

ویژگی‌های ساختاری و ممانعتی لایه پوشش دهی شده تری متوکسی متیل سیلان بر روی کاغذ پوشش دهی شده با اتیل وینیل الکل

سمیه حیدری^۱، احمدرضا سرائیان^{۲*}، محمدرضا دهقانی فیروزآبادی^۳، علیرضا شاکری^۴ و بابک شکری^۵

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، ایران

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

تاریخ دریافت: تیر ۱۳۹۷ تاریخ پذیرش: شهریور ۱۳۹۷

چکیده

اتیل وینیل الکل (EVOH) کopolymerی از مواد نیمه بلوری با ویژگی ممانعتی خوب نسبت به عبور گاز است. همچنین مقاومت خوبی در برابر مواد شیمیایی دارد. این پلیمر با وجود نفوذپذیری کم نسبت به عبور گازها، مقاومت کمی نسبت به عبور آب و بخار آب دارد. در این پژوهش تری متوکسی متیل سیلان (به عنوان پوشش آبریز) با روش رسوب شیمیایی بخار تقویت شده با پلاسما (PECVD) بر روی کاغذ پوشش دهی شده با پلیمر EVOH به منظور بهبود ویژگی ممانعتی کاغذ نسبت به انتقال رطوبت، لایه نشانی گردید. پوشش دهی به روش PECVD با شرایط زمان ۶ دقیقه، فشار ۳۰۰ میلی تور و توان ۵۰، ۷۰ و ۹۰ وات انجام شد. زاویه تماس آب به منظور تعیین بهبود ویژگی ممانعتی کاغذ نسبت به رطوبت اندازه گیری گردید. نتایج نشان داد پوشش تری متوکسی متیل سیلان منجر به افزایش ۵۵/۷٪ زاویه تماس آب نسبت به نمونه شاهد می گردد. بر اساس نتایج به دست آمده بهترین شرایط تیمار با توان ۵۰ وات حاصل گردید. ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی لایه نازک رسوب داده شده با روش‌های طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR-ATR) و طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) بررسی گردید. نتایج پیوند سیلان را بر روی سطح پلیمر EVOH تأیید کرد.

واژه‌های کلیدی: اتیل وینیل الکل، تری متوکسی متیل سیلان، پلاسما، زاویه تماس آب.

مقدمه

محصول وارد بسته می‌شود، منجر به اکسایش ماده و کاهش عمر مفید آن می‌گردد (Bandyopadthay et al., 2002). اتیلن وینیل الکل کopolymerی نیمه بلوری با ویژگی ممانعتی خوب نسبت به عبور گازها و هیدروکربن‌ها است و مقاومت خوبی نسبت به مواد شیمیایی دارد. حضور این پلیمر در بسته بندی مواد غذایی به دلیل کاهش بو و اکسیژن، یک راه

بازار بسته بندی به دنبال استفاده از پلیمرهای زیست تخریب پذیر می‌باشد که در این میان بهترین گزینه کاغذ و مقواست. یکی از محدودیت‌های استفاده از کاغذ در بسته بندی، به ویژه در بسته بندی مواد غذایی، نفوذپذیری آن نسبت به آب و گاز است. وقتی اکسیژن در طی نگهداری

روزن رانی فرایندی است پیوسته و بدون حلال که پوششی یکنواخت با احتمال حداقل منفذ و ترک را ایجاد می‌کند.

برای پوشش‌دهی سطح پلیمر با تری متوکسی متیل سیلان از دستگاه PECVD واقع در پژوهشگاه پلاسما دانشگاه شهید بهشتی استفاده شد. به منظور اصلاح سطح نمونه‌ها از یک محفظه استیل به قطر ۳۸ و ارتفاع ۴۰ سانتی‌متر استفاده گردید. نمونه‌ها به ابعاد دایره متناسب با سطح محفظه، بریده و با چسب کاغذی به کف محفظه ظرف چسبیده شد. برای همه نمونه‌ها پیش‌تیمار با گاز آرگون با جریان گاز ۱۰ sccm، توان ۳۰ وات و زمان ۲ دقیقه انجام شد. پوشش‌دهی سیلان با روش پلاسمای سرد با شرایط زمان ۶ دقیقه، فشار ۳۰۰ میلی‌تور و توان ۵۰، ۷۰ و ۹۰ وات در نظر گرفته شد.

برای اندازه‌گیری زاویه تماس آب، قطره آب دوبار یونیزه به حجم $4 \mu\text{L}$ 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 تا یکنواختی فیلم را نیز مورد بررسی قرار داد.

طیف‌سنجی FTIR-ATR

در بین روش‌هایی که برای بررسی ساختار فیلم‌های نازک وجود دارد FTIR ساده‌ترین و مؤثرترین روش می‌باشد. در روش آنالیز ATR از خواص بازتاب داخلی استفاده می‌شود. تابش مادون قرمز از کریستال ATR عبور می‌کند، به طوری که از سطح داخل در تماس با نمونه منعکس شود. عمق نفوذ تابش به طول موج نور، زاویه تابش و شاخص‌های بازتاب کریستال ATR و مشخصات نمونه بستگی دارد. این آنالیز به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و شناسایی ترکیبات آلی، پیوندهای شیمیایی و شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار مولکولی

منعطف با استفاده از روش PECVD به این نتیجه رسیدند که افزایش نیروی رادیو فرکانس ورودی و نسبت جریان اکسیژن و کاهش فشار منجر به افزایش ویژگی ممانعتی پلیمر پلی اتیلن ترفتالات می‌گردد و انتقال بخار آب نسبت به نمونه پوشش‌دهی نشده ۱۵۰ برابر کاهش می‌یابد.

Li و همکاران (۲۰۱۷) با پوشش‌دهی اکسید سیلیکون بر روی کاغذ پوشش‌دهی شده با پلی اتیلن با استفاده از روش پلاسمای سرد موفق به کاهش نفوذ آب در کاغذ به میزان ۱۵٪ شدند.

Garcia و همکاران (۲۰۱۲) با بررسی پوشش‌دهی پلی اکریلیک اسید بر روی سطح کاغذ به روش PECVD، بیان کردند که پوشش‌دهی این فیلم نازک بستگی به مقدار هلیوم، سرعت واکنش و فشار تخلیه دارد و با افزایش جریان هلیوم، کاهش سرعت و افزایش فشار، زاویه تماس آب کاهش می‌یابد.

در این تحقیق به منظور بهبود ویژگی آب‌گریزی کاغذ پوشش‌دهی شده با EVOH، تری متوکسی متیل سیلان با روش PECVD با شرایط زمان ۶ دقیقه، فشار ۳۰۰ میلی‌تور و توان ۵۰، ۷۰ و ۹۰ وات بر روی لایه پلیمر پوشش‌دهی گردید و زاویه تماس آب اندازه‌گیری 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 ۱ ژاپن و تری متوکسی متیل سیلان با دانسیته $0/865 \text{ g/cm}^3$ از شرکت مرک تهیه گردید. سطح کاغذ با پلیمر EVOH به روش روزن رانی ۲ در کارخانه فرم ایدئال آریا پلاست واقع در شهرک صنعتی عباس‌آباد تهران پوشش‌دهی گردید. روزن رانی فرایندی است که طی آن مواد پلاستیکی به شکل‌های گرانول، پودر، پرک و ... به صورت مذاب پوشش‌دهی می‌شود. پوشش‌دهی به روش

روی طیف وسیعی از نمونه‌ها انجام داد. این آنالیز توسط دستگاه FE-SEM مجهز به دتکتور EDS ساخت شرکت Oxford Instruments انجام شد.

نتایج

در این مطالعه اثر تغییر توان در سه سطح بر روی لایه نشانی سیلان مورد ارزیابی قرار گرفت که در جدول ۱ شرایط آزمون و نتایج مربوط به زاویه تماس آب نشان داده شده است.

جدول ۱- شرایط آزمون برای لایه نشانی تری متوکسی متیل سیلان و نتایج مربوط به زاویه تماس آب

زمان (دقیقه)	فشار (میلی تور)	توان (وات)	زاویه تماس آب (درجه)
۶	۳۰۰	۵۰	۹۵
۶	۳۰۰	۷۰	۸۳
۶	۳۰۰	۹۰	۷۴

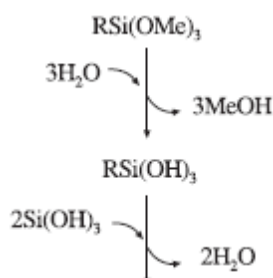
بحث

کاغذ پوشش‌دهی شده با اتیل وینیل الکل نیز به دلیل داشتن گروه‌های قطبی هیدروکسیل، آبدوست می‌باشد که زاویه تماس آب بر روی آن 61° به دست آمد. طبیعت آبدوست EVOH منجر به تمایل بین گروه‌های قطبی هیدروکسیل زنجیره‌های EVOH و مولکول‌های آب می‌گردد (Iwamoto *et al.*, 2001). آب به راحتی در ساختار مولکولی پلیمر نفوذ می‌کند و ورود آب منجر به تضعیف

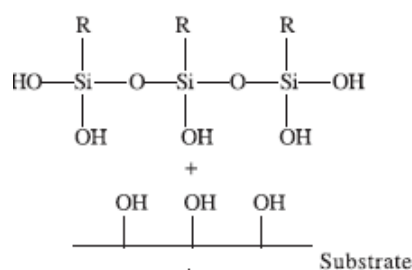
نیروهای قوی بین مولکولی و افزایش فضاهاى خالی پلیمر می‌گردد و ویژگی‌های ممانعتی آن را کاهش می‌دهد (Brijeshkumar, 2016).

گروه‌های آلکوکسی سیلان هیدرولیز و به سیلانول تبدیل می‌شوند. واکنش سیلان‌ها در ۴ مرحله اتفاق می‌افتد.

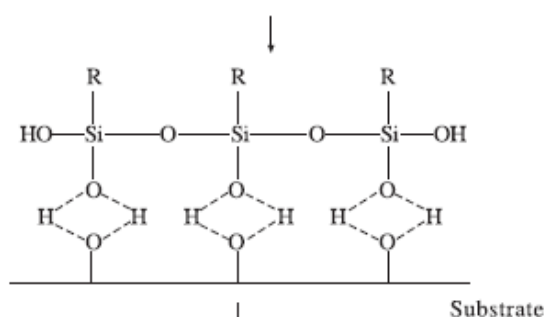
مرحله اول: هیدولیز



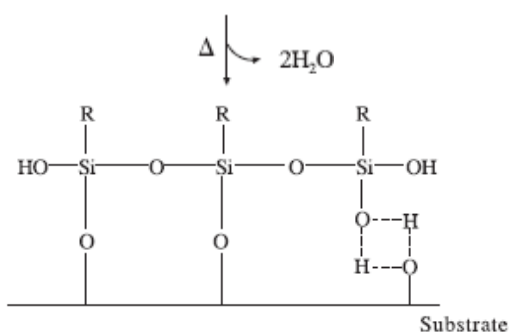
مرحله دوم: واکنش‌های تراکم



مرحله سوم: شکل‌گیری پیوندهای هیدروژنی (در این مرحله پیوندهای هیدروژنی بین OH سیلانول و OH سطح شکل می‌گیرد).



مرحله چهارم: شکل‌گیری پیوندهای کووالانسی با سطح با از دست دادن آب

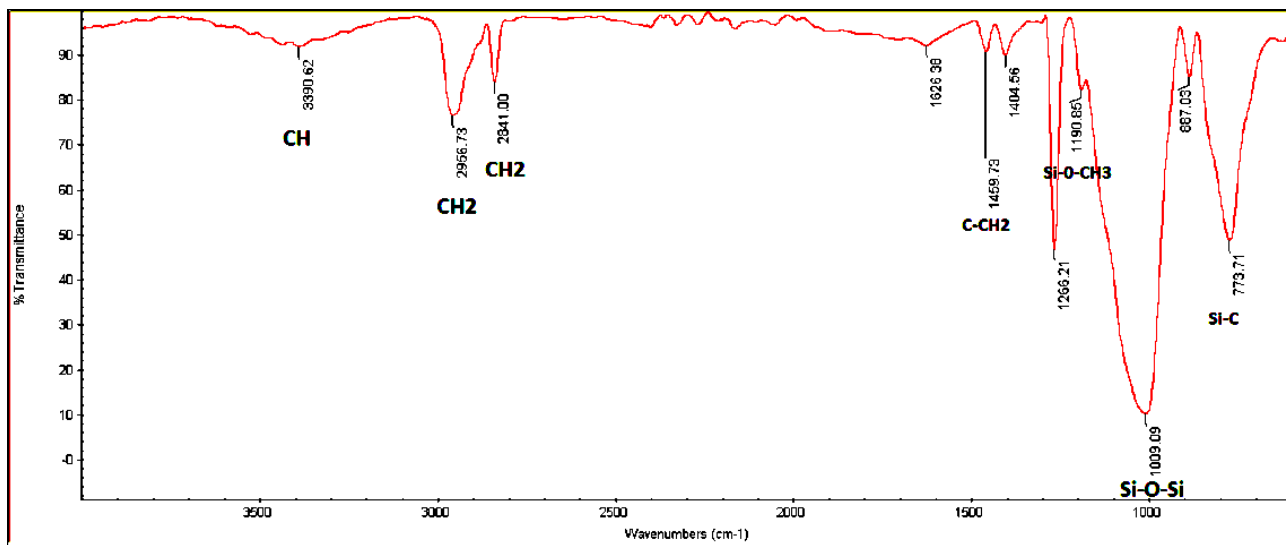


شکل ۲- واکنش‌های سیلان در اتصال به سطح

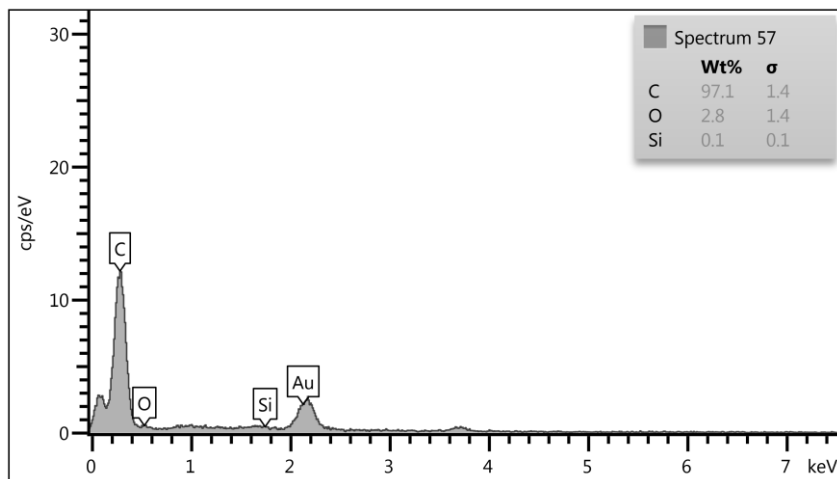
نتایج حاصل از طیف‌سنجی FTIR-ATR

همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود محدوده طیف‌ها بین طول موج $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ نشان داده شده است. شدیدترین پیک با طول موج 1009 cm^{-1} مربوط به پیوند ارتعاشی Si-O-Si می‌باشد که نشان‌دهنده وجود تری متوکسی متیل سیلان بر روی سطح پلیمر EVOH می‌باشد و پیک 1190 cm^{-1} مربوط به پیوند Si-O-CH₃ می‌باشد که ممکن است گروه متیل خود سیلان باشد (Li et al., 2019).

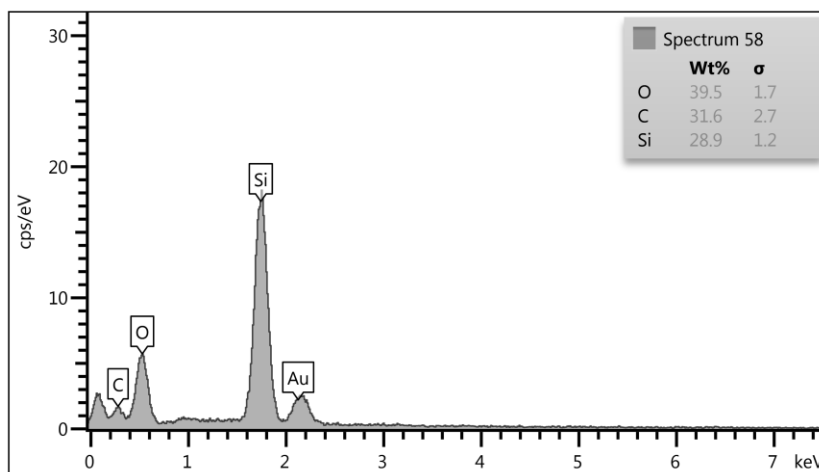
یک پوشش موفق برای آبگریز کردن باید بتواند پیوندهای هیدروژنی را کاهش یا حذف کند. تأثیر سیلان با حذف گروه هیدروکسیل همراه است (Arkles, 2011). کاهش توان پلازما در نشست تری متوکسی متیل سیلان و افزایش زاویه تماس آب و آبگریزی کاغذ پوشش‌دهی شده اهمیت دارد؛ زیرا افزایش توان منجر به افزایش بمباران یون‌های پلازما در نتیجه ایجاد منافذ یا ترک‌های ریز بر روی سطح فیلم می‌شود که منجر به کاهش ویژگی‌های مانع‌نمونه‌ها می‌گردد (Brijeshkumar, 2016).



شکل ۳- طیف‌سنجی ATR-FTIR سطح پوشش داده شده توسط تری متوکسی متیل سیلان



(الف)



(ب)

شکل ۴- نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراکندگی اشعه ایکس: (الف) قبل از پوشش‌دهی، (ب) بعد از پوشش‌دهی با تری متوکسی متیل سیلان

- Bandyopadthay, A., Romarao, B. and Ramaswamy, S., 2002. Transient moisture diffusion through paperboard materials. *Colloid Surf A*, 206: 455–67.
- Bieder, A., Gruniger, A and Rudolf, Ph., 2005. Deposition of SiOx diffusion barriers on flexible packaging materials by PECVD. *Surface & Coatings Technology*, 200: 928– 931
- 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.
- Cabedo, L., Lgaron, J. M., Caua, D., Saura, J. J. Gimenez, E., 2006. Active Role of ZnO Nanorods in Thermomechanical and Barrier Performance of Poly (vinyl alcohol-co-ethylene) Formulations for Flexible Packaging. *Polym. Test*, 25: 860–867.
- Garcia, J., Mota, J. and Bautista, L., 2012. Poly (Acrylic) Deposition by AP-PECVD processes on paper substrates for packaging application. *Proceeding 13th PSE conference*, 4pp.
- 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.
- Li, N., Lun, Y., Hong, J., Shchelkanov, A., N. and Ruzic, D., 2017. SiOx Deposition on Polypropylene-coated Paper with a Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure. *IEEE*, 7PP.
- 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.

نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) نتایج حاصل از EDS قبل از پوشش‌دهی سیلان و بعد از پوشش‌دهی در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود عنصر کربن با ۹۷/۱٪ در نمونه بدون پوشش بیشترین میزان را به خود اختصاص داده است؛ اما بعد از لایه نشانی تری متوکسی متیل سیلان، میزان کربن به ۳۱/۶ درصد و سیلیس ۲۸/۹ درصد رسیده است که بیانگر قرار گرفتن ماده سیلانی بر سطح کاغذ است.

تری متوکسی متیل سیلان به روش PECVD بر روی پلیمر EVOH که بر روی کاغذ پوشش‌دهی شده، لایه نشانی شد. وجود سیلان بر روی پلیمر EVOH با نتایج FTIR-AT و EDS مطابقت داشت. همچنین ویژگی ممانعتی کاغذ نسبت به آب افزایش یافت که با نتایج به‌دست‌آمده از زاویه تماس آب که ۵۵/۷ درصد افزایش نشان داد، هماهنگی دارد.

منابع مورد استفاده

- Arkles, B., 2011. Hydrophobicity, Hydrphilicity and silane surface modification. Gelest, Inc, 84pp.
- Bahroun, K., Behm, H., Mitschker, F., Awakowicz, P., Dahlmann, R and Hopmann, Ch., 2013. Influence of layer type and order on barrier properties of multilayer PECVD barrier coatings. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 47: (8pp)

Barrier and structural properties of coated trimethoxymethylsilane layer on coated paper with ethylene vinyl alcohol

S. Heydari¹, A. Saraeyan^{2*}, M. Dehghani Firoozabadi³, A. shakeri⁴ and B. Shokri⁵

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

Received: July, 2018

Accepted: Sep., 2018

Abstract

Ethylene vinyl alcohol (EVOH) copolymer is of semi crystalline materials with excellent barrier properties to gases. Also, it has shown outstanding chemical resistance. Despite its low gas permeability, EVOH copolymer displays poor water and water vapor resistance. In this study, Trimethoxymethylsilane (as hydrophobic coating) was deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor (PECVD) method on the coated paper with Ethylene vinyl alcohol in order to improve the paper's barrier properties of moisture transmission. Coating by PECVD method was done in the certain conditions of time 6 min, pressure 300 m Torr, power including 50, 70 and 90W. Then contact angle was measured in order to determined improvement of the paper's barrier properties of moisture transmission. The result showed that papers which were coated with Trimethoxymethylsilane had higher contact angle water 55.7% more than the control. The results revealed that the best condition was obtained by 50 W power. The structural and chemical properties of deposited layer were observed with Fourier Transform infrared spectroscopy-Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). The results confirmed bonding of silane on the surface EVOH polymer.

Keywords: Ethylene vinyl alcohol, trimethoxymethylsilane, plasma, contact angle water.