مروری بر امکان استفاده از فنّاوری پلاسمای سرد در صنعت بسته‌بندی

تاریخ دریافت مقاله: ماه۱۳۹۲
تاریخ پذیرش مقاله: ماه ۱۳۹۲

چکیده

پلاسمای سرد به گاز یونیزه شده‌ای اطلاق می‌شود که بخش کوچکی از اتم‌های آن یک یا چند الکترون ازدست داده و به یون‌های مثبت تبدیل شده باشد. به‌دلیل ویژگی‌هایی از قبیل دمای پایین و انرژی بالا در دامنه‌ی وسیعی از تکنولوژی‌ها مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از پلاسمای سرد به واسطه‌ی کاربردهایی از قبیل استریل و پاکسازی ، فعال سازی و ایجاد پوشش‌های مطلوب برروی سطوح به منظور افزایش ماندگاری محصول و ایجاد سطوح مناسب برای حفظ کیفیت آن در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی، دارویی، بهداشتی و... مورد استفاده قرار می‌گیرد. عموما در تولید پلاسمای سرد از گازهایی نظیر اکسیژن، نیتروژن و آرگون استفاده می‌شود. برخی از مزایای آن ازجمله: کاهش اثرات منفی اعمال حرارت برروی سطوح برای پاکسازی، بهبود ویژگی‌های رطوبت‌پذیری الیاف، افزودن لایه‌ی نازک برروی سطوح در جهت اصلاح ویژگی آن و افزایش پتانسیل چاپ و رنگ‌پذیری موجب توجه صنعت بسته بندی به این تکنیک شده است. لذا مروری بر کاربرد پلاسمای سرد در این صنعت بسیار حائز اهمیت می‌باشد.

واژه‌های کلیدی

پلاسمای سرد، بسته‌بندی، پاکسازی، فعال‌سازی، پوشش پلاسمایی.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر روش‌های بهبود خواص سطوح پیشرفت‌های چشمگیری داشته است، برای مثال با توجه به رشد بی سابقه‌ی استفاده از فیلم های پلی مریک در صنایع مختلف (خودرو و هواپیما سازی ، الکتریک و الکترونیک ،بسته بندی و پزشکی) ترکیبی از ویژگی های مناسب از قبیل فرآیند پذیری آسان ، تغیر پذیری آسان سطح ، قابلیت تحمل فشار و وزن و... می‌تواند کاربرد این دسته را حتی بیشتر هم افزایش دهد (٤). می‌توان به این نکته اشاره نمود درکلیه‌ی زمینه های کاربردی ذکرشده داشتن قابلیت اتصال و پیوستگی بالا یک مزیت مهم به شمار می رود. بعضی از فیلم ها قابلیت اتصال و پیوستگی خوبی دارند اما در بیشتر مواقع فیلم‌های پلیمری خواص اتصالی ضعیفی را از خود نشان می دهند. به همین دلیل این فیلم ها نیازمند یکسری اصلاحات اضافه برای افزایش فعالیت سطوح، رطوبت پذیری و در نتیجه افزایش خصوصیات اتصال پذیری و پیوستگی آن‌ها می‌شود. روش‌های مختلفی در سال‌های اخیر برای اصلاح خواص سطوح فیلم‌های پلیمریک (شیمیایی، حرارتی، مکانیکی و الکتریکی) بکار گرفته شده، از این رو تحقیق بر روی استفاده از پلاسمای سرد اتمسفری بسیار مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است، زیرا تکنیکی مقرون به صرفه و مفید، بدون نیاز به استفاده از مواد و روش‌های شیمیایی است،که احتیاج به رطوبت ندارد و اصلاح سطوح بصورت یکنواخت تر

۱-
(om
۲-
۳-
۴-

انجام می گیرد از طرفی دمای سطح همان دمـای اتـاق بـاقی می‌ماند. به همین دلیل می تواند در صنایع بـصورت گـسترده مورد کاربرد قرار بگیرد(۵). بسته به نـوع گـاز مـورد اسـتفاده قادر است با ایجاد گونه های فعال (اساسا گروه های قطبـی) میزان فعالیت سطوح را افزایش دهـد.ایجـاد سـاییدگی حـک شـدن و یـا پـل‌هـای اتـصال عرضـی در سـطوح مـی نماید(٦).پلاسما حالت چهارم مواد می‌باشد. زمانی که به گاز انرژی وارد شود مثلا در یک میدان الکتریکی قرار گیرد اتـم-های آن یک یا چند الکترون از دست داده و بار مثبت میابنـد و به عبارتی یونیزه می‌شوند. پس می‌توان گفت که پلاسما به گاز یونیزه شده‌ای اطلاق می‌شـود کـه همـه یـا بخـش قابـل توجهی از اتم‌های آن یک یا چند الکترون از دست داده و بـه یون‌های مثبت تبدیل شده باشند، پلاسـما شـامل یـون هـای مثبت، الکترون، اتم و یا مولکول‌های گاز خنثی، امـواج UV، رادیکال‌های آزاد و اتم‌ها و مولکول‌های بر انگیخته می‌باشـد (۲،۷ و۸).

۱-۲- انواع پلاسما

پلاسما به دو صورت سـرد یـا گـرم مـی‌باشـد. نمونـه‌ی واقعی از پلاسمای داغ یا گرم خورشید می‌باشد. در این نـوع از پلاسما درجه‌ی یونیزاسیون نزدیک به ٪۱۰۰ است. در این نوع الکترون‌ها و اجزای اتمی و سایر ذرات در دمـای خیلـی زیاد و یکسان می‌باشند و با عنوان‌های دیگری چـون پلاسـما با یونش زیاد، پلاسما با دمای زیاد و تعادلی نامیده مـی‌شـود. این نوع از پلاسما به وسیله‌ی قوس‌های الکتریکی، واکـنش-های هسته‌ای و تحریک لیزری ایجاد می‌شـود. امـا پلاسـمای سرد درواقع واقع سرد نیست بلکه دمای الکتـرون‌هـا در ایـن پلاسما به ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد هم می‌رسد، اما در این نـوع فقط بخش کوچکی از ذرات نزدیک به ۱ ٪ یونیزه می‌شـوند و به همین دلیل فرکانس برخوردهای الاستیک بین الکترون‌ها و اتم‌ها، پایین است و الکترون‌ها فرصت زیادی بـرای انتقـال انرژی خود به گاز را ندارند و نمی‌توانند گونه‌های سنگین را به طور موثر گرم کنند. بنابراین گاز زمینه در دمای محیط و یا نزدیک آن باقی می‌ماند، در نتیجه دمای الکترون خیلی بزرگتر از دمای گاز می‌گردد و منجر به یک عدم تعـادل حرارتـی موضعی می‌شود. به همین دلیل آن را پلاسمای غیر تعادلی ، پلاسما با یـونش و دمـای کـم نیـز مـی-نامنـد (۲،۱و۹). پلاسما به‌طور کلی از تخلیه الکتریکی در فشار کم یا زیـاد ایجاد می‌شود. براین اساس دو نـوع پلاسـما کـاربرد دارد: پلاسما در فشار کم یـا خـلاء و پلاسـما در فـشار جـو یـا اتمسفری. پلاسمای کم فشار در محفظه ای تحت خـلا و فشار بسیار پایین (میلی تور) تولید می شـود. در محـدوده های متنوعی کاربرد دارد، در مواردی که چـسبندگی[1] بهتـر بین سطوح ویا تغییر پذیری آسان تر سطح مورد نیاز باشـد پلاسمای کم فـشار نقـش پـر رنـگ تـری دارد. پروسـه‌ی وکیوم به جریـان گـاز کمتـری احتیـاج دارد و لـذا انـرژی کمتری را مصرف می‌کند اما از آنجا که هزینه‌ی ساخت و نگه‌داری سیستم‌های تحت خلاء بالا می‌باشد و نیز به دلیل محدود شدن ابعاد هندسی مواد پردازشی به وسیله‌ی حجم محفظه‌ی تخلیه، در سال‌های اخیر انواع مختلف پلاسمای غیرحرارتی فشار اتمسفری توسعه یافته اسـت (۳و۹).البتـه لازم به ذکر است که کنتـرل عملیـات در فـشار اتمـسفری مشکل‌تر می‌باشد زیـرا امکـان مخلـوط شـدن گـاز مـورد استفاده با هوا وجود دارد(۱۰). هر کدام از روشها مزایـا و معایبی دارند.که بصورت خلاصه در جدول شماره ۱ به آن پرداخته شده است.

۲-۲- منابع تولید پلاسما

تعداد وسیعی از منابع مختلف تولید پلاسمای سـرد تـا به امروز برای کاربرد های گوناگون، طراحـی و پیـشرفت کرده اند. همان طور که در تعریفات نیز ذکر شـد پلاسـما حاصل شکست الکتریکی در یک گاز خنثی، در حـضور یک میدان الکتریکـی اسـت. حامـل هـای بـار در میـدان اکتریکی شتاب گرفته و انرژی خود را در اثر برخـورد بـا سایر ذرات به پلاسما انتقـال میدهنـد.کـه ایـن انتقـال در برخورد های الاستیک بسیار بیشتر ار غیر الاستیک ها می

[1] adhesion

باشد. جریان مستقیم (DC یا جریان پیوسته[1]) ، عبور پیوسته جریان الکتریسیته از یک هادی نظیر یک سیم از پتانسیل بالا به پتانسیل کم است. در جریان مستقیم ، بار الکتریکی همواره در یک جهت عبور می کند که این امر جریان مستقیم را از جریان متناوب[2] (AC) متمایز می‌کند. اغلب در محفظه‌ی بسته ای که دارای الکترود می باشد صورت می‌گیرد. مدل های متفاوتی را با تغییر در ولتاژ و جریان از این طریق می‌توان بدست آورد، یکی از منابع تولیدی پلاسما تخلیه های DC می باشد. جت پلاسمای فشار اتمسفری و پلاسمای مایکروویوی نیز از انواع دیگر می‌باشند،جت پلاسمای سرد اتمسفری (atmospheric plasma jets pressure) یا APPJ نسبت به روش تخلیه ی سد دی الکتریکی دیگر محدود به اندازه ی سطح الکترود ها نمیشود و میتواد از چند سانتی متر به کمتر از میلیمتر تنظیم شود به این صورت پلاسمای تولیدی قابلیت نفوذ به شکافهای بسیار ریز و ساختار های خلل وفرج دار رادارد این خصوصیات APPJ را مخصوصا جهت اصلاح الیاف و مصارف پزشکی و اشیا با ساختار هندسی پیچیده مناسب می سازد.میدان ها با فرکانس بالا اثرات پایداری بر پلاسما دارد.و می تواند پلاسمای بدون ستریمر ایجاد کند(۹،۱۱)

بیشترین منابع تولید پلاسما بر پایه ی روش تخلیه ی سد دی‌الکتریک (dielectric barrier discharge) یا DBD می باشند، این منبع از افزودن یک لایه ی نازک در الکتریک به فضای تخلیه بار ایجاد می‌شود، اولین بار در سال ۱۸۵۷ فردی بنام سیمون از این روش برای تولید ازن از اکسیژن استفاده نمود. برای این روش دستگاه های مختلفی طراحی شده است که با توجه به نوع کاربرد شکل الکترود ها و نوع دی الکتریک تفاوت می‌یابد. دی الکتریک بکار رفته اغلب از شیشه ویا کوارتز می‌باشد. علت استفاده از آن جلوگیری از جریان بالا و یا ایجاد جرقه در فضای تخلیه بار می‌باشد به همین دلیل به آن silent discharge نیز می گویند. DBD پرتوان‌ترین سیستم برای گندزدایی سطوح است.تصویر شماره ۱ نمایی کلی از نحوه ی چیدمان این دستگاه را نشان می دهد. کرونا نیز یکی دیگر از منابع پلاسما می‌باشد. کرونا هنگامی که گرادیان ولتاژ در سطح یک هادی بیش از شدت دی الکتریک هوای اطراف هادی گردد، هوای اطراف هادی یونیزه می شودحال اگر گرادیان ولتاژ بیش از۳۰ کیلو ولت بر سانتیمتر گردد با پدیده کرونا مواجه خواهیم شد میدان الکتریکی در نزدیکی ماده رسانا می‌تواند به حدی متمرکز شود که هوای مجاور خود را یونیزه نماید. این مسئله می‌تواند منجر به تخلیه جزئی انرژی الکتریکی شود، که به آن کرونا می‌گویند.

یکی دیگر از مواقعی که کرونا بو جود می آید، در تیوب تخلیه الکتریکی کم فشار بااختلاف پتانسیل شدید، برای تولید پلاسما است. در این حالت گاز قبل از شکست الکتریکی کامل، کرونا را تجربه خواهد کرد؛ این پدیده تنها در مکانهایی که میدان الکتریکی متمرکز شده است (مانند خراش ها، نقاط تیز و ...) رخ خواهد داد و گاز در اطراف این مکان ها هادی گشته و هاله را تشکیل می دهد. این پدیده را به نام تخلیه تک قطبی نیز می شناسند(۹،۱۲). در ادامه به برخی از کاربردهای پلاسما اشاره می‌شود که منجر به توجه صنعت بسته بندی به این روش شده است.

مقایسه ی مزایا و معایب پلاسمای کم فشار و فشار جو

[1] Direct Current
[2] alternatingcurrent

	مزایا	معایب	مزایا	معایب
تولید	تولید پلاسما داخل محفظه امکان پذیر است.	ایجاد شرایط خلا برای کاربرد صنعتی محدودیت دارد.	به راحتی در محیط قابل اجراست،مناسب برای کاربردهای صنعتی.	اندازه سطوح قابل تیمار از این روش محدود است.
تیمار فلزات و فیلم ها	مناسب برای مواد حساس به اکسیداتیو	برای بعضی مواد مثل سیلیکون ها احتیاج به پمپ های بزرگی برای تامین خلا می باشد.	Endless objects مانند لوله یا کابل بخوبی و در زمان کوتاهی ازاین روش تیمار می شوند.	موجب اکسید شدن سطوح می شود.
پوشش دهی	پوشش یک شکل و یکسان در تمام سطح می باشد، تمام سطوح PECVD و PVD ازاین روش تیمار می شوند	احتمال آلودگی محفظه ی تولید پلاسما با پوشش دهی می باشد.	در هیچ گونه کاربرد صنعتی تا کنون استفاده نشده است.	در هیچ گونه کاربرد صنعتی تا کنون استفاده نشده است.

۲- مروری بر برخی از کاربرد های پلاسمای سرد

۲-۱- استریل و پاک سازی

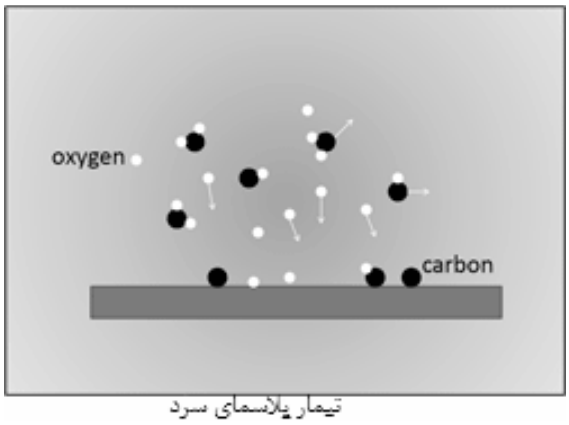
می‌توان سطوح را از طریق بمباران یونی توسط پلاسما از آلودگی‌هایی نظیر روغن ها پاک نمود. در واقع از این عمل به‌عنوان یک پیش‌تیمار می‌توان استفاده کرد. به این صورت که سطوح را آماده و عاری از هر گونه آلودگی و مواد زائد سایر فرآیندها از قبیل برچسب زنی و اتصال به سایر عوامل می‌نماید.

از طرفی چون در این روش استریل کردن با دمای پایین صورت می‌گیرد به صنایع بسته‌بندی این امکان را می‌دهد که مواد حساس به دمای بالا را براحتی استریل و ضدعفونی نماید، مثلا فویل‌های آلومینیومی در تغییرات دمایی دچار تغییر در ساختار خود می‌شوند در صورتی که با تیمار توسط پلاسما این قبیل مشکلات ایجاد نمی‌شود(۱۳و۱٤). مکانیسم کلی آن بدین شرح است:

۱. امواج ماورابنفش تولید شده در پلاسما و همچنین یون‌ها و اتم‌های پرانرژی می‌توانند بخوبی پیوندهای مولکولی آلودگی‌های روی سطوح را بشکنند که این عمل به حذف بعضی آلودگی‌ها

مانند روغن و گریس کمک بسیاری می‌نماید (۶و۱۳).

گونه‌های فعال اکسیژن تولید شده با آلاینده های آلی وارد واکنش شده و آن‌ها را اکسید می‌کند و با پیوند آلاینده با اکسیژن منجر به جدایی از سطح می‌شود شکل۲ (۶و۱۳).

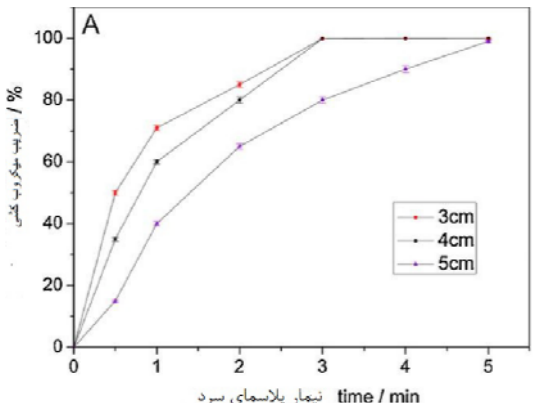


شکل ۲- مکانیسم عمل پاکسازی در حین عمل آوری با پلاسما

هو میاو و همکاران (۲۰۱۱) در پژوهشی میزان استریلیزاسیون ای کلای بر فیلم های مورد استفاده در پزشکی PET[1]، PTFE[2] و PVC[3] به وسیله ی پلاسما را مورد بررسی قرار دادند در این جا پلاسما از طریق تخلیه ی سد دی الکتریک تولید شده و زمان تیمار ۱تا ۵ دقیقه بوده است. نمونه‌ی میکروبی نیز از طریق کشت E. coli (ATCC8099) در محیط آگاری حاوی پروتئین سویا و سپس تولید محلول رقیقی با غلظت 10^6 CFU ازکشت حاصل، تهیه گشته است. برای انجام آزمون مقدار ۱۰۰میکرولیتر از آن را برروی هرکدام از فیلم هایی که قبلا استریل شده اسپری کردند. بعد از گذشت ۲ساعت در دمای اتاق برای خشک شدن نمونه ها مورد تیمار قرار داده سپس سطح فیلم هارا با بافر فسفات سالین شسته وبا رقت ۱/۱۰در محیط کشت آگار کشت داده شده وپس از انکوبه گذاری در دمای ۳۷ درجه بمدت ۴۸ ساعت تعداد کلنی ها شمرده و ضریب مرگ باکتری را محاسبه نمودند. در این آزمون میزان فاصله نمونه ها از محل تابش به عنوان عامل موثر بر عملکرد پلاسما مورد بررسی قرار گرفت .همانطور که در شکل شماره ۳ نشان داده شده است.

در A زمانیکه سوبسترا PET باشد کاهش میکروارگانیسم ها رفته رفته با افزایش زمان ،زیاد می‌شود وپس از گذشت ۳ دقیقه به ۹۹٪ از ضریب مرگ می رسد.حتی در فاصله های مختلف بعد از مدت ۵ دقیقه مشاهده شد که در نهایت تمام باکتری ها کشته شدند. در B PVC,C PTFEنیز به همین صورت مشابه PET بوده است.اما بطور کل فاصله ۳سانتی متر عملکرد بهتری داشته. پس نتیجه گرفته شد که فاصله ی نمونه از پلاسما بر میزان اثر و فعالیت پلاسما موثر می باشد.همچنین طبق داده ها گزارش شده است که تحت شرایط کاملا مساوی بیشترین ضریب مرگ را فیلم PET وسپس PVC و در آخر PTFE دارد.

اما دلیلی که برای توجیه آن ذکر نموده اند این است که در تهیه نمونه ها قطراتی از سوسپانسیون باکتری برروی سطح فیلم قرار می گیرد. پس اینکه هر کدام از فیلم ها تا چه حد توانایی جذب قطرات را داشته باشد به قابلیت رطوبت پذیری آن ها مربوط می باشد.از این رو زاویه تماس[47] هرکدام از فیلم ها اندازه گیری شد که برای PET, PVC و PTFE به ترتیب ۷۳، ۸۹ و ۱۱۰درجه می-باشد. هرچه زاویه تماس کمتر رطوبت پذیری کمتر می-شود لذا میزان چگالی انباشته‌ی باکتری در آن نقاطی که سوسپانسیون اسپری شده است بیشتر می‌شود و هرچه میزان غلظت بیشتر باشد بهره وری پلاسما کاهش می-یابد(۱۵).



[1] polyethylene terephthalate
[2] poly (tetrafluoroethylene)
[3] polyvinyl chloride

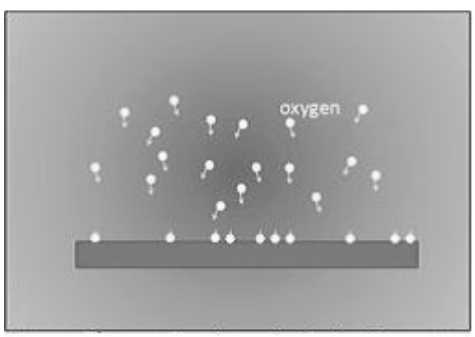
به طورکلی برخی از موارد استفاده‌ی این کاربرد در صنایع بسته‌بندی عبارتند از : تمیز کردن سطوح فلزی، آماده سازی سطح پلاستیک و الاستومرها ، آماده سازی سطح و تمیز کردن محصولات شیشه‌ای و سرامیکی و از بین بردن اکسیداسیون ایجاد شده روی سطوح می‌باشد (۱۳).

۲-۲- فعال سازی سطوح

پلاستیکها برای مثال پروپیلن یا PTFE [1](پلی ترا فلورو اتیلن) به راحتی با ذرات دیگر متصل یا به اصطلاح باند نمی‌شوند، در این موارد پلاسما بهترین راه حل برای آماده‌سازی این سطوح برای فرآیندهایی است که الزام به اتصال و باند شدن دارند، می‌باشند. شیشه و سرامیک را هم از همین طریق می‌توان فعال نمود. در این روش بطور معمول از O_2 استفاده می‌شود. (اما می‌توان با هوای محیط نیز این فعالیت را انجام داد) قطعاتی که از این طریق فعال می‌شوند برای چند دقیقه تا چند ماه فعال باقی می‌مانند (البته با توجه به نوع ماده مثلا پروپیلن تا چند هفته فقط فعال است) . (۱۶و۱۷)

مکانیسم عمل در این روش بدین صورت است که: گونه‌های فعال اکسیژن (رادیکال‌ها) به تمام سطوح ماده موردنظر متصل می‌شوند و بعد یک سطح با فعالیت بالا ایجاد می‌کنند که قادر است براحتی به مواد دیگر متصل شوند و در واقع انرژی سطحی آن را افزایش داده و پیوند آن را با ذرات دیگر قوی‌تر سازد(شکل٤).

در یک مطالعه LDPE [2] تحت تیمار پلاسمای سرد اتمسفری در مقایسه با کرونا[3] و یک تیمار شاهد قرار گرفت و بعد از ۱۷ روز به بررسی نتایج در دو زمینه‌ی کشش سطحی و چسبندگی با فیلم آکرلیک استات پرداخت که در آنها تاثیر تیمار با پلاسمای سرد از همه بیشتر مشهود بوده و قابلیت چسبندگی و کشش سطحی را افزایش داده است.(۱۸)

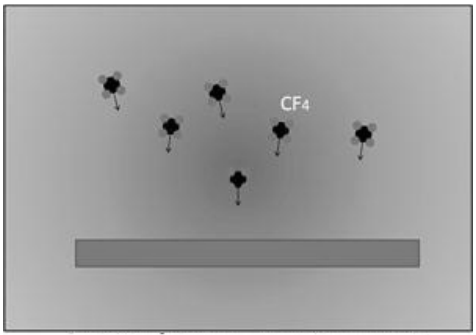


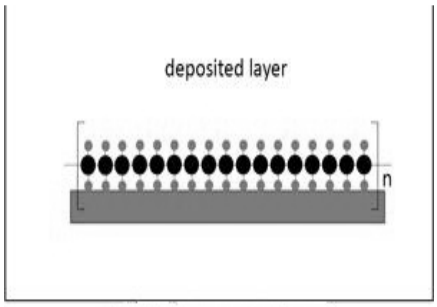
تیمار پلاسمای سرد- فعالسازی

ne^2

۲-۳- پوشش پلاسمایی

در این فرایند یک لایه‌ی پلیمری بسیار نازک در سرتاسر سطحی که در تماس با پلاسما می‌باشد تشکیل می‌شود. این لایه به اندازه‌ی۰,۰۱ قطر موی انسان، بی‌رنگ، بی‌بو بوده و هیچ گونه تغییر ظاهری روی ماده ایجاد نمی‌کند. این پوشش پایدار است و در مقیاس اتمی با ماده روی سطوح باند می‌شود. مکانیسم تشکیل آن بدین صورت است که: مونومرهایی که وارد محفظه تولید پلاسما کرده‌ایم، تحت شرایطی که توسط پلاسما ایجاد می‌شود، جذب هم شده و تشکیل پلیمر را می‌دهند. مونومرهای مختلف می‌توانند سطوح آبگریز و آبدوست را ایجاد کنند مثلا پوشش‌های کاملا دافع مایعات (آب و روغن) یا نفوذ پذیر به آب را می‌توان نامبرد(شکل۵) (۱۴،۱۸،۱۹،۲۰).





بعد از پوشش دهی با پلاسما

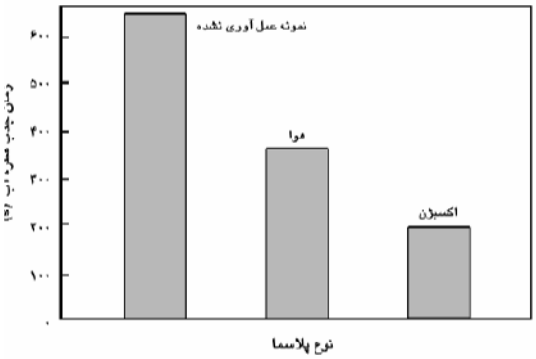
شکل۶- مکانیسم عمل پوشش‌دهی بعد از عمل آوری

تحقیقات نشان داده است که اثر پلاسما روی الیاف پلی استر موجب افزایش خواص آبدوستی این الیاف با گازهای هوا، اکسیژن، هلیوم و آرگون و نیز کاهش خواص آبدوستی با گازهای[1] CF_4, [2]CHF_3, $CClF_3$[3] می‌شود (۲،۲۱،۲۲).

مسائلی و همکاران (۱۳۸۵) با تاثیر عمل آوری به وسیله ی پلاسما بر روی خواص آبدوستی پارچه ی پلی استر پرداخته اند. در ابتدا نمونه ها در قطعات به اندازه‌ی ۲۸×۲۸ سانتی متر از پارچه ی پلی استر با خصوصیات مشخص تهیه و سپس تحت عمل آوری پلاسما با شرایطی که در جدول شماره ۳ بیان شده قرار دادند.

[1] Tetra fluoro methane
[2] Tri fluoro methane
[3] Chloro tri fluoro methane

سپس به منظور بررسی اثر پلاسما چند عامـل را ارزیـابی نمودند. اول اندازه گیـری خاصـیت پخـش آب : بـرای ایـن منظور از نمونه های اصلاح شده قطعاتی به یک اندازه بریـده روی بشر قرار داده با لولـه ی مـدرج قطـره ای آب روی آن ریخته و سپس با محاسبه ی زاویه ٤٥ درجه ی ناپدید شـدن قطره از سطح نمونه این تغییرات این خاصیت رااندازه گیـری نمودند که نتایج در شکل شماره ٦ نشان داده شده است.



شکل ۷- اثر نوع گاز پلاسما برمدت زمان پخش قطره آب روی نمونه های پلی استر عمل آوری شده با پلاسما در توان ۲۰۰ وات به مدت ٦ دقیقه

همـانطور کـه مـشخص اسـت نتـایج نـشان داد کـه اثـر پلاسـمای اکـسیژن از هـوا بیـشتر بـوده، دوم انـدازه گیـری خاصیت انتقال آب: برای اندازه گیری این اثر نمونه هایی بـه اندازه ی یکسان بریده ۱سانتی متر از آنها را داخـل آب قـرار داده و مدت زمانی که طول کشیده تا آب ۳ سانتی متر طـول پارچه را طی کند را اندازه گرفتند (شکل۷).

گزارش شده است که : عمل آوری با پلاسما باعث کاهش مدت زمان نفوذ و مدت زمان انتقال آب میشود که دلیل افزایش خواص آبدوستی را میتوان خوردگی های سطحی الیاف بیان کرد که تخریب سطح الیاف اکسایش آنها ذکر شده که بوسیله ی ذرات باردار پلاسما صورت گرفته.سازوکار های متفاوتی برای تخریب پلیمر با پلاسما ارائه شده است .اما جزئ اساسی آنها اکسیژن اتمی یا رادیکال اکسیژن میباشد.اتم اکسیژن بسطح پلیمر حمله کرده و واکنش زیر رخ میدهد:

$$-C-C- + O: \longrightarrow -\dot{C}-C- + \dot{O}H$$

$$-C=C- + O: \longrightarrow -\dot{C}=C- + \dot{O}H$$

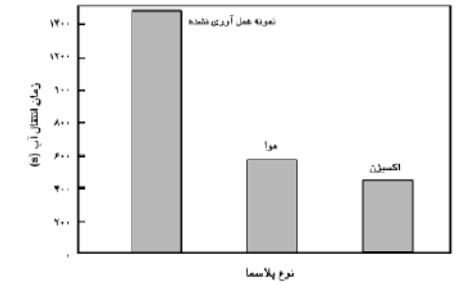
$$RH + \dot{O}H \longrightarrow \dot{R} + H_2O$$

$$RH + O: \longrightarrow \dot{R}' + R''\dot{O}$$

در ایـن واکـنش هـا رادیکالهـای پلیمـری و شکـست زنجیری دیده می‌شود که بـه معنـی تخریـب سـطح پلیمـر توسط پلاسماس..همچنین مشاهده شد که پلاسمای اکیـژن اثر بیشتری نسبت به پلاسمای هوا دارد که به همـین دلیـل است(۲).در جدول2 به چند نمونه از موادی کـه مـی‌تـوان با این روش بر روی سطوح رسـوب داده و ویژگـی مـورد نظر را بدست آورد اشاره شده است.

۲-٤- پلاسما اتچینگ

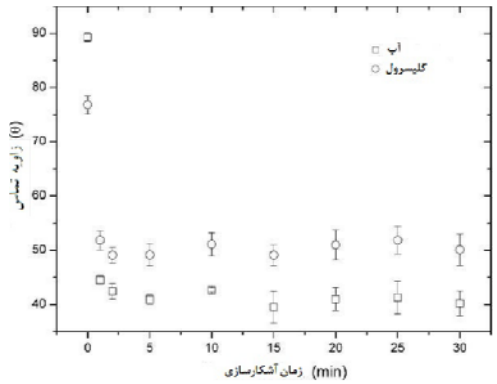
فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون
بسته‌بندی



شکل ۸- اثر نوع گاز پلاسما بر زمان انتقال آب نمونه-

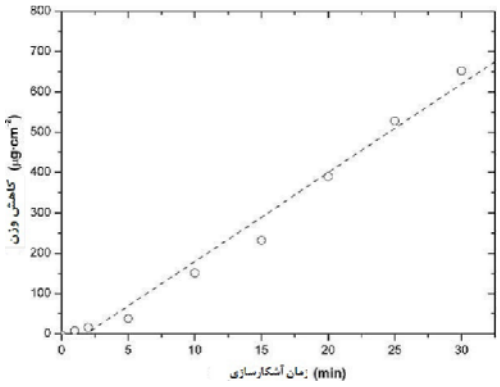
با پلاسما
زمان (min)
۱،۳،٦،۱۰،۱۵
٦
٦
۳،٦،۱۰

برای زبر کردن سطوح در مقیاس میکروسکوپی بکار برده می‌شود که سطوح مورد نظر ما با گاز فرایند اتچ می‌شود یا به عبارتی قلم زده می‌شود. از این طریق سطح گسترده‌تر می‌شود که از این طریق به بهبود فرایندهایی از قبیل چاپ، برچسب زنی و نقاشی روی سطوح کمک می‌شود. این روش برای بعضی سطوح مثل POM [1] و PTFE [2] بسیار مفید می‌باشد زیرا که این سطوح به تنهایی قابل چاپ و برچسب پذیری یا بطور کل باند شدن با سایر مواد نمی‌باشند. این روش همچنین می‌تواند برای سایر ساختارهایی نظیر FEP [3] PFA [4], مناسب باشد. سانچیس و همکاران (۲۰۰۶) در پژوهشی نمونه هایی به اندازه ی ۲۰×۲۰ سانتی متر از فیلم شفاف کم چگال پلی اتیلن با خصوصیات مشخص (ضخامت $50\ \mu m$ و $\rho = 0.92\ gr.cm^{-3}$) را تحت عمل آوری پلاسمای حاصل از گاز اکسیژن با فشار پایین.(سرعت جریان اکسیژن $100\ cm^3/min$، فشار ۳۱ پاسکال) برای بررسی تغییرات ایجاد شده در سطح فیلم به منظور اصلاح آن در زمان های مختلف (۱،۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و۳۰دقیقه) قرار دادند.بعد از عمل آوری با آندازه کیری زاویه تماس حاصل از دو مایع مختلف (آب و گلیسرول) بر سطح فیلم عمل آوری شده و مقایسه با زوایای اولیه تغییرات آبدوستی ایجاد شده در سطح فیلم را به دین صورت گزارش داده اند که: زوایای تماس فیلم برای آب و گلیسرول در ابتدا و قبل از عمل آوری به ترتیب 9°، ۷۷، 3° و ۸۹ بوده که بعد از عمل آوری در مدت ۱تا ۵ دقیقه تحت پلاسما زاویه ی تماس تا ۴۰-۴۲ و۴۹-۵۱ درجه کاهش یافته است (شکل ۸) . با افزایش زمان تغییر مشهودی در میزان تغییر زاویه ی تماس مشاهده نشد. اما بطور حتم در اثر اتچینگ زبری بیشتری در سطح ایجاد می‌شود.نتایج نشان داد که ,مل آوری با پلاسمای حاصل از گاز اکسیژن میزان شکل گیری گونه های فعال قطبی را بر روی سطح فیلم بهبود می بخشد.پلاسما نه تنها تشکیل گرو های قطبی منجر می‌شود بلکه با افزایش زبری و ساییدگی در سطح فیلم رطوبت پذیری را بیشتر وبهتر بهبود می بخشد.



شکل ۹- تغییرات زاویه تماس سطحی برای زمان آشکارسازی متفاوت تحت فشار پایین اکسیژن پلاسما سرای مایعات متفاوت

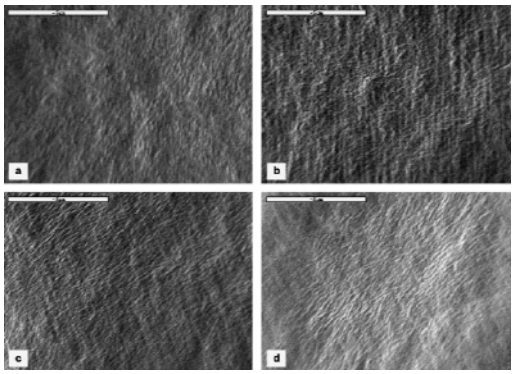
همچنین نتایج حاصل از کاهش وزن فیلم در طی عمل آوری تاثیر پلاسما بر ساییدگی حاصل از بمباران اتمی را نشان داد ، سرعت کاهش وزن محاسبه شده از طریق محاسبه شیب $22\ \mu m/cm^2.min$ به دست آمد که سرعت معمول در اکثر فیلم های پلیمری تحت عمل آوری با پلاسمای حاصل از گاز اکسیژن می باشد.(شکل ۹) (۲۴).



شکل ۹- سیر کاهش وزن در نتیجه کاربرد زمان آشکارسازی با کاهش فشار اکسیژن پلاسما

[1] polyoxymethylene plastic
[2] Polytetrafluoroethylene
[3] Fluorinated ethylene propylene
[4] Perfluoroalkoxy

شکل ۱۱ میکروگراف حاصل از زمان های مختلف عمل آوری می باشد .می توان به خوبی ایجاد ساییدگی در سطح را مشاهده نمود.(۲۳)



شکل ۱۰- میکروگراف های سطوح LDPE تیمار شده با پلاسمای اکسیژن برای زمان های آشکارسازی متفاوت ۱۰۰۰۰×. (a) تیمار نشده (b)، ۱۰ دقیقه، (c) ۲۰ دقیقه.

پلاسما همچنان برای اصلاح سطوح ارگانیک از جمله کاغذ و مقوا نیز می تواند بکار رود. پژوهش های مختلفی در این زمینه صورت گرفته است.عمل آوری با پلاسمای اتمسفری می‌تواند زاویه ی تماس را در کاغذ از ۱۲۰ به ۵۵ درجه، در کمتر از ۱دقیقه کاهش دهد. همچنین گزارش شده است که عمل آوری توسط کرونا و پلاسمای اتمسفری میزان اکسیژن / کربن و درنتیجه انرژی و قطبیت سطح مقوارا افزایش می‌دهد، همچنین تحقیقات دیگر حاکی از آن است که پلاسما می تواند موجب اکسید شدن و استخراج لیگنین از خمیر چوب ، خارج نمودن اسید های چرب غیر اشباع و اسیدهای رزین و در نتیجه افزایش رطوبت پذیری آن شود،این خاصیت در کاغذ می تواند باعث کاهش زمان تجزیه کاغذ و هزینه ی انرژی در چرخه‌ی بازیافت آن بسیار مفید واقع شود . از طرفی سایر مطالعات نشانگر این بوده که استفاده از گاز نیتروژن و همچنین کربن تترافلوراید موجب کاهش رطوبت پذیری کاغذ می‌شود.

جدول ۳-؟؟؟؟؟؟؟؟

زیر لایه(اولیه)	مواد(ثانویه)	کاربرد (توانایی)
PET، قرص سیلیکون،استیل و شیشه	SiO_2 , Al_2O_3	پوشش های مهار کننده اکسیژن
شیشه ، پلاستیک	SiO_2, TiO_2	پوشش های نوری
قرص سیلیکون،استیل، آلومینیوم، پلاستیک	Al_2O_3, TiO_2, Cr_xO_y	پوشش های سخت
سیلیکون	فتورزست	Ashing (خاکستر گیری)
PET، تفلون، پلاستیک	گروه های قطبی، defluorination	پلیمرهای آبزدایی شده
PET، نخ، کلوار	گروه های CF_3-و -CF_2– سطحی	پارچه های مقاوم به آب و روغن (سطوح با آبگریزی بالا)

۳- نتیجه گیری

بسته بندی در استفاده از تکنولوژی پلاسمای سرد پیشینه ای کوتاه دارد و یقینا هنوز موارد متعددی از مصرف آن وجود دارد که به آن پرداخته نشده است. با توجه به خصوصیات پلاسما سرد از قبیل: دمای پایین، سرعت و انرژی بالای آن و کاربردهای آن که می‌تواند سطوح را از مواد زائد پاک نماید، انرژی سطح را افزایش دهد، خاصیت رطوبت پذیری را بهبود بخشد، توانایی چاپ و رنگ پذیری را افزایش دهد و با ایجاد پوشش و یا رسوب لایه‌ی نازک بر روی سطوح توانایی ایجاد مواد مطلوب‌تر را در اختیار صنعت بسته بندی قرار می‌دهد. تمام این ویژگی‌ها موجب می‌شود تا این تکنولوژی بتواند ابزاری مفید برای این صنعت تلقی شود و در آینده جنبه‌های کاربردی بیشتری در این رابطه داشته باشد.

٤- منابع

۱. صحبت زاده، ف.، میرزانژاد، س.، مهدوی، ه.، ۱۳۹۰. بررسی پلاسمای سرد اتمسفری در فرکانس رادیویی ۱۳/۵٦ مگاهرتز. مقاله نامه کنفرانس فیزیک ایران، فیزیک اتمی و مولوکولی، ۱٦۳۷-۱٦٤۰.

۲. مسائلی، ا.، برهانی، ص.، ۱۳۸۵. بررسی اثر پلاسمای سرد و کم فشار بر خواص رطوبتی پارچه پلی استر. مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیستم، شماره ۲، ۱۵۵-۱٦۳.

۳. صحبت زاده، ف.، حسین زاده، ا.، میرزانژاد، س.، حاجی احمدی، س.، طالب زاده، م.، قاسمی، م.، ۱۳۹۰. مقاله نامه کنفرانس فیزیک ایران، فیزیک پلاسما، ٤۸۹-٤۹۲.

4. Friedman M, Walsh G. High performance films: Review of new materials and trends. Polym Eng Sci 2002;42(8):1756–88.

5. Ng CM,. Surface modification of plasma-pretreated high density polyethylene films by graft copolymerization for adhesion improvement with evaporated copper. Polym Eng Sci2000;40(5):1047–55.

6. Hegemann D, Brunner H, Oehr C. Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement. Nucl Instrum Meth Phys Res Sect B-Beam Interact Mater Atoms2003;208:281–6.

7. Fernández, A., Thompson, A., 2011. The inactivation of Salmonella by cold atmospheric plasma treatment. *Food Research International*, 45, 678–684.

8. Fernández-Gutierrez S. A., Pedrow, P. D., Pitts, M. J. and Powers J., 2010. Cold Atmospheric-Pressure Plasmas Applied to Active Packaging of Apples. *IEEE transactions on plasma science*, VOL. 38, NO. 4.

9. Bárdos, L., Baránková, H.,2010. Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. *Thin Solid Films*, 518, 6705–6713.

10. L. Cernakova, P. Stahel, C. Kovacik, K. Johansson, M. Cernak, in: Proceedings of the9th TAPPI Advanced Coating Fundamentals Symposium, Turku, Finland, February 8th–10th 2006, pp. 7–17.

11. H.Conrads ,M.Schmidt.2000, Plasma generation and plasma sources, Plasma Sources. 9 .441–454.

12. Z. Mi, L.Yan. 2010., Study on the Characteristics of Dielectric Barrier Discharge and Dielectric Barrier Corona , Proceedings of the Third International Symposium on Computer Science and Computational Technology. *14-15, 492-494.*

13. Katrine Rød, S., Hansen, F., Leipold F., Knøchel, S., 2011. Cold atmospheric pressure plasma treatment of ready-to-eat meat: Inactivation of Listeria innocua and changes in product quality. *Food Microbiology*, 30, 233-238.

14. Gordon J., 2008. The Application of Plasma Technology in Packaging. *Michigan State University – Packaging*, PKG 432.

15. H. Miao, G.Yun.,2011, The sterilization of Escherichia coli by dielectric-barrier discharge plasma at atmospheric pressure., Applied Surface Science ,257,7065–7070.

16. Guillard, V. Mauricio-Iglesias, M. & Gontard N., 2010. Effect of Novel Food Processing Methods on Packaging: Structure, Composition, and Migration Properties Critical. *Reviews in Food Science and Nutrition*, 50:969–988.

17. Zanini, S., Riccardi, C., Grimoldi, E., Colombo, C., Maria Villa, A., Natalello, A., Gatti-Lafranconi, P., Lotti, M. & Maria Doglia, S., 2009. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341, 53–58.

18. Vesel, A., 2010. Modification of polystyrene with a highly reactive cold oxygen plasma. *Surface & Coatings Technology*, 205, 490–497.

19. Suzaki, Y., Ejima, S., Shikama, T., Azuma, S., Tanaka, O., Kajitani, T. & Koinuma, H., 2005. *Thin Solid Films*, 506– 507, 155 – 158.

20. Beilis, I.I., Koulik, Y., Boxman, R.L.a, Arbilly, D., 2010. Al and Zn film deposition using a vacuum arc plasma source with a refractory anode. *Surface & Coatings Technology*, 205, 2369–2374.

21. Carrinoa, L., Moronib, G., Polini, W., 2000. Cold plasma treatment of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion. *Journal of Materials Processing Technology*, 121, 373–382.

22. Vesel, A., Elersic, K., 2012. Adsorption of protein streptavidin to the plasma treated surface of polystyrene. *Applied Surface Science*, 258, 5558– 5560.

23. M.R. Sanchis , V. Blanes , M. Blanes , D. Garcia , R. Balart., 2006.Surface modification of low density polyethylene (LDPE) film,. by low pressure O2 plasma treatment. European Polymer Journal 42,1558–1568.

24. Aouinti M, Bertrand P, Poncin-Epaillard F. Characterizationof polypropylene surface treated in a CO2 plasma.Plasmas Polym 2003;8(4):225–36.
25. G. Carlsson, Doctoral Thesis, Department of Pulp and Paper Chemistry andTechnology, Royal Institute of Technology Stockholm, 1996, 49 pp.
26. Y. Deslandes, G. Pleizier, E. Poire, S. Sapieha, M.R. Wertheimer, E. Sacher, PlasmaPolym. 3 (2) (1998) 61.
27. C. Gaiolas, A.Costa,.2013,. Cold plasma-assisted paper recycling,. Industrial Crops and Products 43 . 114–118.

آدرس نویسنده