasnost, uniformnost, kontrolu i stabilnost postignutih efekata, zbog upotrebe skupih vakuum pumpi sve češće se koriste sistemi koji rade na atmosferskom pritisku (korona i dijalektrično barijerno pražnjenje)⁴. Stoga je u ovom radu ispitana mogućnost primene korona pražnjenja u cilju hidrofilizovanja površine poliamidne i poliestarske tkanine. Promene u morfologiji površine vlakana utvrđene su SEM analizom, dok je za ispitivanje promena u hemijskoj strukturi korišćena XPS tehnika.

Materijal i metode

Materijal

Kao supstrati su korišćene odskrobljene i beljene poliamidne (PA, 150, g/m²) i poliestarske (PES, 165 g/m²) tkanine sa kojih su prethodno uklonjene nečistoće prema postupku detaljno opisanom u literaturi⁵. Obrada tkanina korona pražnjenjem na atmosferskom pritisku obavljena je na komercijalnom uređaju Vetaphone CP-Lab MK II. Tkanine su stavljane na elektrodu – valjak pokriven silikonom, koja se kretala brzinom od 4 m/min. Rastojanje između elektroda je podešeno na 2 mm. Snaga je održavana na 900 W, dok je broj prolaza tkanine bio podešen na 30 prolaza.

Metode

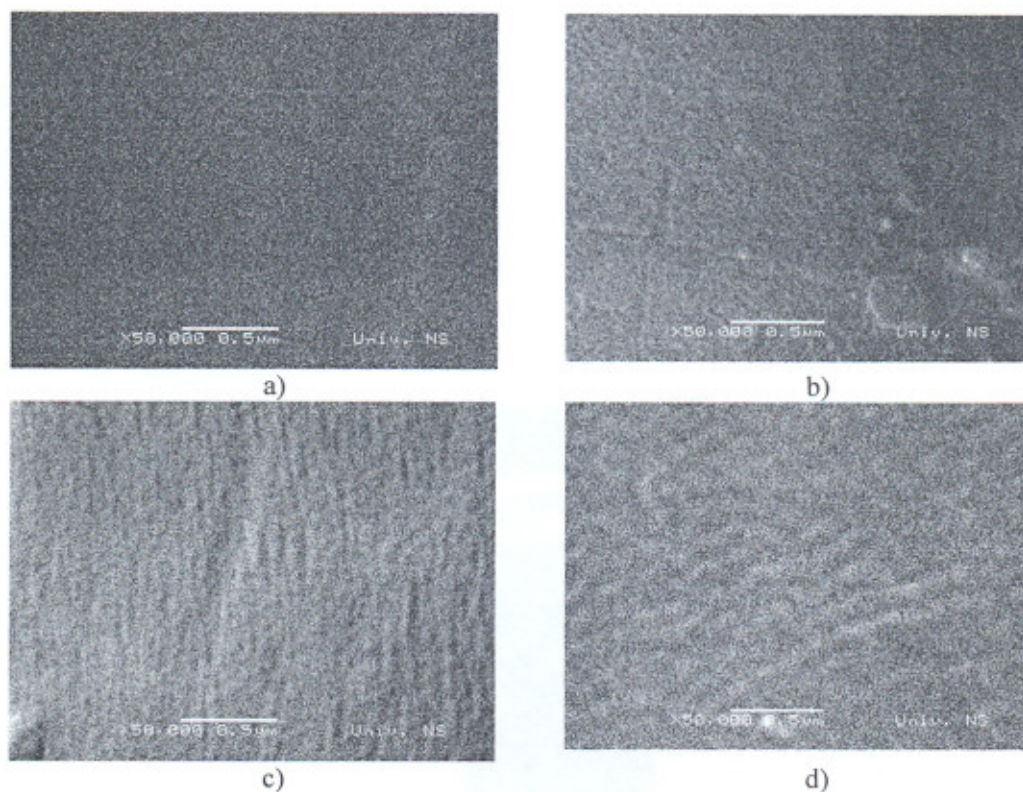
Uglovi kvašenja PA i PES tkanina vodom izmereni su pomoću tenziometra Krüss K12.

Morfologija vlakana je praćena skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) korišćenjem mikroskopa JEOL JSM 6460 LV. Pre analize uzorci su prevućeni slojem zlata.

Rendgen fotoelektronska spektroskopija (XPS) je korišćena za utvrđivanje promena u hemijskoj strukturi površine vlakana. Uzorci su analizirani korišćenjem PHI Model 5500 Multitechnique Sistem sa Al K α monohromatskim izvorom X-zraka na 500 W. Skanovi su rađeni u opsegu od 0-1100 eV. Skanovi velike rezolucije su rađeni na C_{1s}, O_{1s} i N_{1s} fotoelektronskim pikovima. Energije vezivanja su poredene sa C_{1s} fotoelektronskom pozicijom za C-C i C-H grupe na 285.0 eV.

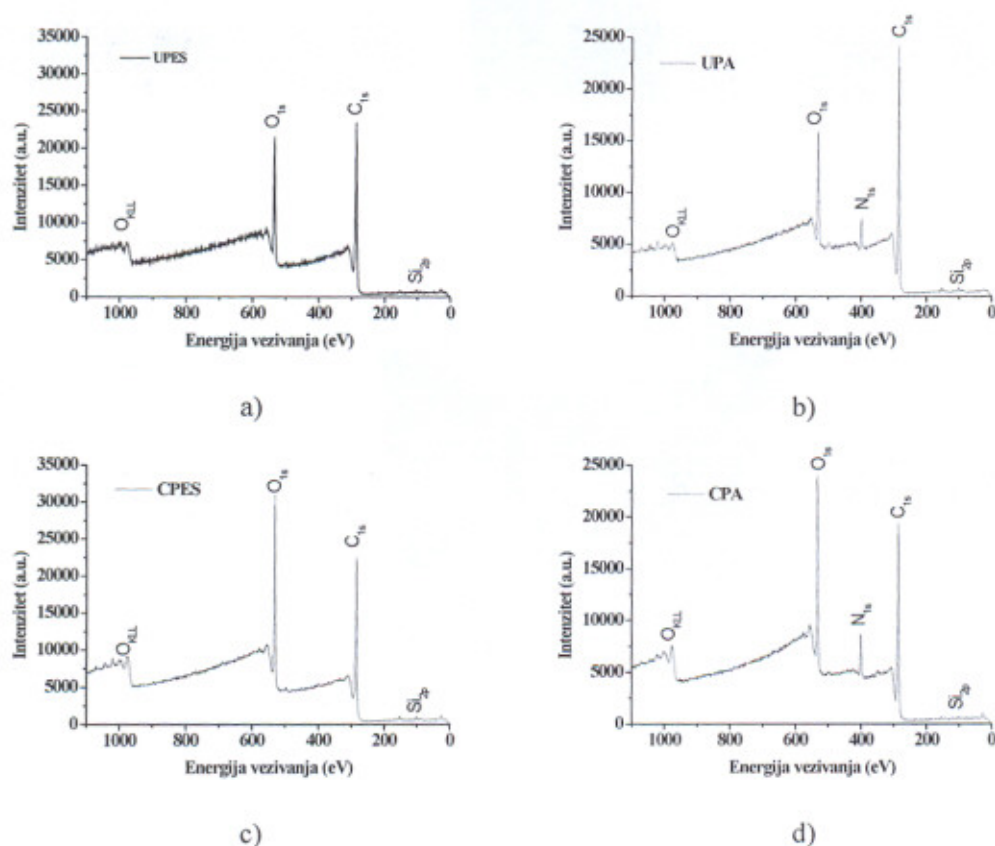
Rezultati i diskusija

Obradom PES i PA tkanina koronom dolazi do modifikovanja površine vlakana kao posledica nagrizanja i oksidacije plazmom. Pri tome se značajno menjaju morfologija i hemijska struktura površine vlakana. Na Slici 1 su prikazane SEM mikrofotografije neobrađenih PES i PA vlakana (UPES, UPA) i PES i PA vlakana obrađenih koronom (CPES, CPA). Neobrađena PES i PA vlakna imaju glatku površinu karakterističnu za ova vlakna. Obradom koronom, na površini vlakana se formira valovita struktura submikrometerskih veličina, koja je u skladu sa rezultatima dobijenim obradom kiseoničnom plazmom⁶.



Slika 1. SEM mikrotografije UPES (a), UPA (b), CPES (c) i CPA (d) vlakana

Promene u hemijskoj strukturi površine vlakana praćene su XPS analizom. Na Slici 2 su prikazani XPS spektri UPES, UPA, CPES i CPA tkanina. U slučaju PES tkanina uočavaju se fotoelektronski pikovi na energijama vezivanja od 285 i 532 eV koji odgovaraju C_{1s} i O_{1s} . Kod PA tkanine, pored ovih pikova, javlja se i pik na 400 eV koji se odnosi na N_{1s} .



Slika 2. XPS spektri UPES (a), UPA (b), CPES (c) i CPA (d) tkanina

Rezultati elementarne analize prikazani su u Tabeli 1. Očigledno je da obrada PES tkanina koronom ima za posledicu smanjenje intenziteta odnosa pikova C_{1s}/O_{1s} . Pored ovog efekta, kod PA vlakana se dodatno povećava intenzitet pika N_{1s} . Međutim, da bi se jasno ustanovile promene funkcionalnih grupa na površini vlakana usled obrade koronom, analizirani su C_{1s} spektri velike rezolucije. Ovi spektri su dekonvoluirani na pet komponenata (Tabela 2). Pik na 285,0 eV odnosi se na C-C i C-H grupe, dok pik na 286,6 eV predstavlja C-N i C-O grupe. Pikovi na 288,3 eV i 289,1 eV se pripisuju C=O i O-C=O grupama. Komponenta na 283,5 eV za PES vlakna i 283,2 eV za PA vlakna se ne može pripisati nijednoj specifičnoj funkcionalnoj grupi. Međutim, pretpostavlja se da se ovaj pik pojavljuje kao posledica širenja C_{1s} spektra prouzrokovanog velikim naelektrisanjem PES i PA tkanina tokom XPS merenja⁷⁻⁹.

Tabela 1. Elementarna analiza neobrađenih i koronom obrađenih PES i PA tkanina

Uzorak	C (atom %)	O (atom %)	N (atom %)
UPES	76,81	23,19	0,00
CPES	70,69	29,31	0,00
UPA	79,74	14,81	5,46
CPA	68,30	23,67	8,03

Tabela 2. Relativni intenziteti dekonvoluiranih C_{1s} spektara neobrađenih i koronom obrađenih PES i PA tkanina

Uzorak	Atomski odnos (%)				
	C_{charge} 283,5 eV	C-C, C-H 285,0 eV	C-N, C-O 286,6 eV	C=O 288,3 eV	O-C=O 289,1 eV
UPES	18,34	51,32	20,23	1,48	8,63
CPES	18,41	45,76	20,45	4,37	11,00
UPA	18,81*	65,33	7,86	6,04	1,96
CPA	22,21*	48,42	14,41	10,51	4,46

*Ovaj pik je uočen na 283,2 eV na PA vlaknima

Rezultati iz Tabele 2 ukazuju da se obradom koronom obezbeđuje porast sadržaja C=O i O-C=O grupa na površini PES i PA vlakana. Sadržaj C-N i C-O grupa nije promenjen nakon obrade PES tkanina koronom, dok se kod PA tkanina gotovo udvostručio. Smanjenje sadržaja C-C i C-H grupa je karakteristično za obradu polimera plazmom, koje se javlja kao rezultat raskidanja lanaca uzrokovanog bombardovanjem čestica plazme ili kao posledica progresivne oksidacije karboksilnih grupa kada se oslobađa ugljen-dioksid¹⁰⁻¹¹.

Očigledno je da se obradom koronom značajno menja hemijska struktura površine PES i PA vlakana i da raste sadržaj polarnih karboksilnih i karbonilnih grupa, čime površina postaje hidrofilnija. Jedan od najpouzadnijih indikatora uspešnosti modifikovanja površine tekstilnih materijala plazmom u cilju praćenja promena hidrofilnosti je ugao kvašenja. Poznato je da su PA tkanine, a naročito PES tkanine hidrofobnog karaktera, pa stoga imaju malu površinsku energiju i velike uglove kvašenja¹². Ugao kvašenja ispitivane neobrađene PES tkanine iznosi 89°, a neobrađene PA tkanine 83°. Obradom koronom, uglovi kvašenja se smanjuju na 56° za PES tkaninu i 76° za PA tkaninu. Ove promene jasno ukazuju da obrada koronom može obezbediti povećanje sposobnosti kvašenja PES i PA tkanina, koje ima veliki značaj s tehnološkog aspekta, imajući u vidu da najveći broj operacija u doradi i bojenju čine mokri postupci.

Zaključak

SEM analiza je ukazala da se usled nagrizanja plazmom menja morfologija površine PA i PES vlakana. Uočeno je da se na površini vlakana formiraju valovite strukture submikrometarskih veličina. Rezultati XPS analize upućuju na značajnu promenu u hemijskoj strukturi površine PES i PA vlakana i na porast sadržaja polarnih karboksilnih i karbonilnih grupa. Time površina postaje hidrofilnija, što je potvrđeno merenjem ugla kvašenja tkanina.

Zahvalnica: Zahvaljujemo se Ministarstvu nauke Republike Srbije za finansiranje projekta TR-19007 i projekta E! 4043 NANOVISION.

The study of morphology and chemical structure of PA and PES fabrics modified by corona discharge at atmospheric pressure

Plasma modification of hydrophobic textile materials results in improved hydrophilicity of the fibre surface due to plasma oxidation and plasma etching. Plasma systems for treatment of textile materials at low pressures provide higher efficiency, uniformity, control and stability of achieved effects, but the need for expensive vacuum pumps makes them less attractive compared to systems operating at atmospheric pressures (corona discharge and dielectric barrier discharge). Therefore, this study discusses the possibility of using the corona discharge for hydrophilization of PA and PES fabrics. Morphological changes were followed by SEM. The changes in chemical structure were examined by XPS.

SEM analysis revealed the morphological changes on the surface of PA and PES fabrics induced by plasma etching. The formation of ripple-like structures of submicrometer size occurred. Results of XPS analysis indicated that corona treatment caused significant changes in the chemical structure of the surface of PA and PES fibres and increase in content of polar carboxyl and carbonyl groups. Consequently, the fibre surface becomes more hydrophilic, which was confirmed by contact angle measurements.

Literatura

1. R. Morent, N. De Geyter, J. Verschuren, K. De Clerk, C. Leys, *Surface and Coatings Technology* **202** (2008) 3472
2. M. Radetić, D. Jocić, P. Jovančić, Z. Lj. Petrović, *Tekstil* **54** (2005) 266
3. M. Radetić, P. Jovančić, N. Puač, Z. Lj. Petrović, *Journal of Physics, Conference Series* **71** (2007) 012070
4. A. Ceria, R. Mossotti, F. Rombaldoni, F. Dotti, G. Rivero, F. Ferrero, R. Innocenti, S. Sicardi, G. Mazzuchetti, *Proceedings 8th Autex Conference*, Biella, Italy (2008) CD-ROM
5. M. Radetić, V. Ilić, V. Vodnik, S. Dimitrijević, P. Jovančić, Z. Šaponjić, P. Jovančić, *Polymers for Advanced Technologies*, in press
6. J. Yip, K. Chan, K. M. Sin, K. S. Lau, *Journal of Material Processes and Technology* **123** (2002) 5
7. R. Molina, P. Jovančić, D. Jocić, E. Bertran, P. Erra, *Surface and Interface Analysis* **35** (2003) 128
8. N. Brack, R. N. Lamb, D. Pham, T. Turner, *Surface and Interface Analysis* **27** (1999) 1050
9. N. De Geyter, R. Morent, C. Leys, *Surface and Coating Technology* **201** (2006) 2460
10. D. Pappas, A. Bujanda, J. D. Demaree, J. K. Hirvonen, W. Kosik, R. Jensen, S. McKnight, *Surface and Coating Technology* **201** (2006) 4384
11. R. Molina, J. P. Espinós, F. Yubero, P. Erra, A. R. González-Elipé, *Applied Surface Science* **252** (2005) 1417
12. M. M. Hossain, A. S. Herrmann, D. Hgemann, *Plasma Processes and Polymers* **3** (2006) 299