

MODYFIKACJA PLAZMOWA NANOWŁÓKNINY FILTRACYJNEJ DO USUWANIA NANOCZĄSTEK

Arkadiusz Tomasz SOBCZYK, Andrzej KRUPA, Anatol JAWOREK
Instytut Maszyn Przepływowych PAN, ul. Fiszer 14, 80-952 Gdańsk
sobczyk@imp.gda.pl

STRESZCZENIE

Zastosowanie polimerowych filtrów nanowłókninowych w systemach klimatyzacyjnych umożliwia wychwytywanie cząstek submikronowych i nanocząstek w postaci bakterii, wirusów, zarodników grzybów lub innych zanieczyszczeń nieorganicznych. Właściwości filtracyjne nanowłóknin otrzymywanych metodą elektroprzędzenia mogą być modyfikowane poprzez ich fizyczną obróbkę w wyładowaniu elektrycznym. W pracy użyte zostało wyładowanie elektryczne barierowe do modyfikacji właściwości powierzchniowych mat filtracyjnych z nanowłókniny PVDF i PVC. Zastosowanie wyładowania barierowego umożliwiło zmniejszenie kąta zwilżania nanowłóknin. Początkowa wartość kąta zwilżania wynosząca około 130° dla obu badanych polimerów, po wyładowaniu o mocy 2 W przez czas 120 s zmniejszona została do 20° dla PVC oraz poniżej 2° dla PVDF.

1. Wstęp

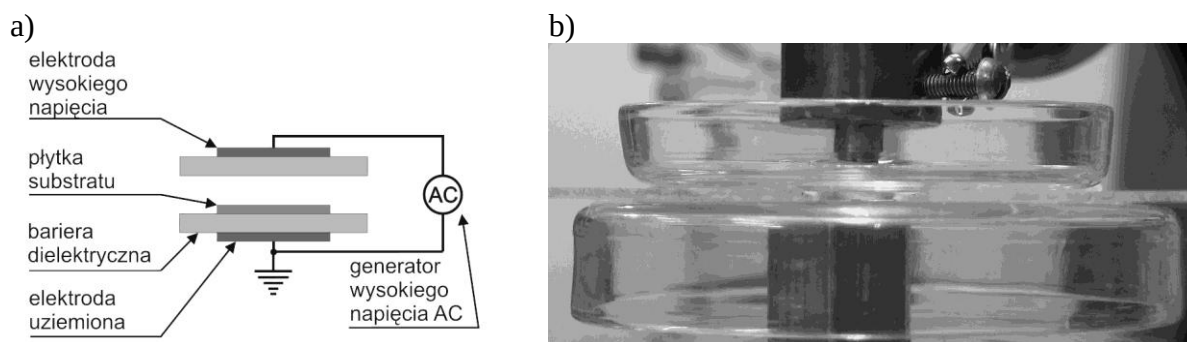
Zastosowanie polimerowych filtrów nanowłókninowych do filtracji nanocząstek i cząstek submikronowych umożliwia wychwytywanie w systemach klimatyzacyjnych cząstek submikronowych zawierających zarodniki grzybów, bakterie, wirusy oraz różnego rodzaju zanieczyszczenia nieorganiczne. W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu wyładowania barierowego na mikrostrukturę i właściwości powierzchniowe maty filtracyjnej wytworzonej z nanowłókniny polimerowej z polifluorku winylidenu (PVDF) i polichlorku winylu (PVC) metodą elektroprzędzenia. Podstawowymi reaktywnymi procesami modyfikacji plazmowej materiałów są procesy fizyczne i chemiczne zachodzące na powierzchni prowadzące do zmiany struktury powierzchni i jej właściwości fizyko-chemicznych. Ponadto, bombardowanie jonami dodatnimi podczas wyładowania powoduje zmianę porowatości powierzchni włókien, a w następstwie zmianę zwilżalności otrzymanej maty filtracyjnej [1]. Zredukowanie kąta zwilżania związane jest ze zwiększeniem energii powierzchniowej, a co za tym idzie, zwiększeniu ulega siła adhezji [2], co w przypadku polimerowych filtrów z nanowłókniny ma istotne znaczenie przy nanoszeniu różnych katalizatorów metodą elektrorozpylania.

Od kilku lat jednym z najczęściej wykorzystywanych na skalę przemysłową rodzajem wyładowania do wytworzenia plazmy nietermicznej przy ciśnieniu atmosferycznym jest wyładowanie barierowe (DBD - *dielectric barrier discharge*). Wyładowanie tego typu wytwarzane jest przez zmienne pole elektryczne przy zasilaniu napięciem zmiennym w obecności bariery dielektrycznej pomiędzy elektrodami. Typowe konfiguracje elektrod używanych w wyładowaniach barierowych to układ płaski, w którym dielektryk jest umieszczony na powierzchni elektrody wysokonapięciowej lub na obu elektrodach, bądź w środku pomiędzy elektrodami lub układ cylindryczny elektrod. Podczas wyładowania barierowego gęstość elektronów wynosi od 10^{14} do 10^{15} cm^{-3} [3] a średnia energia elektronów zmienia się od 1 do 10 eV [4].

2. Stanowisko eksperymentalne

Schemat stanowiska badawczego do modyfikacji plazmowej nanowłkniny filtracyjnej z PVDF i PVC przedstawiono na rys. 1. W przeprowadzonych badaniach, wyładowania barierowe wytworzono w reaktorze laboratoryjnym składającym się z układu dwóch elektrod płasko-równoległych z miedzi zasilanych napięciem przemiennym. Odległość między płytkami wynosiła 0,6 mm. Jako barierę dielektryczną użyto dwóch płytek szklanych o grubości 1,8 mm umieszczonych na obu elektrodach o powierzchni 165 mm². W prowadzonych badaniach nanowłkniny filtracyjne z PVDF i PVC naniesione były metodą elektroprzędzenia na szkiełka mikroskopowe nakrywkowe o grubości 0,15 mm i powierzchni 324 mm², które następnie umieszczone zostały pomiędzy elektrodami płaskorównoległymi.

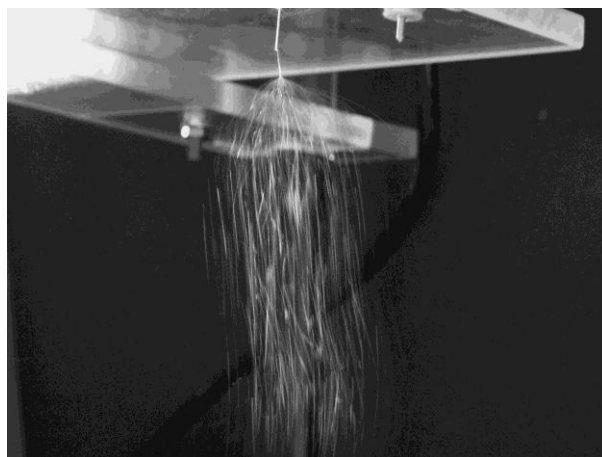
Obwód elektryczny składał się z zasilacza wysokiego napięcia zmiennego firmy Trek typu PM04015 podłączonego do dwóch płaskich elektrod wyładowczych. Częstotliwość napięcia zasilającego zmieniana była od 0,5 do 2,3 kHz. Wartość skuteczna napięcia zasilającego elektrody zmieniała się od 7,3 do 8 kV w zależności od częstotliwości. Natężenie prądu wyładowania regulowane było w zakresie od 0,08 mA do 0,3 mA. Moc wyładowania zawierała się w przedziale od 0,63 do 2,35 W. Czas wyładowania wynosił 60 lub 120 s. Morfologia włókny przed i po modyfikacji badana była za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego typu Zeiss EVO 40. Oprócz badań morfologii włókny wykonano również badanie kąta zwilżania włókny niezmodyfikowanej i zmodyfikowanej plazmowo dla wody destylowanej.



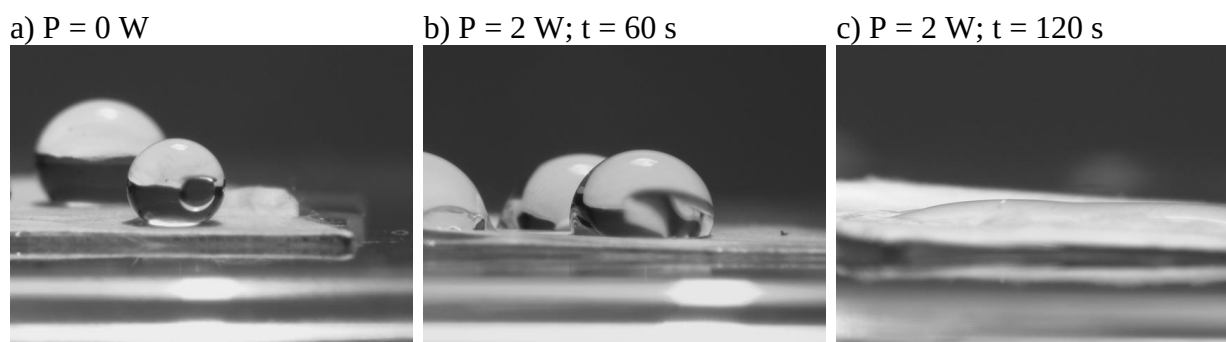
Rys. 1. Schemat stanowiska (a) i zdjęcie reaktora plazmowego (b) do modyfikacji nanowłkniny filtracyjnej z PVDF i PVC

Sposób wytwarzania nanowłkniny z PVDF i PVC za pomocą metody elektroprzędzenia opisany był w pracach [5, 6]. Przykładowe zdjęcie nanowłkniny podczas elektroprzędzenia przedstawiono na rys. 2.

Zbadano kąt zwilżania zmodyfikowanych w reaktorze plazmowym nanowłókniń nanosząc za pomocą mikropipety po 4-6 kropli wody destylowanej w różnych punktach maty. Kąt zwilżenia wyznaczono na podstawie fotografii powierzchni nanowłkniny z naniesionymi kroplami wody. Przykładowe zdjęcia przedstawiono na rys. 3 dla nanowłkniny filtracyjnej z PVDF. Wyniki badań opracowano statystycznie po wykonaniu 4 pomiarów dla każdej próbki nanowłkniny. W badaniach przyjęto dwa czasy obróbki plazmowej powierzchni nanowłkniny (czasy wyładowania) wynoszące 60 i 120 s. Przeprowadzono badania morfologiczne nanowłkniny niezmodyfikowanej i zmodyfikowanej za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.



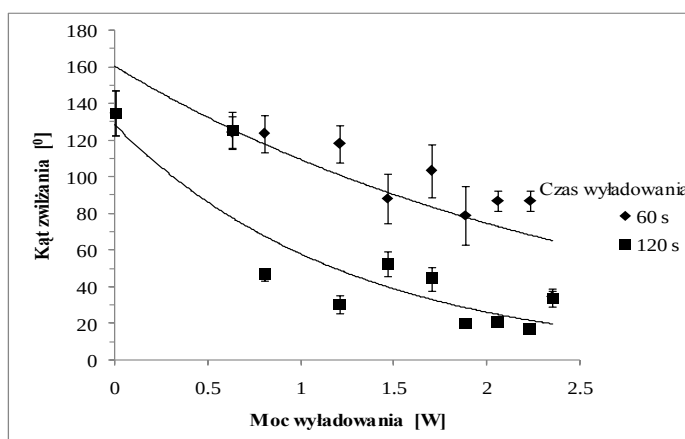
Rys. 2. Przykładowe zdjęcie elektroprzędzenia nanowłókny



Rys. 3. Krople wody destylowanej osadzone na powierzchni nanowłókny z PVDF niemodyfikowanej plazmowo (a) i modyfikowanej plazmowo przez 60 s (b) i 120 s (c) dla mocy wyładowania 2W.

3. Wyniki pomiarów i dyskusja

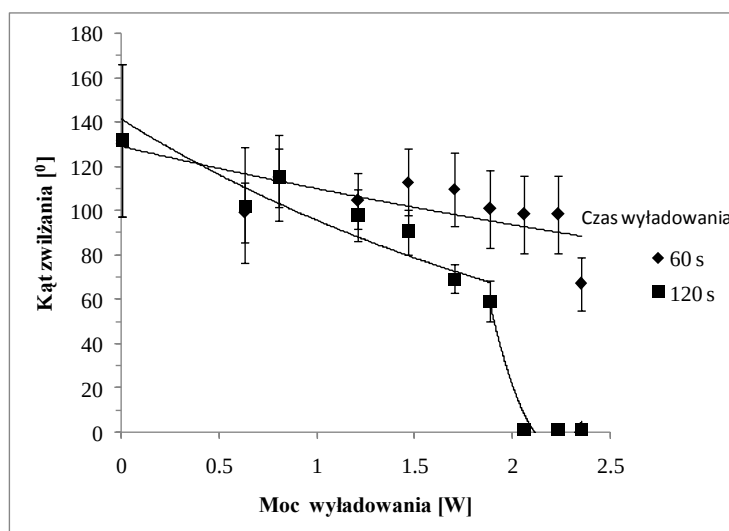
Na rys. 4 przedstawiono zależność statycznego kąta zwilżania wody destylowanej dla nanowłókny filtracyjnej z PVDF od mocy wyładowania, dla czasów wyładowania 60 i 120 s.



Rys. 4. Statyczny kąt zwilżania wody destylowanej naniesionej na powierzchnię nanowłókny filtracyjnej wykonanej z PVDF w zależności od mocy wyładowania

Dla nanowłókniny niemodyfikowanej kąt zwilżania wynosił ok. 134° . Wyładowanie o mocy od 0,6 do 2,2 W trwające 60 s było mało wydajne na tyle aby skutecznie zmodyfikować warstwę nanowłókniny z PVDF. Dopiero w wyniku wyładowania o mocy ok. 2,35 W kąt zwilżania zmniejszył się o ponad 80° . W przypadku wyładowania trwającego 120 s obserwowano zmniejszenie kąta zwilżania do ok. 50° dla wyładowania o mocy 0,8 W. Ten sam kąt zwilżania otrzymano dla nanowłókniny PVDF traktowanej wyładowaniem o mocy dochodzącej do 2,35 W. Duży rozrzut wartości kąta zwilżania dla obu czasów wyładowania może wynikać z niestabilności wyładowania przejawiającej się np. w losowym pojawianiu się bardziej intensywnych centrów mikrowyładowania pomiędzy barierami dielektrycznymi.

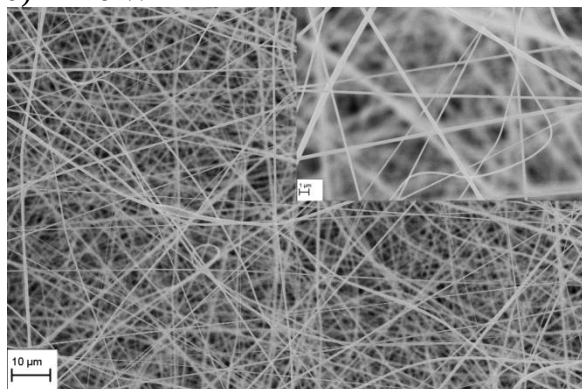
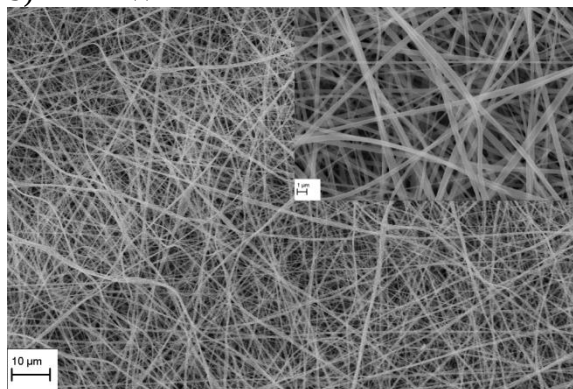
W przypadku modyfikacji nanowłókniny z PVC obserwowano praktycznie liniowy spadek kąta zwilżania od ok. 130° bez modyfikacji plazmowej do 98° dla mocy wyładowania 2,2 W, dla czasu wyładowania wynoszącego 60 s (rys. 5).



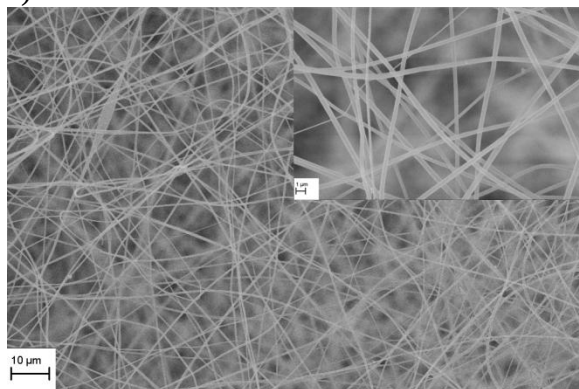
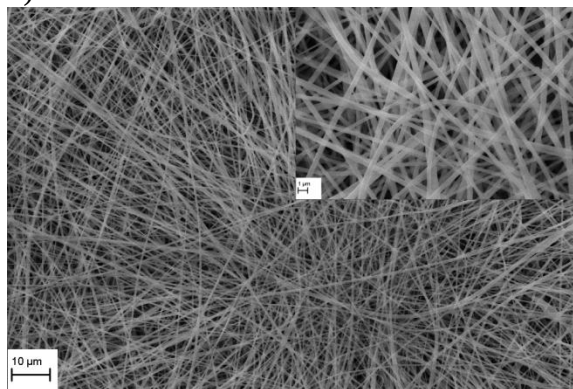
Rys. 5. Statyczny kąt zwilżania wody destylowanej naniesionej na powierzchnię nanowłókniny filtracyjnej wykonanej z PVC w zależności od mocy wyładowania.

Wyładowanie trwające 120 s było, tak jak w przypadku PVDF, skuteczniejsze. Obserwowano spadek kąta zwilżania w zależności od mocy wyładowania od ok. 130° bez modyfikacji plazmowej do 60° dla mocy wyładowania około 1,9 W. Zwiększając moc do 2 W zaobserwowano całkowitą zwilżalność nanowłókniny filtracyjnej z PVC.

Na rys. 6 i 7 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe SEM nanowłókniny filtracyjnej z PVDF i PVC przed modyfikacją plazmową i po modyfikacji plazmowej dla mocy wyładowania 2 W trwającego 120 s. Na fotografiach o powiększeniu 2000 razy umieszczono fragmenty nanowłókniny o powiększeniu 10000 razy w celu lepszego zobrazowania zmian struktury. Zmiana w wyglądzie nanowłókniny filtrującej polega na pojawieniu się w miejscu jednorodnych nanowłókien grubszych, posklejanych włókien, w liczbie rosnącej wraz ze wzrostem mocy wyładowania. Dodatkowo w przypadku nanowłókniny filtracyjnej z PVDF obserwowano częstsze występowanie poskręcanych nanowłókien. Najprawdopodobniej główne zmiany w wyniku oddziaływania plazmy zaszły w strukturze nanowłókien. Obróbka plazmowa powierzchni materiału w wyładowaniu w gazie zawierającym utleniacze (np. tlen w powietrzu) wprowadza polarne grupy w powierzchnię włókien syntetycznych (takich jak polipropylen, poliwęglan, poli(tereftalan etylenu) i naturalnych (bawełna, wełna, jedwab), silnie zwiększając energię powierzchniową polimeru co prowadzi do zmniejszenia kąta zwilżania [7, 8].

a) $P = 0 \text{ W}$ b) $P = 2 \text{ W}$ 

Rys. 6. Zdjęcia SEM nanowłókniny filtracyjnej z PVDF przed modyfikacją (a) i po modyfikacji plazmowej trwającej 120 s (b)

a) $P = 0 \text{ W}$ b) $P = 2 \text{ W}$ 

Rys. 7. Zdjęcia SEM nanowłókniny filtracyjnej z PVC przed modyfikacją (a) i po modyfikacji plazmowej trwającej 120 s (b)

4. Podsumowanie

W pracy przedstawiono badania eksperymentalne modyfikacji nanowłókniny filtracyjnej z PVDF i PVC za pomocą niskotemperaturowej nierównowagowej plazmy wygenerowanej podczas wyładowania barierowego. Obserwowano zmianę kąta zwilżania nanowłókniny w zależności od czasu i mocy wyładowania barierowego. Zredukowanie kąta zwilżania związane jest ze zwiększeniem energii powierzchniowej, co powoduje zwiększenie siły adhezji. Dla niezmodyfikowanej plazmowo nanowłókniny filtracyjnej z PVDF kąt zwilżania wynosił ok. 134° . Po modyfikacji plazmą wytworzoną w wyładowaniu o mocy 2,5 W kąt zwilżania zmniejszył się do ok. 40° . W przypadku nanowłókniny filtracyjnej wykonanej z PVC, dla wyładowania trwającego 60 s w badanym zakresie mocy, nie osiągnięto całkowitej zwilżalności powierzchni.

Literatura

1. Huffman M. L., Venton B. J.: Electrochemical Properties of Different Carbon-Fiber Microelectrodes Using Fast-Scan Cyclic Voltammetry, *Electroanalysis*, 2008, Vol. 20, No. 22, 2422 – 2428
2. Huang F. L., Wang Q. Q., Wei Q. F., Gao W. D., Shou H. Y., Jiang S. D.: Dynamic wettability and contact angles of poly(vinylidene fluoride) nanofiber membranes grafted with acrylic acid, *eXPRESS Polymer Letters*, 2010, Vol. 4, No.9, 551-558
3. Yu-fang G., Dai-qi Y., Ke-fu Ch., Ya-feng T.: Humidity effect on toluene decomposition in a wire-plate dielectric barrier discharge reactor, *Plasma Chem Plasma Process*, 2006, Vol. 26, 237–249
4. Kogelschatz U.: Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2003, Vol. 23, No. 1, 1-46.
5. Krupa A., Jaworek A., Sundarrajan S., Pliszka D., Ramakrishna S.: Mechanical properties of an electrospun polymer fibre-metal oxide nanocomposite mat, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* 2012; Vol. 20, No. 2, 25-27.
6. Jaworek A., Krupa A., Lackowski M., Sobczyk A.T., Czech T., Ramakrishna S., Sundarrajan S., Pliszka D.: Nanocomposite fabric formation by electrospinning and electrospraying technologies, *Journal of Electrostatics*, 2009, Vol.67, 435-438
7. Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W.E., Lim T. Ch., Ma Z.: *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, World Scientific, 2005.
8. Rauscher H., Perruca M., Buyle G.(Edytorzy): *Plasma technology for Hyperfunctional Surfaces: Food, Biomedical and Textile Applications*. WILEY-VCH: Weinheim 2010