



ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ & ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Επίδραση της επιφανειακής επεξεργασίας με ψυχρό πλάσμα
στις ιδιότητες του πολυστυρενίου

Σπυρίδων Θ. Γκίνος

Επιβλέπουσα καθηγήτρια:
Θεοφανία Τσιρώνη, Καθηγήτρια ΓΠΑ

ΑΘΗΝΑ
2023

**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ & ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Επίδραση της επιφανειακής επεξεργασίας με ψυχρό πλάσμα
στις ιδιότητες του πολυστυρενίου

“Effect of cold plasma surface treatment on the properties of polystyrene”

Σπυρίδων Θ. Γκίνος

Εξεταστική Επιτροπή:

Θεοφανία Τσιρώνη, Καθηγήτρια ΓΠΑ (επιβλέπουσα)

Ιωάννα Μαντάλα, Καθηγήτρια ΓΠΑ

Απόστολος Κουτίνας, Αναπληρωτής Καθηγητής ΓΠΑ

Επίδραση της επιφανειακής επεξεργασίας με ψυχρό πλάσμα στις ιδιότητες του πολυστυρενίου

ΠΜΣ Επιστήμη & Τεχνολογία Τροφίμων

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου

Εργαστήριο Μηχανικής & Επεξεργασίας Τροφίμων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το ψυχρό πλάσμα αποτελεί μια αναδύομενη τεχνολογία που δύναται να προσφέρει πολλές πιθανές εφαρμογές στο πεδίο της συσκευασίας τροφίμων. Αρχικά αναπτύχθηκε προκειμένου να αυξήσει την επιφανειακή ενέργεια των πολυμερών, ενισχύοντας την πρόσφυση και την εκτυπωσιμότητά τους, ενώ πρόσφατα αναδείχθηκε ως ένα ισχυρό εργαλείο για την επιφανειακή εξυγίανση, τόσο των τροφίμων, όσο και των υλικών συσκευασίας τροφίμων. Η παρούσα μελέτη εξετάζει τη χρήση ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης (Cold Atmospheric Plasma, CAP) για την τροποποίηση των ιδιοτήτων του πολυστυρενίου (Polystyrene, PS). Συγκεκριμένα, διερευνά την επίδραση του CAP στις επιφανειακές, μηχανικές και ιδιότητες φραγμού εμπορικά διαθέσιμων φιλμ πολυστυρενίου και διογκωμένης πολυστερίνης (EPS). Η μελέτη περιλαμβάνει τη διερεύνηση της επίδρασης του χρόνου επεξεργασίας με CAP στη γωνία επαφής του νερού επί της επιφάνειας του PS, στη διαπερατότητα των φιλμ σε υδρατμούς, καθώς και στην αντοχή σε εφελκυσμό των φιλμ PS, και στην αντοχή σε συμπίεση του EPS. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η επεξεργασία με CAP οδηγεί σε αύξηση της υδροφιλικότητας, τόσο στα φιλμ, όσο και στο EPS, υποδεικνύοντας μια επιτυχημένη τροποποίηση της επιφάνειας του PS. Μάλιστα, το φαινόμενο γήρανσης όπως εξετάστηκε, φαίνεται να διαρκεί για πάνω από δέκα ημέρες και στις δύο μορφές του υλικού. Η επεξεργασία με CAP οδήγησε, επίσης, σε μείωση της διαπερατότητας σε υδρατμούς συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας, στην περίπτωση των φιλμ. Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η επεξεργασία με CAP οδηγεί σε μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό των φιλμ, και αύξηση της αντοχής σε συμπίεση του EPS. Επιπλέον, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι, τόσο οι επιφανειακές ιδιότητες, όσο και η διαπερατότητα σε υδρατμούς και οι μηχανικές ιδιότητες των δειγμάτων, εξαρτώνται από τον χρόνο επεξεργασίας που εφαρμόζεται. Τα ευρήματα αυτής της μελέτης συμβάλλουν στην αυξανόμενη γνώση σχετικά με τη χρήση του CAP ως ευέλικτου εργαλείου για την τροποποίηση επιφανειών φιλμ PS και EPS, και στη σημασία της εξέτασης των μηχανικών ιδιοτήτων κατά την επεξεργασία με πλάσμα.

Επιστημονική περιοχή: Συσκευασία τροφίμων

Λέξεις κλειδιά: Επιφανειακή τροποποίηση πολυμερών, πολυστυρένιο, διογκωμένο πολυστυρένιο, ψυχρό ατμοσφαιρικό πλάσμα, γήρανση

Effect of cold plasma surface treatment on the properties of polystyrene

*MSc Food Process Engineering
Department of Food Science & Human Nutrition
Laboratory of Food Process Engineering*

ABSTRACT

Cold plasma is an emerging technology that can offer several potential applications in the field of food packaging. Originally developed to increase the surface energy of polymers, enhancing their adhesion and printability, cold plasma has recently emerged as a powerful tool for the surface disinfection of both food and food packaging materials. The present study examines the use of cold atmospheric pressure plasma (CAP) to modify the properties of polystyrene (PS). Specifically, it investigates the effect of CAP on the surface, mechanical and barrier properties of commercially available polystyrene films and expanded polystyrene (EPS). The study includes investigating the effect of CAP treatment time on the water contact angle on the PS surface, the permeance of the films, as well as the tensile strength of the PS films and the compressive strength of the EPS. The results show that CAP treatment leads to an increase in hydrophilicity, both in the films and in the EPS, indicating a successful PS surface modification. The aging phenomenon as examined seems to last for over ten days in both forms of the material. CAP treatment also led to a decrease in water permeability as a function of treatment time, in the case of films. Concerning the mechanical properties, the results indicate that CAP treatment leads to a decrease in the tensile strength of the films, and an increase in the compressive strength of the EPS. In addition, the results show that both the surface properties, as well as the water permeability and the mechanical properties of the samples, depend on the processing time applied. The findings of this study contribute to the growing knowledge of the use of CAP as a versatile tool to modify PS films and EPS surfaces, and the importance of considering mechanical properties during plasma processing.

Scientific area: Food packaging

Keywords: Surface modification of polymers, polystyrene, expanded polystyrene, cold atmospheric plasma, aging

Με την άδειά μου, η παρούσα εργασία ελέγχθηκε από την Εξεταστική Επιτροπή μέσα από λογισμικό ανίχνευσης λογοκλοπής που διαθέτει το ΓΠΑ και διασταυρώθηκε η εγκυρότητα και η πρωτοτυπία της.

Περιεχόμενα

I. Θεωρητικό μέρος	1
Εισαγωγή	1
1. Συσκευασία τροφίμων	3
1.1. Γενικά στοιχεία	3
1.2. Συσκευασία τροφίμων και πολυμερή.....	5
2. Πολυστυρένιο	12
2.1. Ιστορική Αναδρομή.....	12
2.2. Μηχανισμός Πολυμερισμού.....	14
2.3. Ιδιότητες.....	16
2.3.1. Σκληρότητα.....	16
2.3.2. Ακαμψία.....	17
2.3.3. Δομή επιφάνειας και διαφάνεια	17
2.3.4. Θερμοκρασία Θερμικής Παραμόρφωσης.....	17
2.4. Εφαρμογές.....	18
3. Ψυχρό Πλάσμα	21
3.1. Γενικά Χαρακτηριστικά	21
3.2. Παραγωγή ψυχρού πλάσματος.....	22
3.2.1. Πλάσμα εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος (Dielectric Barrier Discharge).....	23
3.2.2. Πλάσμα ραδιοσυχνοτήτων (Radio Frequency discharge)	24
3.2.3. Πλάσμα μικροκυμάτων (Microwave plasma)	24
3.2.4. Πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης (Atmospheric Pressure Plasma Jets).....	25
3.3. Τεχνολογία ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης.....	25
3.4. Επιφανειακή τροποποίηση πολυμερών με ψυχρό πλάσμα	28
3.4.1. Πολυαιθυλένιο (PE).....	28
3.4.2. Τερεφθαλικό Πολυαιθυλένιο (PET)	29
3.4.3. Πολυπροπυλένιο (PP)	30
3.4.4. Πολυστυρένιο (PS)	32
3.5. Φαινόμενο γήρανσης.....	32
3.6. Άλλες εφαρμογές ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης.....	33
4. Ιδιότητες υλικών	36
4.1. Μηχανικές ιδιότητες.....	36
4.2. Διαπερατότητα σε αέρια και υδρατμούς.....	41
4.3. Γωνία Επαφής	43

5. Σκοπός μελέτης.....	45
II. Πειραματικό μέρος	47
6. Υλικά και Μέθοδοι	47
6.1. Υλικά.....	47
6.2. Επεξεργασία με ψυχρό ατμοσφαιρικό πλάσμα.....	47
6.3. Χαρακτηρισμός υλικών.....	51
6.3.1. Γωνία επαφής (contact angle).....	51
6.3.1.1. Γήρανση.....	52
6.3.2. Διαπερατότητα σε υδρατμούς (Water Vapor Permeance, WVP).....	53
6.3.3. Μηχανικές Ιδιότητες.....	55
6.3.3.1. Δοκιμή εφελκυσμού	55
6.3.3.2. Δοκιμή συμπίεσης	57
7. Φίλμ Πολυστυρενίου	58
7.1. Αποτελέσματα.....	58
7.1.1. Γωνία Επαφής.....	58
7.1.1.1. Γήρανση.....	60
7.1.2. Διαπερατότητα σε υδρατμούς.....	62
7.1.3. Δοκιμή εφελκυσμού.....	63
7.2. Συμπεράσματα	64
8. Διογκωμένο Πολυστυρένιο.....	65
8.1. Αποτελέσματα.....	65
8.1.1. Γωνία Επαφής.....	65
8.1.1.1. Γήρανση.....	66
8.1.2. Δοκιμή συμπίεσης.....	68
8.2. Συμπεράσματα	69
9. Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα	70
9.1. Συζήτηση.....	70
9.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	71
III. Βιβλιογραφία	73

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 Τα πιο κοινά πλαστικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα και η ζήτηση της αγοράς.....	6
Πίνακας 2 Λειτουργίες συσκευασίας φιλμ από πολυμερή	9
Πίνακας 3 Ιδιότητες φραγμού πετροχημικής και βιολογικής προέλευσης επικαλύψεων	11
Πίνακας 4 Εφαρμογές Πολυστυρενίου PS	21
Πίνακας 5 Κατηγοριοποίηση πλάσματος με βάση τη θερμοκρασία	22
Πίνακας 6 Χαρακτηριστικά λειτουργίας πλάσματος χαμηλής (LP) και ατμοσφαιρικής πίεσης (AP).....	25
Πίνακας 7 Επισκόπηση διαφορετικών τύπων εφαρμογών ψυχρού πλάσματος	27
Πίνακας 8 Επεξεργασία PE με ψυχρό πλάσμα	29
Πίνακας 9 Επεξεργασία PET με πλάσμα.....	30
Πίνακας 10 Επεξεργασία PP με πλάσμα	31
Πίνακας 11 Μηχανικές ιδιότητες συχνά απαντώμενων πλαστικών	37
Πίνακας 12 Πίνακας Μετατροπών Μονάδων Διαπερατότητας	42
Πίνακας 13 Γωνίες επαφής PE και PET έπειτα από επεξεργασία με πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης (APPJ) ή εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος (DBD)	45
Πίνακας 14 Τεχνικά Χαρακτηριστικά kINPen® IND	49
Πίνακας 15 Περιβάλλοντα αποθήκευσης δειγμάτων για μελέτη γήρανσης.....	53
Πίνακας 16 Επίδραση χρόνου επεξεργασίας με ψυχρό πλάσμα στη γωνία επαφής φιλμ πολυστυρενίου.....	59
Πίνακας 17 Επίδραση περιβάλλοντος αποθήκευσης στην γήρανση επεξεργασμένων με ψυχρό πλάσμα για 20 min φιλμ πολυστυρενίου	61
Πίνακας 18 Επίδραση χρόνου επεξεργασίας με πλάσμα στην αντοχή σε εφελκυσμό, δειγμάτων φιλμ πολυστυρενίου	63
Πίνακας 19 Επίδραση χρόνου επεξεργασίας με ψυχρό πλάσμα στη γωνία επαφής δειγμάτων διογκωμένου πολυστυρενίου.....	66
Πίνακας 20 Επίδραση περιβάλλοντος αποθήκευσης στην γήρανση επεξεργασμένων με ψυχρό πλάσμα για 20 min δειγμάτων διογκωμένου πολυστυρενίου	67
Πίνακας 21 Επίδραση χρόνου επεξεργασίας με πλάσμα στην αντοχή σε συμπίεση, δειγμάτων διογκωμένου πολυστυρενίου.....	68
Πίνακας 22 Επίδραση ψυχρού πλάσματος στο πολυστυρένιο	70

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1 Βιομηχανική παραγωγή πολυστυρενίου από την BASF το 1936	12
Σχήμα 2 Πολυμερισμός Στυρενίου	13
Σχήμα 3 Πολυμερισμός στυρενίου με ελεύθερες ρίζες	15
Σχήμα 4 Ανιοντικός πολυμερισμός στυρενίου	15
Σχήμα 5 Σύγχρονη διαδικασία βιομηχανικής παραγωγής πολυστυρενίου	16
Σχήμα 6 Κύριες μορφές διογκωμένου πολυστυρενίου	19
Σχήμα 7 Είδη «αφρού» πολυστυρενίου	20
Σχήμα 8 Σχηματικό διάγραμμα (a) direct και (b) indirect εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος σε στερεά δείγματα και (c) direct και (d) indirect σε υγρά δείγματα.....	23
Σχήμα 9 Σχηματικό διάγραμμα πλάσματος RF	24
Σχήμα 10 Μηχανισμός δράσης ψυχρού πλάσματος CO ₂ για την επιφανειακή τροποποίηση του πολυαιθυλενίου	28
Σχήμα 11 Μηχανισμός δράσης πλάσματος αέρα για την τροποποίηση πολυπροπυλενίου	31
Σχήμα 12 Εφαρμογές ψυχρού πλάσματος στα τρόφιμα και στη γεωργία	35
Σχήμα 13 Τυπική καμπύλη παραμόρφωσης πολυμερών υλικών.....	38
Σχήμα 14 Σχηματική περιγραφή διαδικασίας μικροδομικής εξέλιξης ημικρυσταλλικών πολυμερών υπό παραμόρφωση σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	39
Σχήμα 15 Συσκευή παραγωγής ψυχρού πλάσματος kINPen® IND.....	47
Σχήμα 16 Γεωμετρία kINPen ®.....	48
Σχήμα 17 Εξερχόμενος πίδακας πλάσματος	49
Σχήμα 18 Διάταξη παραγωγής ψυχρού πλάσματος.....	50
Σχήμα 19 Μελέτη γωνίας επαφής σε φιλμ και διογκωμένο πολυστυρένιο	51
Σχήμα 20 Βασικά λειτουργικά μέρη γωνιόμετρου Theta Flow Optical Tensiometer	52
Σχήμα 21 Γυάλινα δοχεία σε διαφορετικές συνθήκες RH και θ για μελέτη γήρανσης	53
Σχήμα 22 Πειραματική διάταξη μέτρησης διαπερατότητας σε υγρασία	54
Σχήμα 23 Αναλυτικός ζυγός Sartorius B 120 S	55
Σχήμα 24 Δοκιμασία αντοχής σε εφελκυσμό	56
Σχήμα 25 Δοκιμασία αντοχής σε θλίψη.....	57
Σχήμα 26 Γωνία επαφής φιλμ. Επάνω: μη επεξεργασμένων. Κάτω: έπειτα από 20 min επεξεργασίας με ψυχρό πλάσμα	59
Σχήμα 27 Επίδραση χρόνου επεξεργασίας στη γωνία επαφής φιλμ πολυστυρενίου..	60
Σχήμα 28 Επίδραση περιβάλλοντος αποθήκευσης στη γωνία επαφής επεξεργασμένων με ψυχρό πλάσμα για 20 min φιλμ πολυστυρενίου	61
Σχήμα 29 Επίδραση χρόνου επεξεργασίας στη διαπερατότητα σε υδρατμούς φιλμ πολυστυρενίου	62
Σχήμα 30 Μεταβολή διαπερατότητας σε υδρατμούς συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας δειγμάτων φιλμ πολυστυρενίου επεξεργασμένων με πλάσμα	63
Σχήμα 31 Γωνία επαφής διογκωμένου πολυστυρενίου. Επάνω: μη επεξεργασμένο δείγμα. Κάτω: έπειτα από 20 min επεξεργασίας με ψυχρό πλάσμα.....	65
Σχήμα 32 Επίδραση χρόνου επεξεργασίας με πλάσμα στη γωνία επαφής δειγμάτων διογκωμένου πολυστυρενίου	66
Σχήμα 33 Επίδραση περιβάλλοντος αποθήκευσης στη γωνία επαφής επεξεργασμένων με ψυχρό πλάσμα για 20 min δειγμάτων διογκωμένου πολυστυρενίου	67

Σχήμα 34 Επίδραση χρόνου επεξεργασίας με πλάσμα στην αντοχή σε συμπίεση, δειγμάτων διογκωμένου πολυστυρενίου.....	68
Σχήμα 35 Ενδεικτικό διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης απεικόνιση γραμμικής περιοχής	69

I. Θεωρητικό μέρος

Εισαγωγή

Τις τελευταίες δεκαετίες η τάση αντικατάστασης παραδοσιακών υλικών, όπως το γυαλί, τα μέταλλα και το χαρτί από πολυμερή υλικά, αυξάνεται συνεχώς στις διάφορες βιομηχανίες επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένης της βιομηχανίας τροφίμων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των πολυμερών είναι εφάμιλλα με τα συμβατικά υλικά όσον αφορά τη λειτουργικότητα. Επιπλέον, τα πολυμερή υλικά συσκευασίας παρέχουν μεγαλύτερη ευελιξία, επαρκή χημική αδράνεια, διαφάνεια, έχουν χαμηλά ειδικά βάρη και συνήθως κοστίζουν λιγότερο. Ωστόσο, στην πλειονότητα των περιπτώσεων οι πολυμερείς επιφάνειες είναι υδρόφοβες στη φύση και συχνά χαρακτηρίζονται από χαμηλή επιφανειακή ενέργεια (Vesel & Mozetic, 2012). Αυτό σημαίνει ότι δεν διαθέτουν τις ειδικές επιφανειακές ιδιότητες που απαιτούνται σε διάφορες εφαρμογές. Επιπρόσθετα, η παραγωγή πολυστρωματικών πολυμερών συσκευασίας τροφίμων αποτελεί μια οικονομικά απαιτητική διαδικασία. Προκειμένου να ληφθούν πολυμερή με τις επιθυμητές ιδιότητες, στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται διάφορες επιφανειακές επεξεργασίες.

Η τροποποίηση των επιφανειακών ιδιοτήτων των πολυμερών μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με φυσικές, είτε με χημικές μεθόδους. Οι φυσικές μέθοδοι έχουν κερδίσει προτίμηση έναντι των χημικών τεχνικών, προσφέροντας μεγαλύτερη ακρίβεια, ευκολία στον έλεγχο της διαδικασίας και φιλικότητα προς το περιβάλλον. Οι κλασικές φυσικοχημικές μέθοδοι για την τροποποίηση των επιφανειών πολυμερών περιλαμβάνουν επεξεργασία με ακτίνες γάμμα, ακτίνες ιόντων, υπεριώδες φως, λείζερ και επεξεργασία με πλάσμα (Pankaj, *et al.*, 2014).

Μία από τις πιο διαδεδομένες επεξεργασίες για μεταβολή επιφανειακών ιδιοτήτων αποτελεί η τεχνολογία του ψυχρού πλάσματος. Το ψυχρό πλάσμα (CP) προκαλεί αρκετές χημικές και φυσικές διεργασίες εντός του όγκου του πλάσματος και στη διεπιφάνεια πλάσματος-πολυμερούς, οι οποίες οδηγούν σε τροποποίηση των ιδιοτήτων της επιφάνειας του υλικού. Αυτό το φαινόμενο αξιοποιείται στη λειτουργικότητα της επιφάνειας προκειμένου να προσδώσει επιλεκτικές και ρυθμιζόμενες επιφανειακές ιδιότητες στα πολυμερή συσκευασίας, όπως αύξηση της πρόσφυσης, σφραγισιμότητα, βελτιωμένη δυνατότητα εκτύπωσης, απόδοση αντιθαμπωτικών ιδιοτήτων και βελτίωση της αντοχής του πολυμερούς σε μηχανικές καταπονήσεις. Επιπλέον, χρησιμοποιώντας την εναπόθεση στρωμάτων φραγμού με πλάσμα, μπορούν να βελτιωθούν οι ιδιότητες φραγμού των υλικών συσκευασίας ως προς τα αέρια (διοξείδιο του άνθρακα, οξυγόνο) και τους χημικούς διαλύτες (Schneider, *et al.*, 2019). Το πλάσμα λειτουργεί επίσης αποτελεσματικά στην αδρανοποίηση μικροοργανισμών (βακτηριακά κύτταρα, μύκητες, ζυμομύκητες, σπόρια) που προσκολλώνται στις επιφάνειες του πολυμερούς, εντός σύντομων χρόνων επεξεργασίας. Τα υλικά συσκευασίας όπως πλαστικά μπουκάλια, καπάκια και μεμβράνες μπορούν να αποστειρωθούν γρήγορα χρησιμοποιώντας ψυχρό πλάσμα, χωρίς να επηρεαστούν αρνητικά οι ιδιότητές τους σε όγκο ή να αφήσουν υπολείμματα (Muranyi, *et al.*, 2008).

Η συγκεκριμένη μελέτη, θα επικεντρωθεί στην επεξεργασία του πολυμερούς πολυστυρενίου (PS) με ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης (Cold Atmospheric Plasma, CAP). Το συγκεκριμένο πολυμερές επιλέχθηκε καθώς αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά και ευρέως χρησιμοποιούμενα πλαστικά σε ποικιλία εφαρμογών, τόσο στη βιομηχανία τροφίμων όσο και σε άλλους τομείς. Αποτελεί ένα σκληρό και φθινό υλικό, ελαφρύ σε βάρος με καλή μηχανική αντοχή και ανθεκτικότητα. Εμφανίζει επίσης αντοχή στην θερμοκρασία και μολονότι είναι διαφανές, επιδέχεται την εισαγωγή χρωστικών για την μεταβολή του χρώματος του. Διατίθεται τόσο σε διογκωμένες, όσο και συμπαγείς μορφές. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά, επιτρέπουν σε αυτό το υλικό να χρησιμοποιείται σε μεγάλη γκάμα εφαρμογών, η οποία περιλαμβάνει συσκευασίες, παιχνίδια και είδη οικιακής χρήσης, όπως περιβλήματα υπολογιστών και συσκευές κουζίνας. Σε συνδυασμό με την πρόσφατη οδηγία της Ευρωπαϊκής Επιτροπής σχετικά με την μείωση των επιπτώσεων ορισμένων πλαστικών προϊόντων στο περιβάλλον (Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, 2019), το πολυστυρένιο αποτελεί ένα πλαστικό το οποίο ερευνάται έντονα τα τελευταία χρόνια. Για τους παραπάνω λόγους η εν λόγω μελέτη επικεντρώθηκε στην επίδραση του ψυχρού πλάσματος στις επιφανειακές και μηχανικές ιδιότητες του συγκεκριμένου υλικού.

1. Συσκευασία τροφίμων

1.1. Γενικά στοιχεία

Η συσκευασία τροφίμων συμβάλλει στη διασφάλιση της ποιότητας και της ασφάλειας των τροφίμων, ενώ ταυτόχρονα παρατείνει τη διάρκεια ζωής και ελαχιστοποιεί τις απώλειες και τη σπατάλη τροφίμων. Λειτουργεί ως προστασία από περιβαλλοντική μόλυνση και άλλες αιτίες, όπως οσμές, σκόνη, θερμοκρασία, φως, μικροοργανισμούς, υγρασία και φυσικές καταπονήσεις. Στοιχεία σχετικά με τη χρήση συσκευασίας στα τρόφιμα εντοπίζονται ήδη από τον 18ο αιώνα (Gurta & Dudeja, 2017). Στην εφοδιαστική αλυσίδα τροφίμων και ποτών χρησιμοποιούνται διαφόρων ειδών συσκευασίες. Η συσκευασία προς πώληση ή πρωτογενής συσκευασία (π.χ. πακέτα για μπισκότα, μπουκάλια για γάλα) είναι η πιο οικεία στο ευρύ κοινό και ορίζεται ως η συσκευασία σχεδιασμένη κατά τρόπο που να αποτελεί, στο σημείο αγοράς, χωριστή μονάδα προς πώληση στον τελικό χρήστη ή καταναλωτή. Η δευτερογενής ή ομαδοποιημένη συσκευασία, είναι η συσκευασία σχεδιασμένη κατά τρόπο που να αποτελεί, στο σημείο αγοράς, σύνολο ορισμένου αριθμού μονάδων προς πώληση, είτε αυτές πωλούνται ως έχουν στον τελικό χρήστη, είτε χρησιμεύουν μόνο για την πλήρωση των εκθετηρίων στο σημείο πώλησης. Η εν λόγω συσκευασία μπορεί να αφαιρεθεί από το προϊόν χωρίς να επηρεάζονται τα χαρακτηριστικά του. Τέλος, η τριτογενής ή συσκευασία μεταφοράς, είναι η συσκευασία που έχει σχεδιαστεί κατά τρόπο που να διευκολύνει τη διακίνηση και μεταφορά αριθμού μονάδων προς πώληση ή ομαδοποιημένων συσκευασιών, προκειμένου να αποφεύγεται η διά χειρός διακίνηση και οι ζημιές κατά τη μεταφορά (Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, 1994).

Η οξείδωση, η μικροβιακή αλλοίωση και ο μεταβολισμός, είναι οι κύριες αιτίες αλλοίωσης πολλών τροφίμων κατά τα στάδια της παραγωγής, μεταφοράς, επεξεργασίας, αποθήκευσης και εμπορίας. Αυτές οι διεργασίες σχετίζονται άμεσα με την απώλεια ποιότητας και ασφάλειας των τροφίμων, επηρεάζουν τις αγοραστικές αποφάσεις και την υγεία των καταναλωτών, επηρεάζοντας έτσι τη συνολική οικονομία της βιομηχανίας τροφίμων. Πιο συγκεκριμένα, οι αρνητικές επιπτώσεις της οξείδωσης στα θρεπτικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των τροφίμων περιλαμβάνουν τη μείωση της θρεπτικής αξίας των τροφίμων, λόγω της καταστροφής των απαραίτητων λιπαρών οξέων, πρωτεϊνών και λιποδιαλυτών βιταμινών (A, D, E, και K), καθώς και το ενεργειακό (ή θερμιδικό) περιεχόμενο των τροφίμων. Ταυτόχρονα, προκαλείται τάγγιση και χρωματικές αλλαγές (σκουρόχρωμα λίπη και έλαια, αποικοδόμηση χρωστικών). Επιπλέον, η παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών αυξάνει τον κίνδυνο τροφιμογενών ασθενειών στον άνθρωπο και ως εκ τούτου αποτελεί πρόβλημα για τη δημόσια υγεία (Krepper, *et al.*, 2017).

Η διατήρηση των αρχικών οργανοληπτικών ιδιοτήτων των τροφίμων, ιδιαίτερα σε μία περίοδο που το φαινόμενο της παγκοσμιοποίησης έχει φέρει τη δυνατότητα πρόσβασης σε αμέτρητα τρόφιμα από κάθε μέρος του πλανήτη, αποτελεί προτεραιότητα. Η βιομηχανία τροφίμων αναγκάστηκε να αναπτύξει νέους τρόπους και τεχνολογίες προκειμένου να ικανοποιήσει τις απαιτήσεις των καταναλωτών. Έτσι, τον 20ο αιώνα, εμφανίστηκαν πολλές εξελίξεις στην τεχνολογία συσκευασίας. Αυτές οι καινοτομίες

βελτίωσαν περαιτέρω την ασφάλεια και ποιότητα των τροφίμων καθώς και τη διάρκεια ζωής.

Στο πλαίσιο αυτό, αναπτύχθηκε η τεχνολογία της ενεργού συσκευασίας. Η ενεργή συσκευασία αλληλεπιδρά με το προϊόν. Προορίζεται να παρατείνει τη διάρκεια ζωής των τροφίμων, διατηρώντας ή βελτιώνοντας τις ιδιότητες των συσκευασμένων τροφίμων. Τα υλικά συσκευασίας που χρησιμοποιούνται σε αυτά τα συστήματα, μπορούν να έχουν ενσωματωμένα συστατικά που προορίζονται να απελευθερωθούν στα τρόφιμα ή να απορροφήσουν ουσίες από τα συσκευασμένα τρόφιμα που ευθύνονται για την αλλοίωσή τους. Οι ουσίες που είναι υπεύθυνες για την ενεργό λειτουργία της συσκευασίας μπορεί να βρίσκονται σε ξεχωριστό δοχείο ή να ενσωματώνονται απευθείας στο υλικό συσκευασίας. Η ενεργή συσκευασία επιτρέπει στα τρόφιμα να φτάνουν στους καταναλωτές με τις αρχικές ή ενισχυμένες οργανοληπτικές τους ιδιότητες, με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και ασφάλεια (Ribeiro-Santos, *et al.*, 2017). Ωστόσο, αυτή η τεχνική συσκευασίας δεν μπορεί να παρέχει οπτικές πληροφορίες ενδεικτικές της διάρκειας ζωής, της ασφάλειας ή της ποιότητας των τροφίμων και δεν μπορεί να προειδοποιήσει για πιθανά τρέχοντα ή μελλοντικά προβλήματα του προϊόντος.

Αυτήν την αδυναμία ήρθε να καλύψει μια νέα τεχνολογία, η έξυπνη συσκευασία. Η πρόοδος της τεχνολογίας και η ανάγκη για περισσότερα δεδομένα σχετικά με την κατάσταση των τροφίμων που καταναλώνουμε, οδήγησαν στην σταδιακή ανάπτυξη αυτής της νέας τεχνολογίας. Οι έξυπνες συσκευασίες μπορούν να μεταφέρουν λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με την κατάσταση ενός συσκευασμένου τροφίμου ή του περιβάλλοντός του σε μια εφοδιαστική αλυσίδα, καθώς και να παρέχουν έγκαιρη προειδοποίηση στον καταναλωτή σχετικά με την απώλεια κάποιας ιδιότητας του τροφίμου (Vanderhoost, *et al.*, 2014). Συγκεκριμένα, οι επί του παρόντος διαθέσιμες έξυπνες τεχνολογίες συσκευασίας μπορούν να επιτύχουν διάφορες λειτουργίες όπως αναγνώριση, παρακολούθηση, καταγραφή, επεξεργασία, ιχνηλάτηση και επικοινωνία πληροφοριών, οι οποίες προάγουν την αποτελεσματικότητα λήψης αποφάσεων, παρατείνουν τη διάρκεια ζωής και μεταδίδουν πληροφορίες σχετικά με την κατάσταση και την ποιότητα του προϊόντος σε όλα τα στάδια της εφοδιαστικής αλυσίδας.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η συσκευασία λειτουργεί ως προστασία των τροφίμων από εξωτερικούς παράγοντες, επομένως η σταθερότητα των υλικών συσκευασίας είναι απολύτως ζωτικής σημασίας για τη βελτίωση της ποιότητας και της ασφάλειας των τροφίμων, την αύξηση της διάρκειας ζωής τους, καθώς και για τη διασφάλιση ότι τα υλικά συσκευασίας μπορούν να εκπληρώσουν το ρόλο τους παρέχοντας ανθεκτικά, ελκυστικά, οικονομικά και βολικά προϊόντα στους καταναλωτές (Gupta & Dudeja, 2017). Ως εκ τούτου, όλα τα υλικά συσκευασίας τροφίμων πρέπει να ελέγχονται αυστηρά από υπηρεσίες ασφάλειας τροφίμων, όπως η Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ (FDA), η Ευρωπαϊκή Επιτροπή (EC) και η Εθνική Υπηρεσία Εποπτείας Υγείας της Βραζιλίας (ANVISA), οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη διασφάλιση της ασφάλειας των υλικών συσκευασίας και των προσθέτων, προτού χρησιμοποιηθούν σε τρόφιμα (Ribeiro-Santos, *et al.*, 2017).

Καθώς η ποσότητα των συσκευασιών που καταναλώνονται αυξάνεται, οι επιπτώσεις των υλικών συσκευασίας στο περιβάλλον, αποτελούν σταδιακά σημαντικό ζήτημα

παγκοσμίως, ειδικά για τις εταιρείες και τους παραγωγούς. Για την επίτευξη βιωσιμότητας στις συσκευασίες τροφίμων, την προώθηση της ανακύκλωσης των υλικών συσκευασίας και την άμβλυνση της περιβαλλοντικής ρύπανσης, αρκετές μελέτες έχουν αφιερωθεί στη δημιουργία νέων καινοτομιών συσκευασίας βασισμένες σε ανανεώσιμες πηγές, φιλικές προς το περιβάλλον, βιοαποικοδομήσιμες ή κομποστοποιήσιμες. Ωστόσο, η παροχή φιλικών προς το περιβάλλον εναλλακτικών λύσεων συσκευασίας, χωρίς να διακυβεύονται τα βασικά χαρακτηριστικά της συσκευασίας (όπως ιδιότητες φραγμού, μηχανικές ιδιότητες και εκτεταμένη διάρκεια ζωής του προϊόντος), απαιτεί συνεχή καινοτομία και ανάπτυξη νέων βιώσιμων τεχνολογιών συσκευασίας. Συνολικά, τα τελευταία 20 χρόνια, η ενεργή, η έξυπνη και η βιώσιμη ή πράσινη συσκευασία αναπτύχθηκαν ως απάντηση στις εξελίξεις της αγοράς, τις αλλαγές στις προτιμήσεις των καταναλωτών, στον γρήγορο ρυθμό ζωής της σύγχρονης κοινωνίας και στην ανάγκη να μειωθεί ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος της παραγωγής τροφίμων με παράλληλη διατήρηση της ποιότητας και της ασφάλειας των τροφίμων (Han, *et al.*, 2018).

1.2. Συσκευασία τροφίμων και πολυμερή

Τα πλαστικά είναι πολυμερή στα οποία προστίθενται πρόσθετα προκειμένου να λειτουργήσουν ως τα κύρια δομικά συστατικά ενός τελικού υλικού/προϊόντος. Το πλαστικό μπορεί να οριστεί ως ένα συνθετικό ή ημισυνθετικό οργανικό πολυμερές που έχει καλές ιδιότητες φραγμού έναντι της υγρασίας, των ελαίων και των αερίων, είναι υψηλής αντοχής και παρουσιάζει καλές ιδιότητες έναντι της καταπόνησης και της διάβρωσης. Είναι φθινό, ελαφρύ και εύκολο στη μεταφορά και το χειρισμό, καθιστώντας το εξαιρετικά βολικό για καθημερινή χρήση (Derraik, 2002). Πλαστικά υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως στην καθημερινή ζωή συναντώνται σε παιχνίδια, πλαστικές συσκευές, υφάσματα, ίνες, μπουκάλια νερού και δοχεία τροφίμων. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πλαστικών και συναφών προϊόντων είναι πετροχημικής βάσης. Η διαδικασία βασίζεται στη συμβατική αντίδραση πολυμερισμού, αποδίδοντας ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους. Η διαδικασία παραγωγής περιλαμβάνει επίσης την προσθήκη υλικών όπως χρωστικές, σταθεροποιητές, αντιοξειδωτικά και πλαστικοποιητές, προκειμένου να ληφθούν μαλακά, ημιάκαμπα και άκαμπα πλαστικά προϊόντα (π.χ. σακούλες, πλαστικά μπουκάλια νερού, δοχεία αποθήκευσης τροφίμων) (Vatsla, *et al.*, 2022).

Σύμφωνα με τους κανονισμούς της Ευρωπαϊκής Ένωσης, όλες οι πλαστικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή συσκευασιών τροφίμων (και δοχείων νερού) πρέπει να συμμορφώνονται με συγκεκριμένες απαιτήσεις, δηλαδή να είναι γνωστής προέλευσης και σύνθεσης, να είναι καθαρές και ομοιογενείς, απαλλαγμένες από ξένα υλικά, ή θύλακες αέρα. Επιπλέον, δεν θα πρέπει να προκαλούν κινδύνους για την υγεία του καταναλωτή καθώς και να μην υποβαθμίζουν τις αισθητηριακές ιδιότητες του περιεχόμενου τροφίμου ή να οδηγούν σε εμφάνιση ανεπιθύμητων αλλαγών στη φύση και την ποιότητά του. Έτσι, όλες οι χρωστικές και λοιπά συστατικά που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση και στην κατασκευή πλαστικών πρέπει να είναι μη δηλητηριώδη. Επιπρόσθετα δεν πρέπει να έχουν τάση για μετανάστευση, η οποία

μπορεί να προκαλέσει την αντίδραση ή την ανάμειξη των μεταναστευμένων συστατικών με το υλικό συσκευασίας ή το νερό (Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, 2004).

Στον Πίνακα 1 που ακολουθεί, απεικονίζονται τα πιο κοινά πλαστικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα καθώς και η ζήτηση τέτοιων πλαστικών στην αγορά της Ευρώπης. Το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) που σχηματίζεται από την εστεροποίηση του τερεφθαλικού οξέος, είναι ένα από τα πιο κοινά πολυμερή στον κόσμο ($\text{CO}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}$)_n. Χρησιμοποιείται γενικά για τη συσκευασία υγρών, όπως λάδι, νερό, αναψυκτικά κ.λπ., σε μορφή μπουκαλιών. Το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) παράγεται από τον πολυμερισμό μονομερούς αιθυλενίου υπό υψηλή πίεση. Είναι γενικά αδρανές σε θερμοκρασία δωματίου και επίσης ανθεκτικό σε οξέα, βάσεις, αλκοόλες και εστέρες, ενώ χρησιμοποιείται συνήθως σε μπουκάλια συμπίεσης και σε περιτυλίγματα τροφίμων. Από την άλλη πλευρά, το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE) χρησιμοποιείται κυρίως λόγω της υψηλής αντοχής του σε εφελκυσμό (Maraschin, 2005). Το πολυπροπυλένιο (PP) είναι ένα πολυμερές κατασκευασμένο από μονομερή προπυλενίου, ενώ αποτελεί ίσως το πιο σημαντικό πολυμερές μετά το πολυαιθυλένιο. Ως εκ τούτου, βρίσκει μεγάλη ποικιλία εφαρμογών, από τη συσκευασία τροφίμων έως και την παραγωγή ρούχων ή ακόμη και σε ιατρικές εφαρμογές καθώς είναι εξαιρετικά σταθερό και ανθεκτικό στην έκπλυση (leaching) (Cathelin, *et al.*, 2018). Το πολυστυρένιο (PS) είναι ένα πολυμερές μονομερούς στυρενίου (στυρολίου). Βρίσκει εφαρμογή σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας συσκευασίας καθώς εμφανίζει υψηλή ανθεκτικότητα έναντι πληθώρας χημικών ουσιών. Ωστόσο, όταν αντιδρά με διάφορες οργανικές ενώσεις, είναι ευαίσθητο σε αποικοδόμηση.

Πίνακας 1 Τα πιο κοινά πλαστικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα και η ζήτηση της αγοράς (Sawalha, et al., 2022)

Είδος πολυμερούς και ζήτηση στην Ευρωπαϊκή αγορά	Εφαρμογή
PS, PS-E (6,7%)	Πλαστικά ποτήρια, αβγοθήκες, μόνωση κτιρίων, κ.α.
PET (7,4%)	Μπουκάλια νερού, χυμών, αναψυκτικών
PUR (7,5%)	Μόνωση κτιρίων, στρώματα ύπνου
PVC (10%)	Πλαίσια παραθύρων, σωληνώσεις, επικαλύψεις τοίχων και πατωμάτων
PE-HD και PE-MD (12,3%)	Παιχνίδια, μπουκάλια γάλακτος, σαμπουάν, σωληνώσεις και είδη σπιτιού
PE-LD και PE-LLD (17,5%)	Επαναχρησιμοποιούμενες σακούλες, φιλμ συσκευασίας τροφίμων, δισκάκια φαγητού
PP (19,3%)	Συσκευασία τροφίμων, περιτυλίγματα γλυκών και σνακ, δοχεία για μικροκύματα, εξαρτήματα αυτοκίνησης
Άλλα (19,3%) [ABS, PBT, PMMA, PTFE, PC]	Οπτικές ίνες, ιατρικά εμφυτεύματα, βαλβίδες

Το 2008, η παγκόσμια κατανάλωση πλαστικών υπολογίστηκε σε πάνω από 200 εκατομμύρια τόνους, με ετήσια αύξηση περίπου 5%, που αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο πεδίο εφαρμογής του αργού πετρελαίου. Σήμερα, η παραγωγή πλαστικών έχει ξεπεράσει τα 400 εκατομμύρια τόνους. Φαίνεται λοιπόν πόσο εξαρτημένη είναι η βιομηχανία πλαστικών από το πετρέλαιο και κατά συνέπεια ο τρόπος με τον οποίο η αύξηση της τιμής του αργού πετρελαίου και του φυσικού αερίου έχει οικονομική επίδραση στην αγορά πλαστικών. Μέχρι σήμερα, τα πλαστικά με βάση το πετρέλαιο, όπως το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυστυρένιο (PS) και το πολυαμίδιο (PA), χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο ως υλικά συσκευασίας λόγω της ευρείας διαθεσιμότητάς τους σε σχετικά χαμηλό κόστος και των καλών μηχανικών τους ιδιοτήτων, όπως αντοχή σε εφελκυσμό και σχίσιμο. Επιπλέον προτιμώνται έναντι άλλων υλικών, καθώς εμφανίζουν χαμηλή διαπερατότητα στο οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα, σε άνδρες και σε αρωματικές ενώσεις, ενώ μπορούν να υποστούν και θερμική σφράγιση (Siracusa, *et al.*, 2008).

Η ποσότητα πλαστικών που παρήχθη παγκοσμίως μεταξύ 1950 και 2018 υπολογίστηκε σε 6,3 δισεκατομμύρια τόνους. Από αυτή, μόνο το 9% αυτών των προϊόντων έχει ανακυκλωθεί, ενώ το 12% αποτεφρώθηκε. Το μεγαλύτερο ποσοστό από τα υπολειπόμενα πλαστικά, απορρίπτεται στο περιβάλλον θέτοντας σε κίνδυνο την δημόσια υγεία και προκαλώντας σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Εκτιμάται ότι, μέχρι το 2025, περίπου 28 εκατομμύρια τόνοι πλαστικών απορριμμάτων ετησίως πρόκειται να καταλήγουν στους ωκεανούς (Sawalha, *et al.*, 2022). Οικολογική επιβάρυνση προκαλεί επίσης η αυξημένη χρήση συνθετικών μεμβρανών συσκευασίας εξαιτίας της συνολικής μη βιοδιασπασιμότητάς τους. Οι στρατηγικές για την ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που επιφέρει η πλαστική συσκευασία, συνεπάγονται μείωση της ποσότητας του χρησιμοποιούμενου υλικού (λεπτότερες συσκευασίες). Τα στοιχεία δείχνουν ότι αυτή η στρατηγική είναι δικαιολογημένη και αποτελεί μια προσωρινή λύση, δεδομένου ότι επί του παρόντος η ανακύκλωση πολυμερών δεν είναι σε υψηλό επίπεδο (Barlow & Morgan, 2013).

Σε επίπεδο διαχείρισης απορριμμάτων, η επαναχρησιμοποίηση ή η ανακύκλωση συσκευασιών τροφίμων που είναι βιοαποικοδομήσιμες ή/και κομποστοποιήσιμες μπορεί να συμβάλει στην άμβλυνση του προβλήματος των αστικών στερεών αποβλήτων. Την τελευταία δεκαετία, ο ρυθμός ανάπτυξης και εφαρμογής βιοπλαστικών σε συσκευασίες τροφίμων έχει αυξηθεί λόγω του ενδιαφέροντος της βιομηχανίας, η οποία έχει αναλάβει την πρόκληση της αντικατάστασης των παραδοσιακών συνθετικών πολυμερών σε ορισμένες εφαρμογές. Σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Βιοπλαστικών (European Bioplastics), τα βιοπλαστικά είναι πλαστικά που βασίζονται σε ανανεώσιμες πηγές (biobased) ή πλαστικά που είναι βιοδιασπώμενα ή/και κομποστοποιήσιμα. Ωστόσο, δεν είναι όλα τα βιοπολυμερή βιοαποικοδομήσιμα. Για παράδειγμα, το πολυαιθυλένιο ("green-PE") και το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο ("bio-PET") λαμβάνονται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και είναι χημικά πανομοιότυπα με τα συμβατικά πολυμερή (Licciardello, 2017). Μέχρι σήμερα, ένα ευρύ φάσμα βιοαποικοδομήσιμων βιοπολυμερών έχει χρησιμοποιηθεί στη συσκευασία τροφίμων, συμπεριλαμβανομένων της γλουτένης, της χιτοζάνης, της ζεΐνης, των πολυυδροξυαλκανοϊκών (PHAs), του πολυγαλακτικού οξέος

(PLA), των αμύλων, της απομονωμένης πρωτεΐνης σόγιας, της κυτταρίνης και της απομονωμένης πρωτεΐνης ορού γάλακτος (Peelman, *et al.*, 2013).

Ωστόσο, αρκετοί παράγοντες περιορίζουν την εφαρμογή βιοπλαστικών σε υλικά συσκευασίας τροφίμων συμπεριλαμβανομένων, του υψηλού κόστους τους σε σύγκριση με τα συμβατικά πλαστικά, της θερμικής τους αστάθειας, της ευθραυστότητας τους, της χαμηλής αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες, της υψηλής διαπερατότητας σε οξυγόνο και υδρατμούς, της δύσκολης θερμικής σφράγισης, και της χαμηλής αντοχής στην κρούση (Mensitieri, *et al.*, 2011). Προκειμένου λοιπόν να βελτιωθούν οι ιδιότητες των βιοπλαστικών (ειδικά η ικανότητα φραγμού τους προς τα αέρια και το νερό), έχουν διερευνηθεί διαφορετικές στρατηγικές και τεχνικές, όπως η επίστρωση με βιοαποικοδομήσιμα φιλμ, η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων ή βιοπολυμερών κυτταρίνης και η χημική/φυσική τροποποίηση, όπως η σταυροσύνδεση (crosslinking). Για παράδειγμα, οι Sanuja, Agalya και Umopathy (2014) απέδειξαν ότι η ενσωμάτωση νανοξειδίου του μαγνησίου και αιθέριου ελαίου γαρύφαλλου σε μια μήτρα χιτοζάνης αύξησε την αντοχή σε εφελκυσμό και το όριο επιμήκυνσης ενώ ταυτόχρονα μείωσε την διαπερατότητα σε υγρασία. Ομοίως, οι Garavand *et al.* (2017) ανέφεραν ότι η χρήση καρβοξυλικών οξέων και ιόντων ασβεστίου ως παράγοντες σταυροδιασύνδεσης (crosslinking), μπορούν να βελτιώσουν τις φυσικοχημικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες των περισσότερων βιοπολυμερών, όπως της χιτοζάνης, της πηκτίνης, του αμύλου, των πρωτεϊνών ορού γάλακτος και της ζελατίνης.

Οι μεμβράνες και οι επικαλύψεις είναι τύποι υλικών συσκευασίας που χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία τροφίμων, εξυπηρετώντας ποικίλους σκοπούς (Πίνακας 2). Ειδικότερα, χρησιμεύουν ως προστασία από φυσικούς, χημικούς, καθώς και βιολογικούς κινδύνους στα τρόφιμα. Αποτρέπουν την απώλεια οξυγόνου, διοξειδίου του άνθρακα και υγρασίας και, ως εκ τούτου, βοηθούν στην αύξηση της διάρκειας ζωής των τροφίμων και στη βελτίωση της μηχανικής τους ακεραιότητας. Είναι επίσης χρήσιμες στην πρόληψη της απώλειας αρώματος, γεύσης, αντιμικροβιακών και αντιοξειδωτικών συστατικών. Τις τελευταίες δεκαετίες, η παραγωγή και η χρήση πλαστικών - πολυμερών με βάση το πετρέλαιο για την κατασκευή επιστρώσεων και μεμβρανών έχει αυξηθεί (Vatsla, *et al.*, 2022).

Πίνακας 2 Λειτουργίες συσκευασίας φιλμ από πολυμερή (Morgan, 2010)

Λειτουργία	Επίτευξη	Χρησιμοποιούμενο πολυμερές
Εφαρμογή γύρω από το προϊόν	Διαφανής Μεμβράνη	LDPE
Κλείσιμο συσκευασίας	Θερμοκόλληση	LDPE
Μηχανική αντοχή	Σκληρότητα	PE, PP
Ελκυστικότητα	Γυαλιστερή επιφάνεια	PE
Φραγμός αερίων και υγρασίας	Αδιαπέραστη ή ημιδιαπερατή μεμβράνη: φραγμός ή ελεγχόμενη διαπερατότητα σε εύρος χημικών συμπεριλαμβανομένων οσμών, οξυγόνου, υγρασίας, CO ₂	PVDC, EVOH, PA
Ένωση στρωμάτων μεταξύ τους	Λεπτή επίστρωση	EVA

Χαρακτηριστικό παράδειγμα χρήσης μεμβρανών, αποτελεί η συσκευασία συντήρησης τυριού. Οι συνθήκες συντήρησης και αποθήκευσης για το τυρί είναι ιδιαίτερα απαιτητικές και ποικίλλουν ανάλογα με τον τύπο τυριού. Για παράδειγμα, το τυρί Emmental εκπέμπει διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και προπιονικό οξύ καθώς ωριμάζει μέσα στη συσκευασία. Το CO₂ πρέπει να μπορεί να διαφύγει μέσα από τη συσκευασία, ενώ το νερό πρέπει να συγκρατείται μέσα και ταυτόχρονα να εμποδίζεται η είσοδος οξυγόνου. Αντίθετα, τα μαλακά τυριά όπως το camembert πρέπει να χάνουν νερό με ρυθμό που κυμαίνεται μεταξύ 0,5% και 12% σε διαφορετικά στάδια της διαδικασίας ωρίμανσης. Για τα μαλακά τυριά είναι σύνηθες να προσαρμόζονται οι ιδιότητες φραγμού με την εισαγωγή προσεκτικά ελεγχόμενων διατρήσεων. Καταλαβαίνουμε λοιπόν, ότι η λειτουργία της συσκευασίας που αποτελεί ένα στρώμα φραγμού δεν είναι πάντα απλώς να λειτουργεί ως μη διαπερατή μεμβράνη που απομονώνει το περιεχόμενο από το περιβάλλον του. Αντίθετα, πρέπει να συντηρεί ένα δυναμικό περιβάλλον ανάλογα με το προϊόν που «φιλοξενεί». Διαφορετικά πολυμερή έχουν διαφορετική διαπερατότητα σε καθεμία από τις χημικές ουσίες, επομένως οι ιδιότητες φραγμού της συσκευασίας μπορούν να προσαρμοστούν στο προϊόν βάσει της επιλογής των υλικών και του πάχους του φιλμ.

Τα πιο κοινά πολυμερή υλικά υψηλού φραγμού είναι τα πολυαμίδιο (PA), αιθυλική-βινυλική αλκοόλη (EVOH), και το πολυβινυλιδενοχλωρίδιο (PVDC). Υπάρχει επίσης η δυνατότητα ανάμειξης των παραπάνω πολυμερών, προκειμένου να προκύψει ένα σύνθετο υλικό με τροποποιημένη λειτουργικότητα. Πρόσθετες ιδιότητες φραγμού μπορούν να επιτευχθούν με τη χρήση αλουμινίου, είτε με τη μορφή φύλλου (πάχους περίπου 12 μm), είτε ως επιμεταλλωμένης στρώσης (συνήθως περίπου 30 nm) σε μια μεμβράνη πολυμερούς, συχνά PP ή PET. Το πάχος των μεμβρανών συσκευασίας τροφίμων ποικίλλει μεταξύ 10 μm και 250 μm περίπου, ανάλογα με το συνδυασμό ανθεκτικότητας, αντοχής, και φραγμού που απαιτεί η εφαρμογή. Οι μηχανικές ιδιότητες, και ιδιαίτερα η σκληρότητα που παρέχει αντίσταση στη διάτρηση και το σχίσιμο, παρέχονται συνήθως από PE ή PP σε πάχη που μπορεί να είναι τουλάχιστον

70% του συνολικού πάχους του φιλμ (Tyagi, *et al.*, 2021). Στον Πίνακα 3 που ακολουθεί, παρατίθενται οι ιδιότητες φραγμού που παρουσιάζουν οι πετροχημικής και βιολογικής προέλευσης επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται ευρέως στον τομέα της συσκευασίας τροφίμων.

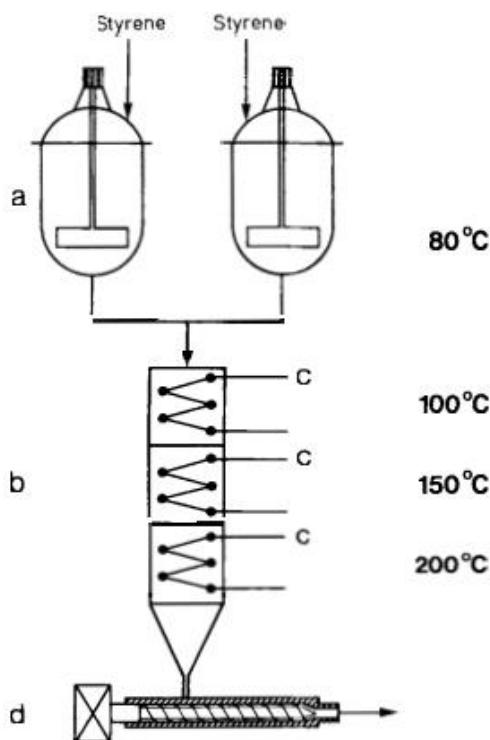
Πίνακας 3 Ιδιότητες φραγμού πετροχημικής και βιολογικής προέλευσης επικαλύψεων (Tyagi, et al., 2021)

Επικάλυψη	Διαπερατότητα σε υγρασία (WVP) (gmm/m ² /ημέρα)	Διαπερατότητα σε οξυγόνο OP (cm ² mm/m ² /ημέρα/atm)	Εφαρμογή
Πετροχημικής βάσης πολυμερή			
Υψηλής πυκνότητας Πολυαιθυλένιο (HDPE)	0,1-0,24	26,3-45,3	Μπουκάλια για γάλα και χυμούς φρούτων, καπάκια για αναψυκτικά
Χαμηλής πυκνότητας Πολυαιθυλένιο (LDPE)	0,39-0,59	98-453	Μπουκάλια για γάλα και χυμούς φρούτων, καπάκια για αναψυκτικά, μεμβράνες για κατεψυγμένα και ξηρά τρόφιμα
PET	0,28	55	Μπουκάλια για αναψυκτικά, σάλτσες σαλάτας, έλαια μαγειρέματος και φυστικοβούτυρο
PET με αλουμίνιο	0,04-0,1	0,16-1,7	Περιέκτες γιαουρτιού και καφέ
EVOH	0,8-2,4	0,01-0,15	Εμπλουτισμένο με PE/PET/PS για συσκευασία κρεάτων, ψαριών, τυριών, ξηρών καρπών, γλυκών και αλκοολούχων ποτών
PVC	0,94-0,95	3,28-3,94	Μεμβράνες για τύλιγμα κρεάτων και λαχανικών, μπουκάλια για χυμούς και μαγειρικά έλαια
Χλωριοϋόχο πολυβινυλιδένιο (PVDC)	0,025-0,913	0,00425-0,57	Μεμβράνες για συσκευασία κρεάτων, πουλερικών και λαχανικών
Μεμβράνη Saran PVDC	0,009-0,34	0,00425-0,00625	Μεμβράνες για συσκευασία μαγειρεμένων κρεάτων, πουλερικών και θαλασσινών
Πολυπροπυλένιο (PP)	3,9-6,2	35-377	Συσκευασία κρεάτων και πουλερικών
Nylon-6	0,24-125	0,394-2,50	Συσκευασία επεξεργασμένου κρέατος
Nylon -6 με αλουμίνιο	0,1-0,15	0,00078	-
Πολυστυρένιο	109-155	4350-6200	Αυγοθήκες
Πολυτετραφλόροαιθυλένιο (PTFE)	0,0045-0,30	222-387	Επικάλυψη ιμάντων σε βιομηχανίες επεξεργασίας τροφίμων (αυγών, μπέικον, λουκάνικων, κοτόπουλων)
Βιολογικής Βάσης και Βιοδιασπώμενα πολυμερή			
Κυτταρίνη	4,5-77,85	0,239-1,301	Συσκευασία γλυκισμάτων
Άμυλο	1,06-2,83	0,01-0,014	Περιτυλίγματα φρούτων λαχανικών, κόκκινου κρέατος
Πρωτεΐνη Σόγιας	3,5-4,5	0,94-2,56	Μεμβράνες, επικαλύψεις φρούτων και λαχανικών
Πηκτίνη	113	2,4	Μεμβράνες, επικαλύψεις τυριών και σκόνης γάλακτος
Χιτοζάνη	1,28-21	0,2-9,8	Μεμβράνες για φρέσκα φρούτα και λαχανικά
PLA	1,34	0,038-0,042	Μεμβράνες για φρέσκα φρούτα, λαχανικά, σαλάτες, κοτόπουλο
PVOH	41,904	0,1-45	Συσκευασίες τυριών, καφέ, ξηρούς καρπούς, αυγά, παγωτό
PHB	0,23	0,42	Επικαλύψεις τυριών, μπουκάλια νερού, περιέκτες μαγιονέζας
CNF	17,0	0,3	-
Τροποποιημένο CNF	17,0	0,003	-
CNC – MMT- Σόγια	20	0,28	Συσκευασία νωπών τροφίμων

2. Πολυστυρένιο

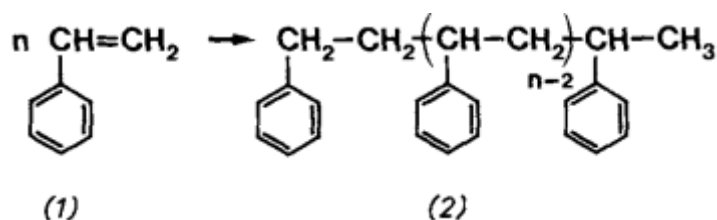
2.1. Ιστορική Αναδρομή

Η χημεία των πολυμερών ως κλάδος ιδρύθηκε από τον Hermann Staudinger. Για τον λόγο αυτό αποκαλείται και ως «πατέρας της επιστήμης των πολυμερών». Εκείνος αποσαφήνισε τη δομή των ενώσεων υψηλού μοριακού βάρους και άρχισε να ερευνά συστηματικά τις ιδιότητές τους. Για τη δράση του στον επιστημονικό τομέα, του απονεμήθηκε το Νόμπελ Χημείας το 1953. Στον ίδιο κλάδο δραστηριοποίησης του Staudinger, το 1930 σημειώθηκε άλλη μία πρωτοπορία. Συγκεκριμένα, εκείνη τη χρονιά ξεκίνησε για πρώτη φορά η παραγωγή το πολυστυρενίου (PS) σε βιομηχανική κλίμακα. Το 1911, ο F. E. Matthews περιέγραψε για πρώτη φορά το πολυστυρένιο ως κατασκευαστικό υλικό. Ωστόσο, χρειάστηκαν χρόνια -συγκεκριμένα μέχρι το 1930- προκειμένου να αναπτυχθεί η βασική τεχνολογία που απαιτούνταν για τη βιομηχανική κατασκευή πολυστυρενίου. Το φθινόπωρο του 1930, η εταιρεία Ludwigshafen της Farbenindustrie AG, σήμερα γνωστή ως BASF AG, έγινε η πρώτη εταιρεία στον κόσμο που κατασκεύασε πολυστυρένιο. Μετά από μια ανεπιτυχή προσπάθεια στις ΗΠΑ στα τέλη της δεκαετίας του 1920, η BASF δημιούργησε μια συνεχή διαδικασία παραγωγής, η οποία περιελάμβανε επίσης την κατασκευή του μονομερούς, και η οποία, μέχρι σήμερα, παραμένει η θεμελιώδης διαδικασία στην κατασκευή πολυστυρενίου (Σχήμα 1). Στη συνέχεια ο Staudinger, εκμεταλλευόμενος την καινοτομία της BASF, χρησιμοποίησε το πολυστυρένιο προκειμένου να αποδείξει ότι τα πολυμερή αποτελούνται από θεμελιώδεις μονάδες, τα μονομερή, που συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας αλυσίδες.



Σχήμα 1 Βιομηχανική παραγωγή πολυστυρενίου από την BASF το 1936. α) αντιδραστήρας πολυμερισμού, β) αντιδραστήρας πύργος, γ) σύστημα θέρμανσης/ψύξης, δ) εξωθητής (Echte, et al., 1981)

Στο Βερολίνο, το 1839, το πολυστυρένιο περιγράφεται για πρώτη φορά από τον φαρμακοποιό E. Simon. Το 1920, ο Staudinger έδειξε στην πρωτοποριακή του δημοσίευση «Über Polymerisation», ότι το πολυστυρένιο είναι μια ουσία υψηλού μοριακού βάρους, στην οποία οι μονάδες μονομερών συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς ώστε να σχηματίσουν μακρομοριακές αλυσίδες (Σχήμα 2). Επιπλέον, χρησιμοποίησε το πολυστυρένιο ως πρότυπη ουσία για την αποσαφήνιση του μηχανισμού του ριζικού πολυμερισμού, υδρογονώνοντας το πολυστυρένιο σε πολυβινυλοκυκλοεξάνιο χωρίς να αλλάζει το μοριακό του βάρος. Από τα αποτελέσματα των μελετών του, ο Staudinger, κατέρριψε αποδεκτές κατά την εποχή του θεωρίες. Διέψευσε την αρχή σύνθεσης χαμηλού μοριακού βάρους του Hess και τη θεωρία των μικκυλίων του K. H. Meyer. Οι J. Blyth και A. W. Hofmann, το 1945 παρατήρησαν ότι ο πολυμερισμός του στυρενίου δεν προκάλεσε καμία αλλαγή στη χημική του σύσταση και ονόμασαν το προϊόν που προέκυψε από τον πολυμερισμό «μεταστυρένιο».



Σχήμα 2 Πολυμερισμός Στυρενίου (Echte, et al., 1981)

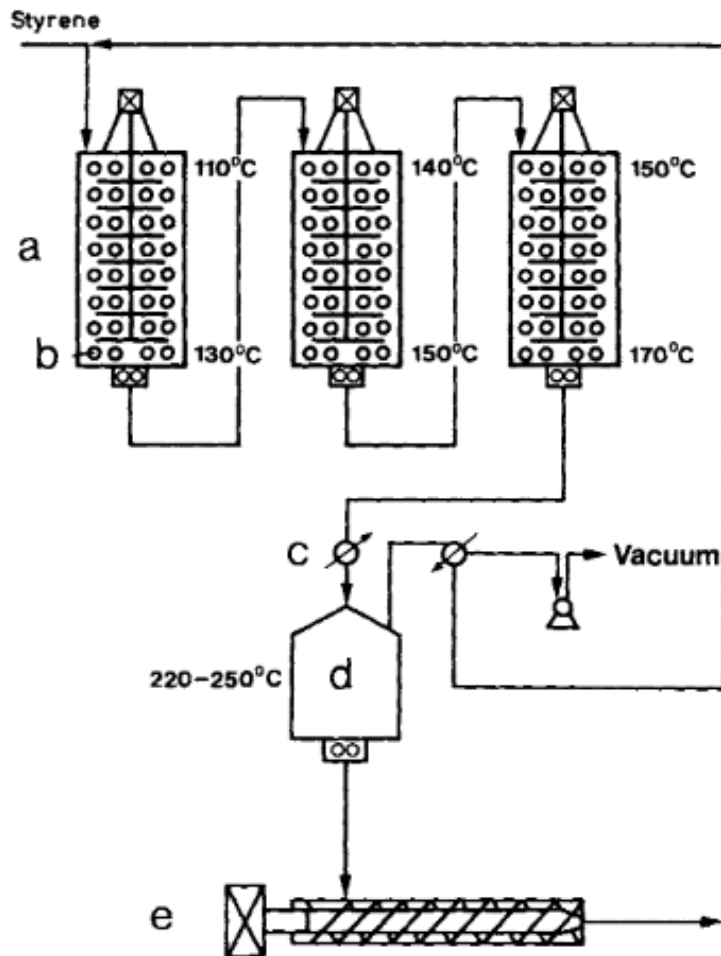
Τα πρώτα χρόνια παρασκευής πολυστυρενίου, το προϊόν που προέκυπτε από τη διαδικασία ήταν ένα κρυσταλλικό, εύθραυστο υλικό: το κρυσταλλικό πολυστυρένιο. Το 1934 έγινε η πρώτη προσπάθεια παραγωγής αφρού πολυστυρενίου (διογκωμένο πολυστυρένιο), αλλά μόνο το 1950 αποτέλεσε βιομηχανική πραγματικότητα. Το 1936, παρήχθη το πρώτο συμπολυμερές στυρενίου και ακρυλονιτριλίου (SAN) σε βιομηχανική κλίμακα. Ακολούθησε το πρώτο πολυστυρένιο τροποποιημένο με καουτσούκ. Τέλος, το συμπολυμερές στυρενίου-βουταδιενίου (SBR) χρησιμοποιήθηκε ως συστατικό καουτσούκ, ωστόσο σήμερα έχει αντικατασταθεί από το πολυβουταδιένιο.

Η παραγωγή του πολυστυρενίου αναπτύχθηκε γρήγορα παρά τους αρχικούς περιορισμούς. Το 1930, η ετήσια παραγωγή ήταν μόνο 72 τόνοι. Ωστόσο, μέχρι το 1936, ο ρυθμός είχε ανέλθει στους 500 τόνους ετησίως. Ταυτόχρονα, η βιομηχανική παραγωγή πολυστυρενίου επεκτάθηκε στις ΗΠΑ και τη Μεγάλη Βρετανία, με αποτέλεσμα το 1939, η παραγωγή να ξεπερνά τους 6000 τόνους ετησίως. Η εξέλιξη αυτή διεκόπη κατά τα χρόνια του δεύτερου παγκοσμίου πολέμου, καθώς το στυρένιο χρειαζόταν για την κατασκευή συνθετικού καουτσούκ. Ως συνέπεια, η παραγωγή μονομερούς στυρενίου αυξήθηκε σημαντικά το 1945, γεγονός που προκάλεσε την ταχεία ανάπτυξη του πολυστυρενίου στα μεταπολεμικά χρόνια. Το 1950, η ετήσια παραγωγή πολυστυρενίου είχε ήδη φτάσει τους 270.000 τόνους. Η αντικατάσταση του άνθρακα από πετρέλαιο την ίδια περίοδο, οδήγησε σε σημαντική μείωση της τιμής του στυρενίου και ακολούθως και του πολυστυρενίου. Έτσι, αναπτύχθηκαν νέα πεδία

εφαρμογής του υλικού. Το 1970 χρησιμοποιήθηκαν περισσότεροι από 2,1 εκατομμύρια τόνοι πολυστερενίου, με την παραγωγή να ξεπερνά τους 6 εκατομμύρια τόνους μέχρι το τέλος του 1980 (Echte, *et al.*, 1981).

2.2. Μηχανισμός Πολυμερισμού

Το πολυστερένιο αποτελεί ένα από τα λίγα πολυμερή που δεν παράγονται αποκλειστικά από έναν τύπο πολυμερισμού. Αντίθετα, μπορεί να αποτελέσει προϊόν κατιοντικού, ανιονικού ή και πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται, όχι μόνο στην σταθερότητα των δραστικών ειδών πολυστερενίου στη μεταβατική κατάσταση η οποία μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, αλλά και στη χαμηλή πολικότητα του μορίου, η οποία διευκολύνει την προσβολή από ρίζες, σύμπλοκα μετάλλων και την προσθήκη διαφορετικά φορτισμένων ιόντων. Επιπρόσθετα, δεν προκύπτουν παράπλευρες αντιδράσεις παρόμοιες με εκείνες που συμβαίνουν στον ιοντικό πολυμερισμό μονομερών με λειτουργικές ομάδες. Στη βιομηχανία, η παραγωγή πολυστερενίου στηρίζεται στον πολυμερισμό με ελεύθερες ρίζες (Σχήμα 3). Τα μονομερή στυρενίου συνήθως πολυμερίζονται παρουσία μεταλλικού καταλύτη. Ο ανιονικός πολυμερισμός χρησιμοποιείται μόνο για την παραγωγή μπλοκ (Σχήμα 4), ενώ ο κατιοντικός πολυμερισμός δεν χρησιμοποιείται για βιομηχανική παραγωγή πολυστερενίου. Στο Σχήμα 5 απεικονίζεται η σύγχρονη διαδικασία βιομηχανικής παραγωγής του πολυμερούς.



Σχήμα 5 Σύγχρονη διαδικασία βιομηχανικής παραγωγής πολυστυρενίου. a) αντιδραστήρες πύργοι b) σύστημα θέρμανσης/ ψύξης, c) εναλλάκτης θερμότητας d) εξατμιστήρας e) εξωθητής (Echte, et al., 1981)

2.3. Ιδιότητες

Ανάμεσα στις πολλές ιδιότητες που παρουσιάζει το πολυστυρένιο, σημαντικότερες εξ αυτών είναι η σκληρότητα, η ακαμψία, η ρευστότητα, η στυλπνότητα της επιφάνειας και η διαφάνεια, καθώς και η αντίσταση στη θερμική παραμόρφωση. Ειδικότερα, η δομή των πολυμερών στυρενίου προσδιορίζεται από το μοριακό βάρος και την κατανομή του, καθώς και από την περιεκτικότητα σε υλικά χαμηλού μοριακού βάρους. Στην περίπτωση υλικών τροποποιημένων με καουτσούκ, η δομή επηρεάζεται επιπλέον, από την περιεκτικότητα σε καουτσούκ, την αναλογία των υλικών, το μέγεθος και την κατανομή των σωματιδίων καθώς και τον βαθμό εμβολιασμού και διασταύρωσης του καουτσούκ (Echte, et al., 1981).

2.3.1. Σκληρότητα

Ένα υλικό περιγράφεται ως σκληρό εάν, υπό φορτίο, υφίσταται όχι μόνο ελαστική αλλά και πλαστική παραμόρφωση. Το πολυστυρένιο γίνεται σκληρό όταν τροποποιείται με καουτσούκ. Τέτοια υλικά κατασκευάζονται βιομηχανικά από τα τέλη της δεκαετίας του 1940 (Hongkeab & Dittanet, 2016).

2.3.2. Ακαμψία

Η ακαμψία είναι η αντίσταση ενός σώματος στην ελαστική παραμόρφωση από εξωτερικές δυνάμεις. Το πολυστυρένιο είναι ένα ιξωδο-ελαστικό υλικό. Η συμπεριφορά του υπό εξωτερικό φορτίο και σε χαμηλές παραμορφώσεις μπορεί να εκφραστεί ως προς το μέτρο ελαστικότητας E (Young's modulus) ή το μέτρο διάτμησης G (shear modulus). Αυτοί οι συντελεστές εξαρτώνται από το χρόνο.

2.3.3. Δομή επιφάνειας και διαφάνεια

Η δομή της επιφάνειας των χυτευμένων με έγχυση ή διαμορφωμένων με θέρμανση αντικειμένων, είναι κρίσιμη για πολλές εφαρμογές. Σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να προτιμώνται οι μη λείες ή τραχιές επιφάνειες, ενώ σε άλλες να απαιτείται υψηλή στιλπνότητα. Από την άλλη πλευρά, η διαφάνεια είναι ένα βασικό χαρακτηριστικό του μη τροποποιημένου πολυστυρενίου. Η διαφάνεια του υλικού αποτελεί πρόβλημα μόνο στα πολυστυρένια υψηλής πρόσκρουσης. Στην περίπτωση προσθήκης καουτσούκ, το υλικό γίνεται γυαλιστερό και λιγότερο διαφανές. Όσο τα σωματίδια μικραίνουν σε μέγεθος, το υλικό γίνεται πιο γυαλιστερό, ωστόσο άλλες ιδιότητες του πολυμερούς ενδέχεται να επηρεαστούν αρνητικά.

2.3.4. Θερμοκρασία Θερμικής Παραμόρφωσης

Η θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης είναι το ανώτερο θερμοκρασιακό όριο στο οποίο το υλικό μπορεί να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση. Σχετίζεται στενά με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass transition temperature, T_g) του πρόδρομου πολυμερούς, δηλαδή την θερμοκρασία στην οποία είναι δυνατές οι αναδιατάξεις σημαντικών τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας. Αξίζει να σημειωθεί ότι το μοριακό βάρος και η κατανομή του δεν έχουν καμία επίδραση στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του κρυσταλλικού πολυστυρενίου. Αντίθετα, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μειώνεται πολύ σε περιπτώσεις που ο βαθμός πολυμερισμού είναι μικρός. Τέλος, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αποτελεί άμεση ένδειξη της θερμοκρασίας θερμικής παραμόρφωσης, μόνο στην περίπτωση που εξετάζουμε ομοιογενή πολυμερή.

Τα πρόσθετα χαμηλού μοριακού βάρους έχουν μεγάλη επίδραση στη θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης. Στην πράξη, κυρίως ορυκτέλαια, αλλά και εστέρες φθαλικού οξέος και λιπαρών οξέων, χρησιμοποιούνται ως βοηθητικά για τη βελτίωση της ροής των πολυμερών χωρίς να προκύβουν δυσμενείς επιπτώσεις στις μηχανικές ιδιότητες. Το κύριο μειονέκτημα τέτοιων προσθέτων είναι ότι μειώνουν τη θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης. Ο βαθμός αυτής της επίδρασης, διαφέρει ανάλογα με το βοηθητικό που χρησιμοποιείται και, μεταξύ άλλων, εξαρτάται από τις παραμέτρους διαλυτότητάς του (Echte, *et al.*, 1981).

Συνολικά, αυτό που έχει σημασία στην πρακτική χρήση του υλικού, είναι η επίτευξη του κατάλληλου συνδυασμού ιδιοτήτων για την συγκεκριμένη εφαρμογή που προορίζεται το υλικό να χρησιμοποιηθεί. Ωστόσο, ο κατάλληλος συνδυασμός ιδιοτήτων αποτελεί, στις περισσότερες περιπτώσεις, ένα συμβιβασμό. Για παράδειγμα, βελτίωση της ροής με λιπαντικά επηρεάζει αρνητικά την αντίσταση στην θερμική παραμόρφωση, ενώ αύξηση της σκληρότητας συνοδεύεται από απώλεια ακαμψίας. Η τεχνογνωσία του κατασκευαστή ισοδυναμεί με την ικανότητά του να προσφέρει τον μεγαλύτερο δυνατό αριθμό συνδυασμών πολυμερών μέγιστης χρησιμότητας.

2.4. Εφαρμογές

Το πολυστυρένιο είναι ένα θερμοπλαστικό υλικό υψηλής εμπορίας. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή στυρενίου έχουν χαμηλή τιμή ανά μονάδα όγκου, υφίστανται εύκολα επεξεργασία και εμφανίζουν καλή ισορροπία ιδιοτήτων. Επιπλέον, το πολυστυρένιο, εμφανίζει χαρακτηριστικά καλής οπτικής διαφάνειας, ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζει εξαιρετική μόνωση απέναντι στο ηλεκτρικό ρεύμα. Εξαιτίας των παραπάνω ιδιοτήτων, το υλικό αυτό χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, όπως συσκευασία, κατασκευές, ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης, ιατρικές και άλλες εφαρμογές. Ειδικότερα, το πολυστυρένιο χρησιμοποιείται σήμερα σε τεχνικές εφαρμογές υψηλής ποιότητας, ως υλικό κατασκευής σε βιομηχανίες ηλεκτρικών και αυτοκινήτων, σε εφαρμογές μαζικής παραγωγής, όπως για συσκευασία και διαφημιστικά είδη, για εξαρτήματα ψυγείου και επίπλων, για σωλήνες νερού, για είδη οικιακής χρήσης και κατασκήνωσης, για παιχνίδια και για θερμομόνωση.

Τα συγκεκριμένα είδη πολυμερών, ανοίγουν νέα πεδία εφαρμογής, αντικαθιστούν τα παραδοσιακά υλικά, και βρίσκουν εντελώς νέες χρήσεις. Προκειμένου να επιτευχθεί βελτιωμένη δομική σκληρότητα, υπάρχει η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν πρόσθετα στο πολυστυρένιο ή να γίνει συμπολυμερισμός του μονομερούς στυρενίου με άλλα μονομερή. Πρόσφατα παραδείγματα αυτού του είδους, αποτελούν τα ημιδιαφανή πολυστυρένια υψηλής αντοχής που βρίσκουν εφαρμογή στη συσκευασία καθώς επίσης τα νέα ανθεκτικά στις καταπονήσεις πολυστυρένια που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ψυγείων, τα διαφανή συμπολυμερή στυρενίου εξαιρετικά υψηλής πρόσκρουσης στον ιατρικό τομέα, και ο αφρός πολυστυρενίου στον κατασκευαστικό τομέα (Kausar, 2022).

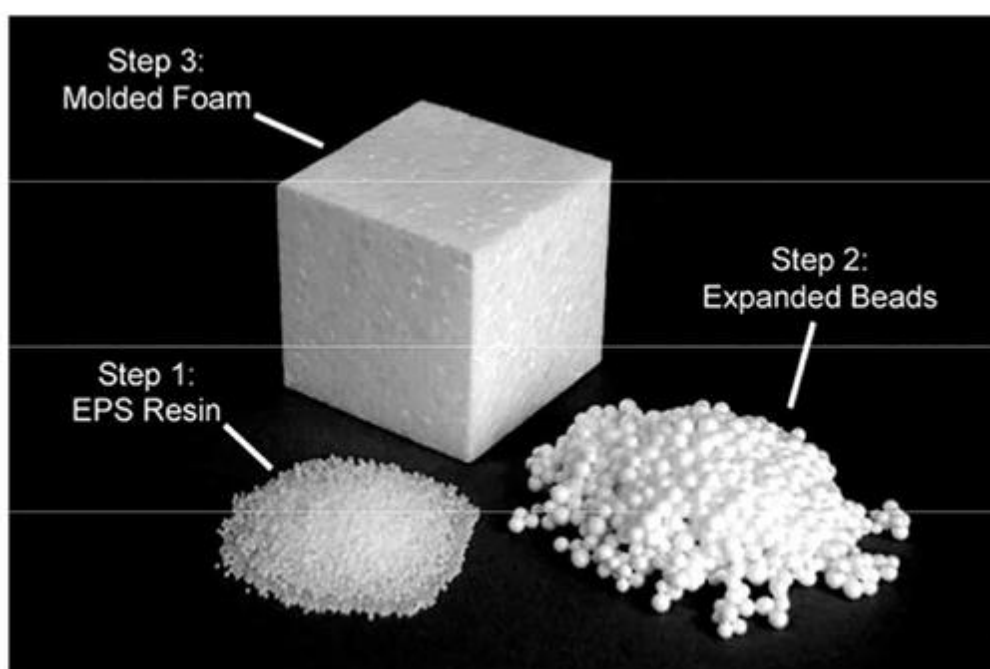
Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, ένας από τους ταχέως αναπτυσσόμενους τομείς για τα πλαστικά είναι η βιομηχανία συσκευασίας. Το πολυστυρένιο έχει αναγνωριστεί ως μια οικονομικά αποδοτική και ευέλικτη λύση για άκαμπτες και μίας χρήσης συσκευασίες στα προϊόντα τροφίμων. Αυτό οφείλεται στην ευκολία που παρουσιάζει στην επεξεργασία, τη χαμηλή τιμή του, την ασφάλεια και την καλή αισθητική ποιότητα που προσφέρει.

Η ταχεία πρόοδος της χημείας στην ανάπτυξη νανοσωματιδίων έχει επιφέρει τεράστιες βελτιώσεις στον τομέα των πολυμερών. Η έννοια της χρήσης νανοσωματιδίων ως πληρωτικών σε πολυμερή υλικά, εισήχθη λόγω των αποκλειστικών μηχανικών, οπτικών, ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων τους. Ποικιλία νανοσωματιδίων όπως η αλουμίνα, το καρβίδιο του πυριτίου, το ανθρακικό ασβέστιο, το πυρίτιο, ο ψευδάργυρος και τα νανοσωματίδια αιθάλης έχουν χρησιμοποιηθεί ως πληρωτικά για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του πολυμερούς. Ο πηλός είναι το πιο ευρέως μελετημένο υλικό ως πληρωτικό στην παραγωγή νανοςύνθετων πολυμερών. Προτιμάται καθώς είναι οικονομικό, εύκολα διαθέσιμο και φιλικό προς το περιβάλλον υλικό. Σύνθετα υλικά πολυστυρενίου-πηλού, εξαιτίας των βελτιωμένων μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν, χρησιμοποιούνται ως υλικά συσκευασίας (Koralege & Jayasuriya, 2015).

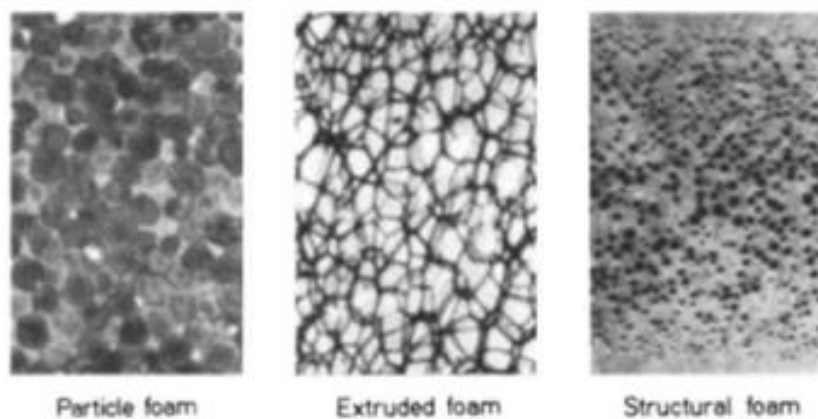
Τα σύνθετα πολυμερή υλικά έχουν γενικά αναγνωριστεί στη βιομηχανία υλικών για τη βελτιωμένη απόδοση τους και τη δυνατότητα χρήσης τους σε πλήθος εφαρμογών,

αντικαθιστώντας τα συνηθισμένα -μέχρι σήμερα- υλικά. Τα θερμοπλαστικά υλικά αντικαθιστούν τα μέταλλα σε πολλές εφαρμογές. Έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία, δύνανται να προσφέρουν καλύτερη αντοχή στη διάβρωση, μικρό βάρος ανά είδος, χαμηλότερο κόστος και καλύτερη ευελιξία στο σχεδιασμό εξαρτημάτων. Για παράδειγμα, τα εξαρτήματα αμαξώματος αυτοκινήτων προσφέρουν αντοχή στις γρατσουνιές και στη σκουριά μαζί με εξοικονόμηση βάρους. Οι μπάλες του τένις με εσωτερική επίστρωση νανοσωματιδίων παρέχουν βελτιωμένη κατακράτηση αέρα για βελτιωμένη απόδοση. Τα νανოსύνθετα πολυμερή μπορούν να βελτιώσουν τις ιδιότητες και την απόδοση του υλικού ενώ ταυτόχρονα να επιτύχουν μία λιγότερο κοστοβόρα, τόσο οικονομικά όσο και περιβαλλοντικά, επεξεργασία, λόγω του μειωμένου τελικού βάρους (μείωση άνω του 50%) αλλά και της απαίτησης λιγότερου καυσίμου για την κατασκευή (Haider, *et al.*, 2017).

Μία άλλη μορφή του πολυμερούς, το διογκωμένο πολυστυρένιο (EPS), είναι ένα συνθετικό υλικό με δομή κλειστών κυψελών. Το EPS αποτελείται από μικρά σφαιρίδια πολυστυρενίου που προέρχονται από το μονομερές στυρενίου με πολυμερισμό. Η διαδικασία παραγωγής EPS περιλαμβάνει τρία στάδια: προδιαστολή, ενδιάμεση ωρίμανση και σταθεροποίηση και διόγκωση και τελική χύτευση. Στο πρώτο στάδιο, η πρώτη ύλη θερμαίνεται με ατμό θερμοκρασίας μεταξύ 80 και 110°C. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται σε αεριζόμενα σιλό. Τα σφαιρίδια πολυστυρενίου, τα οποία πλέον είναι 50 φορές ογκοδέστερα συγκριτικά με την αρχική τους κατάσταση, αφήνονται να κρυώσουν προκειμένου να σταθεροποιηθούν. Τέλος, μέσω της διαδικασίας διόγκωσης, τα σταθεροποιημένα προδιογκωμένα σφαιρίδια χυτεύονται και εκτίθενται ξανά στον ατμό για τη δημιουργία τεμαχίων-μπλοκ EPS. Μετά τον πολυμερισμό, το EPS εγχέεται με διογκωτικό παράγοντα όπως πεντάνιο και εξάνιο. (Mohajerani, *et al.*, 2017). Στο Σχήμα 6 παρουσιάζονται οι τρεις κύριες μορφές EPS, ενώ στο Σχήμα 7, απεικονίζονται τα διαφορετικά είδη «αφρού» πολυστυρενίου.



Σχήμα 6 Κύριες μορφές διογκωμένου πολυστυρενίου (Ramli Sulong, *et al.*, 2019)



Σχήμα 7: Είδη «αφρού» πολυστυρενίου (Echte, et al., 1981)

Τα μπλοκ EPS κατασκευάζονται για χρήση σε μια ποικιλία εφαρμογών. Τα τελευταία χρόνια, έχει παρατηρηθεί αύξηση του ενδιαφέροντος για την εφαρμογή διογκωμένης πολυστερίνης στον κατασκευαστικό κλάδο. Εξαιτίας της δομής κυψέλης και του σφαιρικού, γεμάτο κατά 98% με αέρα, σχήματός του, το EPS έχει μεγάλη διάρκεια ζωής, αποτελεί απόλυτο φράγμα νερού και υδρατμών, παρέχει αεροστεγανότητα και αποτελεί μια οικονομική λύση χωρίς την απαίτηση συντήρησης. Μία από τις κύριες χρήσεις που βρίσκει εφαρμογή το υλικό, είναι στην κατασκευή πεζοδρομίων και οδοστρωμάτων. Λύσεις σε ζητήματα, όπως η κατασκευή πεζοδρομίων σε εδάφη χαμηλής φέρουσας ικανότητας (όπως τύρφη και άργιλος), ή σε περιοχές με έντονους χειμώνες, έχουν δοθεί με τη χρήση αφρού EPS. Επιπρόσθετα, ο αφρός χρησιμοποιείται ως υλικό γεμίματος, ως αποσβεστήρας κραδασμών ή θορύβου και ως θερμομονωτικό υλικό. Εκτός των άλλων μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την κατασκευή στηριγμάτων γέφυρας και καθισμάτων γηπέδου (Ramli Sulong, *et al.*, 2019).

Το πολυστυρένιο ωστόσο, εμφανίζει και κάποια αρνητικά χαρακτηριστικά. Ειδικότερα, το πολυμερές ανήκει στην κατηγορία των εύφλεκτων υλικών. Ως αποτέλεσμα, η τροποποίηση του πολυστυρενίου με την προσθήκη επιβραδυντικών φλόγας είναι ζωτικής σημασίας. Έχει αποδειχθεί ότι νανοσωματίδια, βρωμιούχα επιβραδυντικά φλόγας και Sb_2O_3 , μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως επιβραδυντικά φλόγας ή πληρωτικά για πολυστυρένια. Επιπλέον, το πολυστυρένιο είναι ένα συνθετικό υδρόφοβο πολυμερές που δεν ανήκει στην κατηγορία των βιοαποικοδομήσιμων υλικών. Έτσι, εκτεταμένη χρήση του μπορεί να προκαλέσει περιβαλλοντική ρύπανση. Έχουν μελετηθεί διάφορες λύσεις για τη αντιμετώπιση των προβλημάτων απόρριψής του και για τη μετατροπή του σε πολύτιμα προϊόντα, όπως η εισαγωγή πολικών ομάδων στο πολυμερές, η οποία αυξάνει την υδροφιλικότητα του υλικού (Haider, *et al.*, 2017).

Συνοψίζοντας, το πολυστυρένιο (PS) είναι ένα συνθετικό αρωματικό πολυμερές με υψηλό μοριακό βάρος (τύπος $(C_8H_8)_n$) που παράγεται από το μονομερές styρόλιο. Μπορεί να είναι στερεό ή σε μορφή αφρού, ενώ το μονομερές είναι υγρό. Το πολυστυρένιο γενικής χρήσης (GPPS) είναι διαυγές, σκληρό και εύθραυστο. Αποτελεί μια φθηνή ρητίνη ανά μονάδα βάρους. Έχει σχετικά χαμηλό σημείο τήξης και αποτελεί

ένα μάλλον φτωχό φράγμα για το οξυγόνο και τους υδρατμούς (Ho, *et al.*, 2018). Οι εφαρμογές που βρίσκει το υλικό συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4).

Πίνακας 4 Εφαρμογές Πολυστυρενίου PS (Ho, et al., 2018)

Μορφή Πολυστυρενίου	Εφαρμογή
Γενικής χρήσης Πολυστυρένιο (GPPS)	Παραγωγή καλαθιών, περιέκτες για πίτες και μπισκότα, δοχεία παραλαβής τροφίμων για το σπίτι, αναλώσιμα μαχαιρικά είδη, πιάτα, μπολ, πιατέλες
Υψηλής πρόσκρουσης Πολυστυρένιο (HIPS)	Περιέκτες γιαουρτιού, ποτήρια κρύων ροφημάτων, καπάκια, μιας χρήσης περιέκτες καρυκευμάτων, μιας χρήσης πιάτα, αναδευτήρες
Αφρός Πολυστυρενίου	Περιέκτες κρέατος/πουλερικών, ποτήρια κρύων και ζεστών ροφημάτων, μιας χρήσης πιάτα και μπολ, δίσκοι για σχολικά γεύματα και άλλα τρόφιμα, θήκες αυγών, φρούτων και λαχανικών
Διογκωμένη Πολυστερίνη (EPS)	Κούπες και περιέκτες, ψυκτικά δοχεία (σταφύλι και ψάρι), φύλλα/πλάκες απομόνωσης

3. Ψυχρό Πλάσμα

3.1. Γενικά Χαρακτηριστικά

Η εμφάνιση του πλάσματος προσδιορίζεται στις αρχές του 1879. Εκείνη την περίοδο, ο William Crookes εφάρμοσε υψηλή τάση σε ιονίζον αέριο, γνωστό ως ακτινοβόλο αέριο. Κάποια χρόνια αργότερα, ο Irvin Langmuir αφιέρωσε το έργο του σε αυτήν την τεχνική, με αποτέλεσμα να επινοηθεί ο όρος πλάσμα (Sunil, *et al.*, 2022). Το πλάσμα, χαρακτηρίζεται ως η τέταρτη κατάσταση ύλης στο σύμπαν, πέραν της στερεής, της υγρής και της αέριας. Παράγεται με έγχυση μεγάλης ποσότητας ενέργειας προκειμένου να επιτευχθεί ο ιονισμός του αερίου, δηλαδή η αποσύνθεση των μορίων του αερίου ή η αφαίρεση ηλεκτρονίων από αυτό. Στην πραγματικότητα, το πλάσμα είναι ένα σύστημα υψηλής ενέργειας το οποίο περιέχει διάφορα ενεργά είδη όπως ιόντα, άτομα, μόρια, ηλεκτρόνια και ελεύθερες ρίζες. Αυτά, συμμετέχουν σε ένα πλήθος χημικών αντιδράσεων αλλά και στην παραγωγή υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας. Η φύση και η συγκέντρωση των χημικών ειδών στο πλάσμα επηρεάζονται από παράγοντες όπως η ισχύς, η πίεση, η συχνότητα λειτουργίας καθώς και από τη σύνθεση του αερίου (Sharma & Singh, 2022).

Το πλάσμα μπορεί να ταξινομηθεί σε κατηγορίες. Με βάση τη θερμοκρασία, διακρίνεται σε πλάσμα υψηλής (10.000K / 9726°C) και πλάσμα χαμηλής θερμοκρασίας (300-1000K / 26-726°C) (Πίνακας 5). Στο θερμό πλάσμα, η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων (T_e) είναι ίση με τη θερμοκρασία των ουδετέρων ειδών (T_i) (πλάσμα ισορροπίας). Αποτελεί ένα σχεδόν πλήρως ιονισμένο αέριο, το οποίο

απαιτεί εξαιρετικά υψηλή ισχύ εργασίας για την παραγωγή του. Συνήθως, βρίσκεται εφαρμογή στον αεροναυτικό τομέα ή σαν συγκολλητικό υλικό στη βιομηχανία μετάλλων. Αντίθετα, το μη θερμό πλάσμα, αποτελεί ένα εν μέρει ιονισμένο αέριο, υποδεικνύοντας ότι ο αριθμός των φορτισμένων ειδών είναι πολύ μικρότερος από τον αριθμό των ουδετέρων. Ως αποτέλεσμα, τα διαφορετικά σωματίδια έχουν διαφορετική θερμοκρασία μεταξύ τους (πλάσμα μη ισοροπίας). Ειδικότερα, η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων εξακολουθεί να είναι στην περιοχή πολλών χιλιάδων βαθμών Κελσίου, ωστόσο η θερμοκρασία των ουδετέρων ειδών και ιόντων μπορεί να είναι κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έτσι, το μη θερμό πλάσμα, είναι γνωστό επίσης και ως, ψυχρό πλάσμα. Με τη συνολική θερμοκρασία του αερίου να παραμένει χαμηλή, το ψυχρό πλάσμα χρησιμοποιείται σε ποικιλία εφαρμογών, σε τομείς όπως η βιομηχανία τροφίμων, στους τομείς της ιατρικής και ηλεκτρονικών ειδών, ενώ ταυτόχρονα ικανοποιεί την απαίτηση τροποποιήσεων πολυμερών στους τομείς της κλωστοϋφαντουργίας (Mayookha, *et al.*, 2023).

Πίνακας 5 Κατηγοριοποίηση πλάσματος με βάση τη θερμοκρασία (Nehra, *et al.*, 2008)

Πλάσμα	Θερμοκρασίες σωματιδίων και πυκνότητα ηλεκτρονίων
Πλάσμα υψηλής θερμοκρασίας (High temperature plasma)	$T_i \approx T_e > 10^6 \text{ K}$ $n_e \geq 10^{20} \text{ m}^{-3}$
Θερμό πλάσμα χαμηλής θερμοκρασίας (Low -temperature thermal plasma)	$T_e \approx T_i \approx T < 2 \times 10^4 \text{ K}$ $n_e \geq 10^{20} \text{ m}^{-3}$
Ψυχρό πλάσμα χαμηλής θερμοκρασίας (Low-temperature non thermal cold plasma)	$T_i \approx T \approx 300 \text{ K}$ $T_e \leq 10^5 \text{ K}$ $n_e \approx 10^{10} \text{ m}^{-3}$

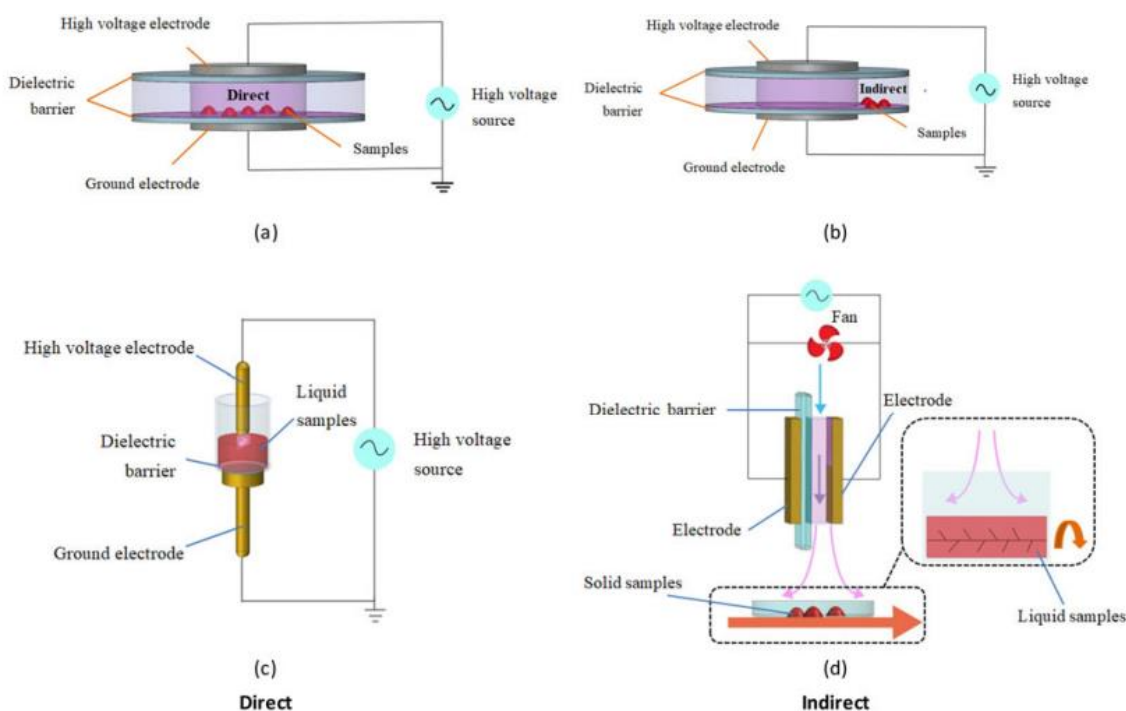
3.2. Παραγωγή ψυχρού πλάσματος

Για την παραγωγή ψυχρού πλάσματος, οι πηγές ηλεκτρικής ενέργειας είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιήσιμες. Η διάρκεια ζωής των σωματιδίων μέσα στο πλάσμα είναι αρκετά μικρή εξαιτίας της απώλειας ενέργειας λόγω συγκρούσεων των σωματιδίων. Επομένως, προκειμένου να εφαρμοστεί το πλάσμα, πρέπει να υπάρχει συνεχώς παροχή ενέργειας. Επιπλέον, η παραγωγή ψυχρού πλάσματος μπορεί να επιτευχθεί υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής ή και χαμηλότερης πίεσης. Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, η παραγωγή πλάσματος σε ατμοσφαιρική πίεση επιτρέπει τη συνεχή επεξεργασία, ένα σαφές πλεονέκτημα στους τομείς χρήσης του αερίου (Hertwig, *et al.*, 2018).

Ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής, το ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης, μπορεί να ταξινομηθεί σε πλάσμα εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος (Dielectric Barrier Discharge), εκκένωσης ραδιοσυχνότητας (Radio Frequency Discharge), εκκένωσης μικροκυμάτων (Microwave Discharge) και δέσμες πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης (Atmospheric Pressure Plasma Jets) (Fridman, *et al.*, 2005). Διαφορετικές πηγές πλάσματος παράγουν πλάσμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες με διαφορετικές πυκνότητες σωματιδίων, επομένως το πλάσμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πλήθος εφαρμογών.

3.2.1. Πλάσμα εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος (Dielectric Barrier Discharge)

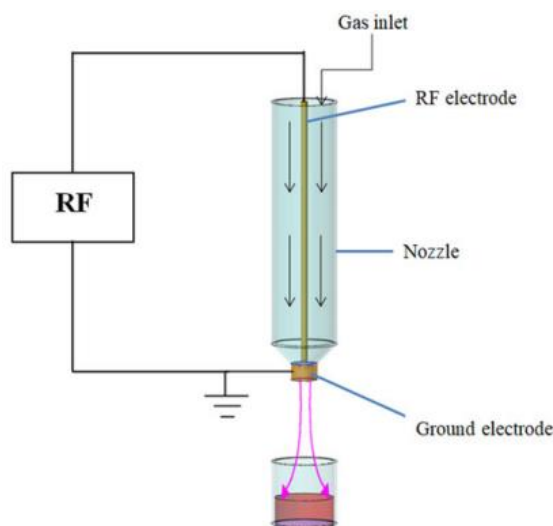
Η εκκένωση διηλεκτρικού φράγματος (DBD) είναι μια μορφή εκκένωσης συνεχούς ρεύματος. Συχνά περιλαμβάνει τουλάχιστον ένα διηλεκτρικό φράγμα επικαλυμμένο ή τοποθετημένο στην περιοχή εκκένωσης, το οποίο μπορεί να επεξεργαστεί τα δείγματα άμεσα ή έμμεσα (Σχήμα 8). Επίσης, στη διαδρομή του ρεύματος, είναι τοποθετημένα διηλεκτρικά στρώματα προκειμένου να αποφεύγονται υψηλής έντασης ρεύματα ή τόξα, και κατ' επέκταση υψηλές θερμοκρασίες. Δεδομένου ότι το DBD μπορεί να λειτουργεί σε ένα ευρύ φάσμα τάσεων και συχνοτήτων χρησιμοποιώντας διάφορους τύπους πηγών αερίου, παράγει πιο ομοιογενώς καταναμημένο πλάσμα, το οποίο χαρακτηρίζεται από μεγάλο αριθμό μικροεκφορτίσεων μικρής διάρκειας. Για τη δημιουργία ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης, απαιτείται ένα εξαιρετικά υψηλό ηλεκτρικό πεδίο προκειμένου να ξεκινήσει μια διάσπαση στο διάκενο εκφόρτισης της συσκευής. Οι εκκενώσεις DBD γενικά επιτυγχάνονται σε υψηλές τάσεις (1-100 kV) και συχνότητες μεταξύ 0,05 και 500 kHz, ώστε να αναφλεγεί το αέριο αποφεύγοντας τον σχηματισμό σπινθήρων. Σε μια τέτοια περίπτωση, το μέγεθος του δείγματος που μπορεί να υποστεί επεξεργασία είναι περιορισμένο. Το DBD αποτελεί ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα είδη πλάσματος.



Σχήμα 8: Σχηματικό διάγραμμα (a) direct και (b) indirect εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος σε στερεά δείγματα και (c) direct και (d) indirect σε υγρά δείγματα. Το βέλος στο (d) αντιπροσωπεύει τη φορά κίνησης των δειγμάτων (Ya-Qi, et al., 2020).

3.2.2. Πλάσμα ραδιοσυχνότητας (Radio Frequency discharge)

Το πλάσμα ραδιοσυχνότητας (RF) παράγεται σε υψηλή συχνότητα και υψηλή τάση χρησιμοποιώντας μια γεννήτρια που παρέχει την ενέργεια για τον ιονισμό του αερίου. Το παραγόμενο πλάσμα RF, το οποίο έχει εμφάνιση πίδακα, μπορεί να εφαρμοστεί απευθείας στην επιφάνεια του δείγματος (Σχήμα 9). Η ένταση του πλάσματος μπορεί να ρυθμιστεί από την ισχύ της γεννήτριας, την απόσταση και τον ρυθμό ροής αερίου. Σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες πλάσματος, το πλάσμα RF είναι ευέλικτο στη χρήση καθώς απαιτεί μικρότερο χρόνο επεξεργασίας χωρίς θάλαμο κενού. Σε αντίθεση με το πλάσμα DBD και τον περιορισμό χώρου που συνοδεύει αυτήν την τεχνική, με το πλάσμα RF υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής πλάσματος σε ανοιχτό χώρο. Ωστόσο, η επιφάνεια του δείγματος που μπορεί να υποστεί επεξεργασία με RF πλάσμα είναι μικρή. Με βάση τους τύπους πλάσματος, οι πίδακες πλάσματος περιλαμβάνουν πλάσμα αέρα, πλάσμα αζώτου (N_2) και πλάσμα ευγενών αερίων (π.χ. αργού Ar).



Σχήμα 9: Σχηματικό διάγραμμα πλάσματος RF (Ya-Qi, et al., 2020)

3.2.3. Πλάσμα μικροκυμάτων (Microwave plasma)

Από την άλλη πλευρά, σε αντίθεση με τις γεννήτριες πλάσματος που αναφέρθηκαν παραπάνω, η γεννήτρια μικροκυμάτων παράγει πλάσμα χωρίς τη χρήση ηλεκτροδίων. Πιο συγκεκριμένα, το αέριο λειτουργίας εγχέεται σε ένα ακροφύσιο το οποίο βρίσκεται στο σημείο με τη μέγιστη ένταση ηλεκτρικού πεδίου. Η συχνότητα των μικροκυμάτων είναι σε επίπεδο GHz. Επιπρόσθετα, η υψηλή εισροή ενέργειας έχει ως αποτέλεσμα παραγωγή πλάσματος εξαιρετικά υψηλής θερμοκρασίας. Επιπλέον, το αέριο που χρησιμοποιείται για την παραγωγή πλάσματος, απαιτείται να ρέει μέσω ενός συστήματος ψύξης και να συλλέγεται σε θάλαμο συγκέντρωσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, γεγονός το οποίο εξασφαλίζει τη μη θερμική αντίδραση με δείγματα τροφίμων στον θάλαμο αντίδρασης (Ya-Qi, et al., 2020).

3.2.4. Πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης (Atmospheric Pressure Plasma Jets).

Το πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο πλάσμα τύπου εκκένωσης αποτελούμενο από δύο ηλεκτρόδια, τα οποία δεν φέρουν διηλεκτρικό κάλυμμα. Τα τελευταία χρόνια, η τεχνολογία αυτή λαμβάνει συνεχώς αυξανόμενη δημοτικότητα σε διάφορες εφαρμογές επεξεργασίας πλάσματος, εξαιτίας της ικανότητάς που παρέχει για παραγωγή πλάσματος που δεν είναι χωρικά δεσμευμένο ή περιορισμένο από ηλεκτρόδια. Τα ιονισμένα αέρια πλάσματος περνούν μέσα από ένα ακροφύσιο και στη συνέχεια κατευθύνονται στο υπόστρωμα. Το διάκενο του ηλεκτροδίου είναι περίπου μερικά χιλιοστά, ενώ η απόσταση μεταξύ του ακροφυσίου και του υποστρώματος κυμαίνεται στην περιοχή των εκατοστών. Αυτές οι μη θερμικές πηγές πλάσματος λειτουργούν συνήθως σε τάσεις 100 -1000 V (Tolouie, *et al.*, 2017).

3.3. Τεχνολογία ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, με βάση την πίεση εργασίας, το ψυχρό πλάσμα μπορεί να ταξινομηθεί σε ψυχρό πλάσμα χαμηλής πίεσης (LP) και ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης (AP). Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά κάθε κατηγορίας. Το ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης, χρησιμοποιείται συνήθως με αέρια εργασίας τα οποία περιέχουν υδρογόνο. Τα σχηματιζόμενα ιόντα υδρογόνου χρησιμεύουν ως αναγωγικοί παράγοντες (Di, *et al.*, 2018).

Πίνακας 6 Χαρακτηριστικά λειτουργίας πλάσματος χαμηλής (LP) και ατμοσφαιρικής πίεσης (AP) (Di, et al., 2018)

Είδος πλάσματος	Ψυχρό πλάσμα χαμηλής πίεσης	Ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης
Είδος εκκένωσης	Εκκένωση συνεχούς τάσης (DC). Εκκένωση ραδιοσυχνοτήτων	Εκκένωση διηλεκτρικού φράγματος (DBD). Πίδακας ψυχρού πλάσματος
Φέρων αέριο	Συνήθως αργό (Ar) Κάποιες φορές O ₂ ή H ₂	Συνήθως αέριο που περιέχει H (H ₂ , CH ₄ , NH ₃) Κάποιες φορές αργό (Ar)
Αναγωγικός παράγοντας	Συνήθως ηλεκτρόνια. Κάποιες φορές ενεργά είδη που περιέχουν υδρογόνο	Ενεργά είδη υδρογόνου από αέρια που περιέχουν υδρογόνο ή ενεργά είδη υδρογόνου που περιέχονται στο δείγμα

Στο πλάσμα χαμηλής πίεσης, κύριες πηγές για τη μεταφορά ενέργειας στο αέριο αποτελούν τα ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά παράγονται είτε κατά το μερικό ιοντισμό των μορίων και ατόμων στο πλάσμα, ή προέρχονται από δευτερεύουσες εκπομπές ηλεκτρονίων στις αλληλεπιδράσεις τοιχωμάτων (Friedrich, 2012). Λόγω του νόμου διατήρησης της ενέργειας, τα ηλεκτρόνια δεν είναι σε θέση να μεταφέρουν

αποτελεσματικά την κινητική τους ενέργεια σε βαριά σωματίδια με ελαστικές συγκρούσεις. Ως αποτέλεσμα, η ενέργεια είτε παραμένει στο υποσύστημα των ηλεκτρονίων, τα οποία θερμαίνονται σε κινητικές ενέργειες πολλών ηλεκτρονιοβολτ (eV), είτε μπορεί να μεταφερθεί μέσω ανελαστικών συγκρούσεων, οι οποίες με τη σειρά τους μπορούν να αποτελέσουν σημαντική πηγή για αντιδράσεις διέγερσης και αποδιέγερσης στο πλάσμα. Επιπλέον, τα βαριά σωματίδια στο πλάσμα μπορούν να μεταφέρουν την κινητική τους ενέργεια σε ένα άλλο βαρύ σωματίδιο και να έχουν ως αποτέλεσμα τον ιοντισμό, τη διέγερση ή τον κατακερματισμό των μορίων. Ταυτόχρονα, οι διεργασίες διέγερσης και αποδιέγερσης παράγουν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, η οποία επίσης συμβάλλει σε αυτές τις αντιδράσεις. Συνοψίζοντας, λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα μια ποικιλία διαφορετικών αντιδράσεων όπως: μόριο-ίόν, διεγερμένο είδος-μόριο, διεγερμένο είδος-ίόν, μόριο-ελεύθερη ρίζα, ρίζα- ρίζα, διεγερμένο είδος-ελεύθερη ρίζα. Οι ρυθμοί αυτών των διεργασιών μπορεί να ποικίλλουν σημαντικά και εξαρτώνται από τη φύση του χρησιμοποιούμενου αερίου και από παραμέτρους του πλάσματος, όπως η θερμοκρασία και οι πυκνότητες ηλεκτρονίων. Όλοι οι παραπάνω παράγοντες μπορεί να αλλάξουν τους ρυθμούς των αντιδράσεων, καθώς κάθε τύπος αλληλεπίδρασης ανταποκρίνεται στις μεταβαλλόμενες συνθήκες του πλάσματος με διαφορετικό τρόπο (Carneiro de Oliveira, *et al.*, 2021).

Το ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης (Cold Atmospheric Pressure Plasma, CAPP) έχει αποδειχθεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία καθώς αποτελεί ένα σύνθετο μείγμα δραστικών φυσικών και χημικών συστατικών, όπως φωτόνια (ηλεκτρόνια) υπεριώδους ακτινοβολίας UV, ελεύθερες ρίζες, φορτισμένα σωματίδια και άλλα δραστικά είδη αζώτου, οξυγόνου και υδρογόνου (RNS, ROS & RHS). Τέτοια είδη αποτελούν τα οξειδία του αζώτου (NO^\cdot και NO_x), το υπεροξυνιτρώδες άλας (ONO_2^-), το ατομικό οξυγόνο (O), το μοριακό οξυγόνο (O_2), το ανιόν υπεροξειδίου (O_2^-), το όζον (O_3), ρίζες υδρογόνου (H^\cdot), ρίζες υδροξυλίου (OH^\cdot) και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Οι παραπάνω δραστικοί παράγοντες, μπορούν να δράσουν είτε μεμονωμένα είτε συνεργιστικά, ενώ ταυτόχρονα είναι υπεύθυνοι για την αντιμικροβιακή δράση του CAPP. Το σύστημα παραγωγής πλάσματος καθώς και οι παράμετροι λειτουργίας (υγρασία, ρέον αέριο και ισχύς λειτουργίας), επιδρούν στην σύσταση του πλάσματος άρα και στην αντιμικροβιακή αποτελεσματικότητα που παρέχει (Ziuzina, *et al.*, 2017).

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την αντιμικροβιακή δράση του CAP είναι ο τρόπος με τον οποίο το πλάσμα θα εφαρμοστεί σε μια επιφάνεια. Οι δυνατοί τρόποι είναι άμεση, ημίμεση ή έμμεση εφαρμογή (Πίνακας 7). Η απευθείας εφαρμογή πλάσματος σε μια επιφάνεια έχει ως αποτέλεσμα την αλληλεπίδραση πιθανών δημιουργούμενων φωτονίων UV, φορτισμένων σωματιδίων και ριζών με μικροοργανισμούς πάνω σε αυτή την επιφάνεια.

Πίνακας 7 Επισκόπηση διαφορετικών τύπων εφαρμογών ψυχρού πλάσματος (Schluter, et al., 2013)

Τύπος	Περιγραφή	Παραδείγματα
Άμεσος	Άμεση επαφή πλάσματος με υπόστρωμα	Πίδακας πλάσματος
	Αλληλεπίδραση μέσω ακτινοβολίας (υπέυρυθρη (UV), φορτισμένα μόρια, ελεύθερες ρίζες, αντιδρώντα σωματίδια	Εκκένωση διηλεκτρικού φράγματος (DBD)
Ημι-άμεσος	Απόσταση ανάμεσα σε πλάσμα και υπόστρωμα πολύ μεγαλύτερη από τη διαδρομή ελευθέρων σωματιδίων	Εκκένωση διηλεκτρικού φράγματος (DBD) σε απόσταση
	Καμία αλληλεπίδραση με φορτισμένα σωματίδια	Επεξεργασίες με πλάσμα υπεροξειδίου του υδρογόνου
	Αντιμικροβιακή επίδραση εξαιτίας ακτινοβολίας, μεγάλου χρόνου ζωής ελεύθερες ρίζες και ανασταλτικές ουσίες	
Έμμεσος	Ακτινοβολήση με UV, VUV	Λάμπες UV
	Καμία αντίδραση με σωματίδια πλάσματος	Γεννήτρια Όζοντος
	Χρήση πλάσματος για επεξεργασία υγρών ή αερίων	Ενεργοποιημένο με πλάσμα νερό (PPW) και ενεργοποιημένος με πλάσμα αέρας (PPA)

Οι μηχανισμοί που ευθύνονται για τη μικροβιακή αδρανοποίηση που προκύπτει ύστερα από επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα, δεν έχουν διευκρινιστεί λεπτομερώς. Οι μηχανισμοί αδρανοποίησης ποικίλλουν μεταξύ των μικροοργανισμών. Για παράδειγμα, τα βακτηριακά σπόρια είναι πιο ανθεκτικά από τα βακτήρια. Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, οι μικροοργανισμοί εκτίθενται συνεχώς σε διαφορετικά δραστικά συστατικά του παραγόμενου πλάσματος. Ως εκ τούτου, τα διεγερμένα μόρια και οι ρίζες μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση του μικροβιακού κυττάρου. Επιπλέον, το ψυχρό πλάσμα χρησιμοποιείται και για την καταστροφή των βακτηριακών σπορίων, προκαλώντας βλάβη στην εσωτερική τους μεμβράνη και στις βασικές τους πρωτεΐνες (Hertwig, et al., 2017).

Διαφορετικά αντιδρώντα είδη που περιέχονται στο πλάσμα, όπως τα RNS και ROS, μπορούν επίσης να αλληλεπιδράσουν με διάφορα κυτταρικά μακρομόρια, όπως οι πρωτεΐνες, τα λιπίδια της μεμβράνης και το DNA. Η οξειδωτική βλάβη του DNA που προκαλείται από τα ROS μπορεί να οδηγήσει σε μικροβιακή αδρανοποίηση. Η οξειδωτική βλάβη των λιπιδίων της μεμβράνης επηρεάζει την ικανότητά τους να

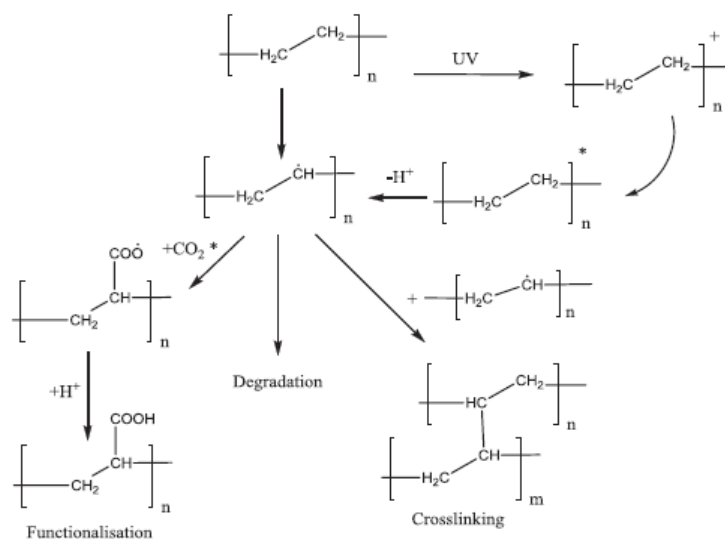
ρυθμίζουν τη μεταφορά μάζας μέσα και έξω από το κύτταρο. Αξίζει να αναφερθεί επιπλέον ότι, τα δημιουργούμενα δραστικά είδη μπορούν να διαχέονται στο μικροβιακό κύτταρο, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του ενδοκυτταρικού pH, άρα και σε καταστροφή του βακτηριακού κυττάρου (Hertwig, *et al.*, 2018).

Το ψυχρό πλάσμα επιδρά επίσης στη δομή των πρωτεϊνών. Όλες οι πρωτεΐνες αποτελούνται από μια γραμμική αλληλουχία φυσικών αμινοξέων. Η διάταξη και η ποσότητα των αμινοξέων καθορίζουν το σχήμα και τη λειτουργία της πρωτεΐνης. Στα μη θερμικά πλάσματα, η τροποποίηση των πρωτεϊνών οφείλεται κυρίως σε αντιδράσεις με αντιδρώντα είδη οξυγόνου (ROS) σε συνδυασμό με τη συνεργιστική δράση των ενεργών ειδών αζώτου (RNS). Προηγούμενες μελέτες δείχνουν ότι τα ROS μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές αλλαγές στη δομή της πρωτεΐνης, οδηγώντας στη διάσπαση των πρωτεϊνών σε πεπτίδια. Η πορεία της διαδικασίας οξείδωσης καθορίζεται από τη διαθεσιμότητα O_2 και O_2^- (ρίζα ανιόντος υπεροξειδίου) ή την πρωτονιωμένη μορφή του HO_2 (Tolouie, *et al.*, 2017).

3.4. Επιφανειακή τροποποίηση πολυμερών με ψυχρό πλάσμα

3.4.1. Πολυαιθυλένιο (PE)

Το πολυαιθυλένιο αποτελεί ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο πολυμερές στον τομέα συσκευασίας τροφίμων εξαιτίας των ποικίλων μορφών και ιδιοτήτων που παρέχει. Η ενεργοποίηση του πολυαιθυλενίου με ψυχρό πλάσμα με στόχο τη μεταβολή των επιφανειακών ιδιοτήτων έχει αρχικά μελετηθεί σε εργαστηριακή κλίμακα σε πρόσφατες ερευνητικές εργασίες οι οποίες αναδεικνύουν την εφαρμοσιμότητα του ψυχρού πλάσματος με CO_2 , H_2O και CO_2/H_2O , προτείνοντας ως πιθανό μηχανισμό δράσης του ψυχρού πλάσματος στην επιφάνεια του πολυαιθυλενίου αυτό που περιγράφεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 10). Στον Πίνακα 8 που ακολουθεί, παρουσιάζονται ευρήματα από μελέτες που διεξήχθησαν σχετικά με την τροποποίηση PE με ψυχρό πλάσμα.



Σχήμα 10 Μηχανισμός δράσης ψυχρού πλάσματος CO_2 για την επιφανειακή τροποποίηση του πολυαιθυλενίου (Medard, *et al.*, 2002)

Πίνακας 8 Επεξεργασία PE με ψυχρό πλάσμα (Pankaj, et al., 2014)

Πολυμερές Υλικό Συσκευασίας	Πηγή Πλάσματος	Συνθήκες Επεξεργασίας	Ευρήματα
LDPE φιλμ	Πλάσμα Ραδιοσυχνότητας (RF discharge) (13,56 MHz, 100 W)	Πλάσμα Ar (15-90s, 25-100W, 15ml/min)	Γωνία επαφής (↓) Κρυσταλλικότητα (↓) Σκληρότητα (↑)
LDPE φιλμ	Πλάσμα Ραδιοσυχνότητας (RF discharge) (13,56 MHz, 100 W)	Πλάσμα O ₂ (15-90s, 25-100W, 15ml/min)	Γωνία επαφής (↓) Κρυσταλλικότητα (↓) Σκληρότητα (↑)
HDPE φιλμ	Πλάσμα Ραδιοσυχνότητας (RF discharge) (13,56 MHz)	Ar:O ₂ =9:1 (150W, 30sccm, 0,01 torr)	Γωνία Επαφής (↓)
HDPE φιλμ	Πλάσμα Ραδιοσυχνότητας (RF discharge) (13,56 MHz)	Ar:O ₂ =9:1 (150W, 30sccm, 0,01 torr)	Γωνία Επαφής (↓)
LDPE φιλμ	Πλάσμα Ραδιοσυχνότητας (RF discharge) (13,56 MHz)	Πλάσμα O ₂ (150W, 0,02 torr)	Γωνία Επαφής (↓)
LDPE φιλμ	Πλάσμα Ραδιοσυχνότητας (RF discharge) (13,56 MHz)	Πλάσμα N ₂ (150W, 0,02 torr)	Γωνία Επαφής (↓)
LDPE φιλμ	Πλάσμα Ραδιοσυχνότητας (RF discharge) (8W, 50 m Torr)	Ar (2sccm) Ar:O ₂ (1:1 sccm) Ar:H ₂ O (1:1 sccm)	Γωνία Επαφής (↓)
PE φιλμ	Πλάσμα μικροκυμάτων (Microwave Plasma) (2860 MHz)	Πλάσμα αέρα (140 mA, 0,04 mbar, 15-60 s)	Γωνία Επαφής (↓)
LDPE φιλμ	Πλάσμα Ραδιοσυχνότητας (RF discharge) (2kV, 0,1mA, 13,56 MHz)	O ₂ , N ₂ , αέρας (60s, 26 Pa)	Ενέργεια Επιφάνειας (↑)

3.4.2. Τερεφθαλικό Πολυαιθυλένιο (PET)

Το PET έχει πολλές επιθυμητές ιδιότητες, όπως η ακαμψία, η καλή αντοχή, η διαφάνεια, η χημική αντοχή, η θερμική σταθερότητα, η ιδιότητα φραγμού αερίων και η εύκολη μορφοποίηση, που το καθιστούν προτιμητέο υλικό συσκευασίας για ένα ευρύ φάσμα τροφίμων (Pankaj, et al., 2014). Πολλές μελέτες έχουν γίνει αναφορικά με την τροποποίηση της επιφάνειας PET από πλάσμα οξυγόνου, διοξειδίου του άνθρακα,

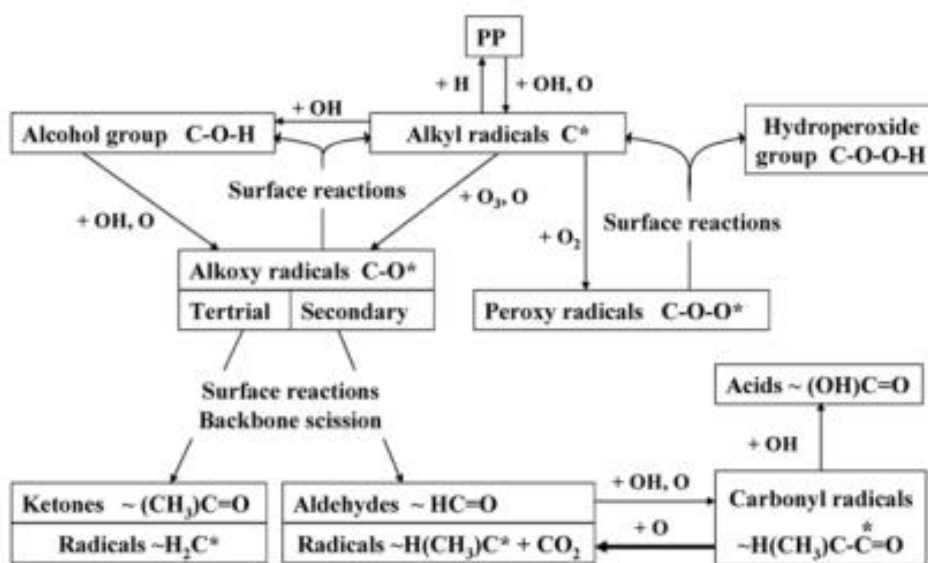
αζώτου και ηλίου. Τα ευρήματα αυτών των μελετών παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9 Επεξεργασία PET με πλάσμα (Pankaj, et al., 2014)

Πολυμερές Υλικό Συσκευασίας	Πηγή Πλάσματος	Συνθήκες Επεξεργασίας	Ευρήματα
PET φιλμ	Πλάσμα μικροκυμάτων (Microwave Plasma) (200W)	Πλάσμα CO ₂ (4 και 15 min, 1,33mbar)	Ενέργεια Επιφάνειας (↑) Σκληρότητα (↑)
PET φιλμ	Πλάσμα μικροκυμάτων (Microwave Plasma) (200W)	Πλάσμα O ₂ (4 και 15 min, 1,33mbar)	Ενέργεια Επιφάνειας (↑) Σκληρότητα (↑)
PET φιλμ	Πλάσμα εκκένωσης διηλεκτρικού φραγμού (DBD plasma) (3-20kV, 40- 80kHz)	Πλάσμα αέρα (9,6, 14, 21,9W/cm ²)	Γωνία επαφής (↓) Αναλογία O/C (↑)
PET φιλμ	Πλάσμα Ραδιοσυχνοτήτων (RF plasma) (300W, 15kV, 30kHz)	Πλάσμα αέρα (43,4, 73,4, 105,4J/cm ²)	Σκληρότητα (↑)
PET φιλμ	Πλάσμα μικροκυμάτων (Microwave Plasma) (2860 MHz)	Πλάσμα αέρα (140mA, 0,04mbar, 15-135s)	Γωνία επαφής (↓)

3.4.3. Πολυπροπυλένιο (PP)

Το PP αποτελεί επίσης ένα πολυμερές που χρησιμοποιείται ευρέως στη συσκευασία τροφίμων. Το χαμηλό κόστος, η χημικά αδρανής φύση του, η χαμηλή πυκνότητα, η καλή θερμική στεγανότητα και το υψηλό σημείο τήξης του, το έχουν κάνει μια προφανή επιλογή ως υλικό συσκευασίας διαφόρων τροφίμων. Στο Σχήμα 11 περιγράφεται ο τρόπος επίδρασης πλάσματος αέρα στο PP, ενώ στον Πίνακα 10 συνοψίζονται τα ευρήματα πρόσφατων μελετών σχετικά με την επεξεργασία πολυπροπυλενίου με ψυχρό πλάσμα.



Σχήμα 11 Μηχανισμός δράσης πλάσματος αέρα για την τροποποίηση πολυπροπυλενίου (Akishev, et al., 2008)

Πίνακας 10 Επεξεργασία PP με πλάσμα (Pankaj, et al., 2014)

Πολυμερές Υλικό Συσκευασίας	Πηγή Πλάσματος	Συνθήκες Επεξεργασίας	Ευρήματα
PP φιλμ	Πλάσμα ραδιοσυχνότητας (RF plasma) (13.56 MHz, 150W)	Πλάσμα CH ₄ -O ₂ (80:20) (100cm ³ /min, 31-32 Pa)	Γωνία επαφής (↓), Αύξηση βάρους, Περιεχόμενο σε O ₂ (↑) Περιεχόμενο σε N ₂ (~) Σκληρότητα (↑)
Ισοτακτικό PP φιλμ	Πλάσμα Μικροκυμάτων (Microwave plasma) (433 MHz, 0-250W)	Πλάσμα CO ₂ (60 W, 20 sccm, 0.75 mbar)	Σκληρότητα (↑) Ενέργεια επιφάνειας (↑)
PP φιλμ	Πλάσμα ραδιοσυχνότητας (RF plasma) (13.56 MHz, 155W)	Πλάσμα Ar (20sccm, 23,33Pa, 8min)	Γωνία επαφής (↓) Σκληρότητα (↑)
BOPP φιλμ	Air corona	Πλάσμα αέρα (1kHz)	Γωνία επαφής (↓) Σκληρότητα (↑)
BOPP φιλμ	Πλάσμα ραδιοσυχνότητας (RF plasma) (13.56 MHz, 10-50W)	Πλάσμα Ar (15ml/min, 0,35bar, 0-300s)	Γωνία επαφής (↓) Σκληρότητα (↑)
PP φιλμ	Air corona	Πλάσμα αέρα (30kHz/ 1,7J/cm ²)	Γωνία επαφής (↓) Εκτοπωσιμότητα (↑)
PP φιλμ	Πίδακας πλάσματος συνεχούς τάσης (DC discharge) (35W)	Πλάσμα N ₂ (15m/s, 3-5W/cm ²)	Γωνία επαφής (↓)

3.4.4. Πολυστυρένιο (PS)

Η εφαρμοσιμότητα επίσης του ψυχρού πλάσματος για τη μεταβολή των επιφανειακών χαρακτηριστικών του πολυστυρενίου έχει πρόσφατα αναφερθεί, αναφορικά με την υδροφοβικότητα του υλικού και πιθανές μηχανικές φθορές. Συγκεκριμένα, οι Vesel και Primc (2020), μελέτησαν την επίδραση ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης (APPJ) σε δείγματα πολυστυρενίου. Τα αποτελέσματα στα οποία κατέληξαν, δείχνουν ότι το APPJ οδηγεί σε αύξηση της υδροφιλικότητας της επιφάνειας του πολυστυρενίου. Ο χρόνος επεξεργασίας που απαιτείται για την μεταβολή των επιφανειακών χαρακτηριστικών του υλικού, είναι συνάρτηση της απόστασης. Στην περίπτωση που τα δείγματα απείχαν 5mm από το ακροφύσιο, η αύξηση της διαβρεξιμότητας του πολυστυρενίου σημειώθηκε ήδη μετά από 0,5 δευτερόλεπτα επεξεργασίας με APPJ. Αντίθετα, αυξάνοντας την απόσταση από το ακροφύσιο, η διαβρεξιμότητα μεταβαλλόταν πολύ πιο αργά. Σε απόσταση 30 mm, η οποία αντιστοιχούσε στην άκρη του πίδακα πλάσματος, ο κορεσμός της διαβρεξιμότητας παρατηρήθηκε για περίπου εκατονταπλάσιους χρόνους επεξεργασίας. Η παρατήρηση αυτή, έρχεται σε συμφωνία με την έκλυση των αντιδρώντων ειδών οξυγόνου κατά μήκος του άξονα της εκκένωσης, η συγκέντρωση των οποίων φαίνεται να μειώνεται κατακόρυφα, σχεδόν ακριβώς μετά την απελευθέρωσή τους από το ακροφύσιο της συσκευής παραγωγής πλάσματος. (Vesel & Primc, 2020). Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Bartis *et al.*, (2015), οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση των δραστικών ειδών που παράγονται από το APPJ, στην επιφάνεια φιλμ πολυστυρενίου. Οι μελετητές κατέληξαν ότι η μεταβολή στις ιδιότητες της επιφάνειας του πολυμερούς, η αύξηση της υδροφιλικότητας και της σκληρότητας, οφείλονται σε δραστικά είδη NO_x τα οποία παράγονται κατά την επεξεργασία από το APPJ (Bartis, *et al.*, 2015).

3.5. Φαινόμενο γήρανσης

Ένα φαινόμενο το οποίο παρατηρείται στα υλικά τα οποία έχουν υποστεί επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα, είναι ότι οι ιδιότητες των επεξεργασμένων επιφανειών τους δεν παραμένουν σταθερές για παρατεταμένες περιόδους. Το αποτέλεσμα που επιτυγχάνεται με την επεξεργασία, σταδιακά εξασθενεί εξαιτίας της μείωσης της ενθαλπίας της ελεύθερης επιφάνειας, η οποία προκαλεί δυναμικές διεργασίες σε όλο το εύρος της (Adler, *et al.*, 1999). Η απώλεια των ευεργετικών ιδιοτήτων των πολυμερών με την πάροδο του χρόνου που προέρχονται από την επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα, ονομάζεται γήρανση. Για παράδειγμα, σε πολυμερικές μεμβράνες που έχουν υποστεί επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα, κατά το στάδιο της αποθήκευσης παρατηρείται απώλεια της υδροφιλικότητας. Τέτοια φαινόμενα αποδίδονται κυρίως στην εξάχνωση οργανικών μορίων χαμηλού μοριακού βάρους, στον επαναπροσανατολισμό ή την επαναφορά των πολυμερικών αλυσίδων, σε φαινόμενα διάχυσης καθώς και στη μετανάστευση προσθέτων προς την επιφάνεια (Garcia, *et al.*, 2008). Το φαινόμενο της γήρανσης παρατηρείται έντονα στις περιπτώσεις χαμηλής ισχύς εισόδου του πλάσματος ή σε σύντομους χρόνους επεξεργασίας. Αντίθετα, στις περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται ενδιάμεσες έως υψηλές τάσεις πλάσματος, παρατηρείται μια

περαιτέρω μείωση της γωνίας επαφής και έπειτα της επεξεργασίας (Upadhyay, *et al.*, 2004). Το φαινόμενο της γήρανσης εξαρτάται επίσης και από την επιλογή αερίων λειτουργίας. Για παράδειγμα, η χρήση ενός οργανικού αερίου, όπως το μεθάνιο (CH₄), με ένα εξαιρετικά δραστικό αέριο όπως το οξυγόνο (O₂), μπορεί να μειώσει σημαντικά τη διαδικασία γήρανσης στη γωνία επαφής (Garcia *et al.*, 2008). Η συμπεριφορά γήρανσης των επεξεργασμένων με πλάσμα πολυμερών εξαρτάται από διαφορετικές παραμέτρους, όπως η υγρασία, το μέσο γήρανσης, η θερμοκρασία, η κρυσταλλικότητα κ.λπ. (Pankaj, *et al.*, 2014).

3.6. Άλλες εφαρμογές ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης

Μέσω της μεγάλης ποικιλίας των συνθηκών λειτουργίας τους, οι πηγές πλάσματος προσφέρουν τεράστια ελευθερία στη δημιουργία ακτινοβολίας και στη δημιουργία διαφορετικών χημικών συνθέσεων. Ως αποτέλεσμα, το πεδίο των τεχνολογικών και βιομηχανικών εφαρμογών πλάσματος επεκτείνεται συνεχώς. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να εστιάσει στην εφαρμογή του ψυχρού πλάσματος στη βιομηχανία τροφίμων, ωστόσο συνοπτική αναφορά θα γίνει και σε άλλα πεδία εφαρμογής της τεχνολογίας.

Το ψυχρό πλάσμα που λειτουργεί σε θερμοκρασία παρόμοια με αυτή του περιβάλλοντος, παρουσιάζει μοναδικά πλεονεκτήματα, ειδικά σε εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων. Μπορεί να εφαρμοστεί για την αδρανοποίηση μικροοργανισμών σε επιφάνειες τροφίμων, συμπεριλαμβανομένων των *Aspergillus brasiliensis*, *Salmonella Typhimurium*, *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, ζυμομυκήτων, ενδοσπορίων του *Bacillus subtilis* και *Bacillus atropheus*, καθώς και σπορίων του *Aspergillus flavus* και του *Aspergillus Parasiticuson* (Mayookha, *et al.*, 2023). Μπορεί επίσης να χρησιμεύσει ως μια αποτελεσματική και περιβαλλοντικά συμφέρουσα προσέγγιση αποστείρωσης συσκευασιών τροφίμων και επιφανειών που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα. Στοιχεία μελέτης αποδεικνύουν ότι, η επεξεργασία μεμβρανών από αντιμικροβιακές ουσίες, όπως η χιτοζάνη, η τριχλωροσάνη και ο άργυρος, με ψυχρό πλάσμα, επέφερε ενισχυμένη αντιμικροβιακή δράση (Pankaj, *et al.*, 2014). Επιπρόσθετα, η επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην καταπολέμηση της ανάπτυξης βιοφίλμ σε υλικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα (Hage, *et al.*, 2022).

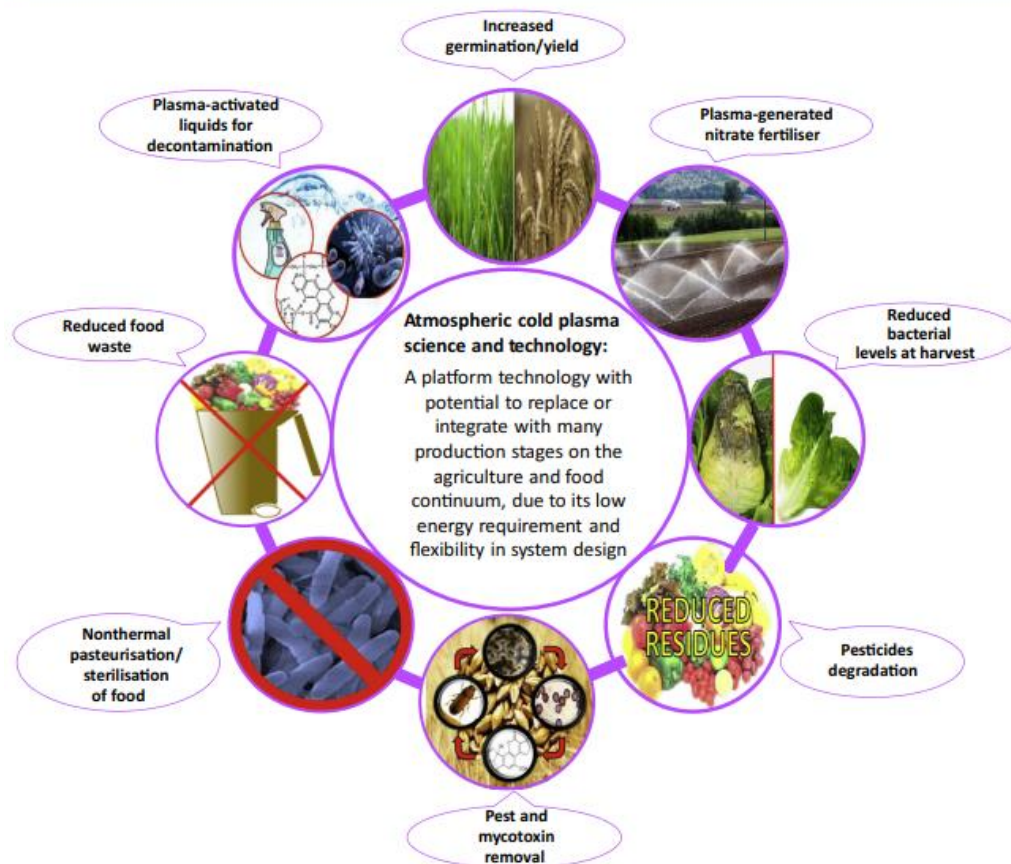
Τα τελευταία χρόνια, η εφαρμογή ψυχρού πλάσματος σε νωπά προϊόντα αποτελεί μία διαδεδομένη τεχνική. Η αποστείρωση φρέσκων φρούτων και λαχανικών είναι μια απαραίτητη διαδικασία, η οποία ωστόσο συνήθως θυσιάζει τις αισθητηριακές και θρεπτικές ιδιότητες των προϊόντων προς όφελος της ασφάλειας. Γενικά, οι παραδοσιακές μέθοδοι θερμικής και χημικής επεξεργασίας είναι πιθανό να οδηγήσουν στην ποιοτική υποβάθμιση του τροφίμου. Επομένως, η μη θερμική επεξεργασία αποτελεί μια τάση για τα φρέσκα προϊόντα. Αρκετές μελέτες έχουν τεκμηριώσει την αποτελεσματικότητα του ψυχρού πλάσματος στην αδρανοποίηση ενζύμων σε φρέσκα φρούτα και λαχανικά (πατάτα, μήλα, πεπόνι) και χυμούς φρούτων (χυμός πορτοκαλιού,

μήλου, καρότου). Για παράδειγμα, αποτελέσματα μελέτης ανέφεραν μείωση 74% στη δραστηριότητα της μεθυλεστεράσης της πηκτίνης (PME) στον χυμό πορτοκαλιού όταν ο αέρας χρησιμοποιήθηκε ως πηγή παραγωγής πλάσματος (Xu, *et al.*, 2017). Έτσι, όντας μια τεχνική ταχείας, μέτριας έντασης, αλλά αποτελεσματικής μη θερμικής αποστείρωσης σχεδόν σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος, το ψυχρό πλάσμα τείνει να καθιερωθεί ως προτιμητέα επεξεργασία για την επιφανειακή απολύμανση νωπών προϊόντων, χωρίς να αλλοιώνει τα θρεπτικά ή οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά (Kaanya, *et al.*, 2021).

Εκτός από τη χρήση του σε νωπά προϊόντα, το ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης, αποτελεί επίσης μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την απολύμανση ξηρών προϊόντων τροφίμων (Hertwig, *et al.*, 2018). Ταυτόχρονα, τα τελευταία χρόνια, διερευνάται η εφαρμογή μη θερμικού πλάσματος για την εξαγωγή διαφόρων βιομορίων προστιθέμενης αξίας. Συγκεκριμένα, αποτελέσματα μελέτης έδειξαν ότι η επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα σε ίνες ρυζιού και πίτουρο καλαμποκιού, βελτίωσε την εκχύλιση ολιγοσακχαριτών με αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες (Mehta, *et al.*, 2022).

Από τα παραπάνω γίνεται εύκολα αντιληπτό, ότι το πλάσμα μπορεί να επιδράσει σημαντικά στις ιδιότητες του τροφίμου. Δύναται να χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση της ποιότητας και της ασφάλειας των τροφίμων με την αποτελεσματική εξουδετέρωση των αγροχημικών, των τοξινών και των αλλεργιογόνων. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη των Yerez και Keener, οι οποίοι διαπίστωσαν ότι το ατμοσφαιρικό πλάσμα υψηλής τάσης με υδρογόνο ως αέριο εργασίας, θα μπορούσε να αποτελέσει μια εναλλακτική λύση για την υδρογόνωση φυτικών ελαίων χωρίς την παραγωγή trans-λιπαρών οξέων (Yerez & Keener, 2016). Στο ίδιο πλαίσιο, σε μελέτη που αφορούσε προϊόντα κρέατος, ερευνητές εφάρμοσαν ψυχρό πλάσμα για τη δημιουργία νιτρώδους άλατος σε διάλυμα πυροφωσφορικού νατρίου, το οποίο χρησιμοποίησαν για την ωρίμανση ζαμπόν. Το ζαμπόν, εμφάνισε χαμηλότερο επίπεδο υπολειμμάτων νιτρώδων και καλύτερες οργανοληπτικές ιδιότητες σε σύγκριση με το ζαμπόν που είχε ωριμάσει με τον παραδοσιακό τρόπο με νιτρώδες νάτριο (Lee, *et al.*, 2017). Σε άλλη μελέτη, αναφέρεται ότι το προϊόν απομονωμένης πρωτεΐνης φυσικιού και η σκόνη ζεΐνης βελτιώθηκαν μετά από επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα (Ji, *et al.*, 2018). Τα παραπάνω αποτελέσματα, αποδεικνύουν ότι το ψυχρό πλάσμα είναι μια πιθανή τεχνολογία για την ενίσχυση των φυσικοχημικών και λειτουργικών ιδιοτήτων των πρωτεϊνών όπως η διαλυτότητα, η ικανότητα αφρισμού και η ικανότητα γαλακτωματοποίησης.

Εκτός από την εφαρμογή σε τρόφιμα, η τεχνολογία ψυχρού πλάσματος αποτελεί και μια αναδυόμενη, πράσινη διαδικασία που προσφέρει ποικίλες πιθανές χρήσεις για την ίδια τη συσκευασία τροφίμων. Αρχικά, η τεχνολογία αυτή αναπτύχθηκε για την αύξηση της επιφανειακής ενέργειας των πολυμερών, ενισχύοντας την πρόσφυση και την ικανότητα εκτύπωσης. Ωστόσο, με την πάροδο του χρόνου, αναδείχθηκε σε ένα ισχυρό εργαλείο για την επιφανειακή εξυγίανση τόσο των τροφίμων όσο και των υλικών συσκευασίας. Οι σύγχρονες έρευνες έχουν προσανατολιστεί στην απολύμανση του τροφίμου εντός της συσκευασίας, με σκοπό την αποφυγή εφαρμογής θερμικής επεξεργασίας μετά το στάδιο της συσκευασίας.



Σχήμα 12 Εφαρμογές ψυχρού πλάσματος στα τρόφιμα και στη γεωργία (Ziuzina, et al., 2017)

Εξαιτίας της πολυμορφίας και της ευελιξίας των δραστικών παραγόντων στο πλάσμα, η τεχνολογία αυτή βρίσκει εφαρμογές και σε πλήθος άλλων τομέων πέραν της βιομηχανίας τροφίμων. Αρχικά, το πλάσμα χρησιμοποιείται σε διάφορες βιοϊατρικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της επισκευής ιστών, οδοντικών εμφυτευμάτων και της θεραπείας του καρκίνου (Zhu, et al., 2020). Το πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης χρησιμοποιείται επίσης για τη επεξεργασία βιοϋλικών, ενώ η χρήση του έχει επεκταθεί και σε εφαρμογές αφαίρεσης όγκων και επούλωσης και αποστείρωσης τραυμάτων. Αποτελεί μια μη επεμβατική και ανώδυνη τεχνική, η οποία προστατεύει το τραύμα, καταστρέφοντας το βιοφίλμ που σχηματίζεται πάνω σε αυτό, τερματίζοντας έτσι την μόλυνση. Επιπροσθέτως, έχει χρησιμοποιηθεί στον καυτηριασμό, την αποστείρωση καλλυντικών και εργαλείων ανθεκτικών στη θερμότητα (Sunil, et al., 2022). Τέλος, το ψυχρό πλάσμα κοντά στη θερμοκρασία δωματίου, έχει πρόσφατα υιοθετηθεί ευρέως για την αποσύνθεση, αναγέννηση και τροποποίηση των καταλυτών (Di, et al., 2018).

4. Ιδιότητες υλικών

4.1. Μηχανικές ιδιότητες

Η δομή του πολυμερούς, ο τρόπος δηλαδή με τον οποίο το πολυμερές είναι διαμορφωμένο στο χώρο, επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό τις μηχανικές του ιδιότητες. Επιπρόσθετα, πρέπει κανείς να λάβει υπόψιν ότι, πολλά υλικά συσκευασίας βρίσκουν εμπορικές εφαρμογές σε συνθήκες θερμοκρασίας διαφορετικές από τη θερμοκρασία δωματίου, επομένως είναι αναγκαίο να αξιολογηθεί η μηχανική απόδοση αυτών των υλικών και κάτω από αυτές τις συνθήκες. Έτσι, τα πολυμερή υλικά συσκευασίας υποβάλλονται σε συγκεκριμένες δοκιμασίες προκειμένου να προσδιορισθούν η αντοχή σε εφελκυσμό (MPa), το ποσοστό επιμήκυνσης μέχρι το σημείο παραμόρφωσης (elongation at yield (%)), το ποσοστό επιμήκυνσης μέχρι τη θραύση (elongation at break (%)) και ο συντελεστής ελαστικότητας (elastic modulus ή Young's modulus (GPa)). Οι χαρακτηριστικές αυτές τιμές είναι σημαντικές, τόσο για την κατάλληλη επιλογή υλικού αναλόγως τη χρήση, όσο και για τη σύγκριση των μηχανικών ιδιοτήτων των μη βιοαποικοδομήσιμων υλικών του εμπορίου με τα βιοπολυμερή (ASTM D882-02, Πρότυπη μέθοδος δοκιμής για τις ιδιότητες εφελκυσμού λεπτών πλαστικών φύλλων). Παρομοίως, για την μέτρηση της αντίστασης στην διάτρηση, χρησιμοποιείται μια μέθοδος για τον προσδιορισμό της ενέργειας που προκαλεί την αστοχία του πλαστικού υπό συγκεκριμένες συνθήκες κρούσης, η οποία διεξάγεται σύμφωνα με το ASTM D1709, Πρότυπες Μέθοδοι Δοκιμών για Αντίσταση Πλαστικής μεμβράνης σε Κρούση με τη Μέθοδο Ελεύθερης Πτώσης Βελών. Αντίστοιχα, η δοκιμή συμπίεσης/θλίψης διεξάγεται, σύμφωνα με το ASTM D642, πρότυπη μέθοδος δοκιμής για τον προσδιορισμό της συμπιεστικής αντίστασης εμπορευματοκιβωτίων, εξαρτημάτων και φορτίων μονάδας. Φυσικά η αντοχή σε θλίψη είναι συνάρτηση του είδους του υλικού και του σχεδιασμού του (σχήμα και μέγεθος) (Siracusa, *et al.*, 2008).

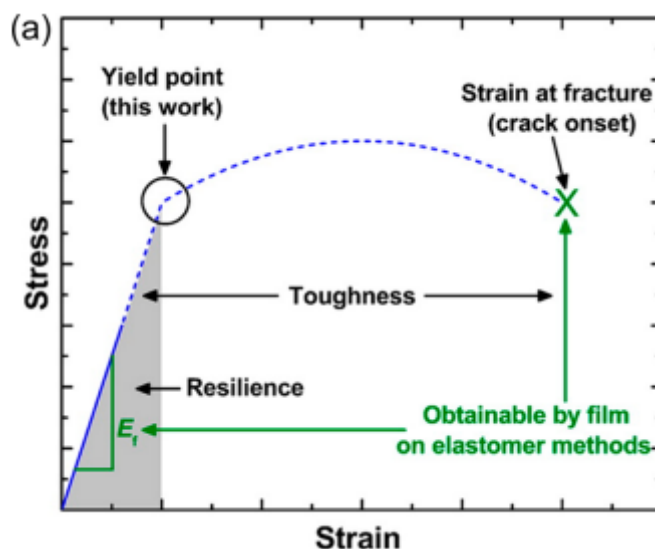
Οι ιδιότητες των πιο ευρέως απαντώμενων πλαστικών στη βιομηχανία παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 11).

Πίνακας 11 Μηχανικές ιδιότητες συχνά απαντώμενων πλαστικών (Sawalha, et al., 2022)

Πολυμερές	Χρον/γία πρώτης χρήσης	Μέτρο ελαστικότητας (Young's modulus) (GPa)	Μέτρο διάτμησης (Shear modulus) (GPa)	Μέτρο ελαστικότητας όγκου (Bulk modulus) (GPa)	Λόγος Poisson (Poisson's ratio)	Όριο διαρροής (Yield strength) (MPa)	Αντοχή σε εφελκυσμό (Tensile strength) (MPa)	Μέγιστη θ (°C)
Πολυστυρένιο (PS)	1937	1,2-2,6	0,5-0,9	2,9-3,1	0,38-0,403	28,7-56,2	35,9-56,5	76,9-103
Τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET)	1941	2,76-4,14	0,994-1,49	4,95-4,2	0,381-0,396	56,5-62,3	48,3-72,4	66,9-86,9
Πολυουρεθάνη (PUR)	1941	1,31-2,07	0,465-0,735	2,9-3,1	0,4-0,416	40-53,8	31-62	64,9-80
Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	1940	2,14-4,14	0,766-1,49	4,7-4,9	0,383-0,407	35,4-52,1	40,7-65,1	60-70
Πολυαιθυλένιο (PE)	1936	0,621-0,896	0,218-0,314	2,15-2,25	0,418-0,434	17,9-29	20,7-44,8	90-110
Πολυπροπυλένιο (PP)	1957	0,896-1,55	0,316-0,548	2,5-2,6	0,405-0,427	20,7-37,2	27,6-41,4	100-115

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι βασικές μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών υλικών περιλαμβάνουν ελαστικές και πλαστικές παραμορφώσεις, όριο θραύσης (Crack Onset Strain), όριο διαρροής, μέτρο ελαστικότητας, αντοχή, σκληρότητα και ενέργεια θραύσης. Η τυπική καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης των πολυμερών υλικών φαίνεται στο Σχήμα 13. Καθώς αυξάνεται η εφαρμοζόμενη τάση, ενδέχεται να λάβουν χώρα ελαστικές και πλαστικές παραμορφώσεις πριν από τη θραύση του υλικού (η τάση στο σημείο θραύσης αναφέρεται στο COS). Η ελαστική παραμόρφωση αποτελεί μια αναστρέψιμη κατάσταση, το υλικό δηλαδή ανακτά πλήρως τις αρχικές του διαστάσεις καθώς παύουν να επενεργούν πάνω του οι δυνάμεις που προκάλεσαν την παραμόρφωσή του. Όταν όμως η εξασκούμενη τάση υπερβεί μια κρίσιμη τιμή, το όριο ελαστικότητας του υλικού, όχι όμως το όριο θραύσης του, εμφανίζεται η μη αναστρέψιμη πλαστική παραμόρφωση. Σε αυτή την περίπτωση η καταπόνηση αυξάνεται με το χρόνο άσκησης τάσης και το υλικό δεν μπορεί να επιστρέψει στο αρχικό του σχήμα. Από την καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης, μπορούν επίσης να προσδιοριστούν και άλλες μηχανικές παράμετροι, συμπεριλαμβανομένου του συντελεστή ελαστικότητας (που περιγράφει την ακαμψία των πολυμερών υλικών και καθορίζεται από τον λόγο τάσης-παραμόρφωσης στη γραμμική ελαστική περιοχή), την ελαστικότητα (αναφέρεται στη μέγιστη ελαστική ενέργεια, η οποία χαρακτηρίζεται από την περιοχή κάτω από το ελαστικό καθεστώς), και τη σκληρότητα (αναφέρεται στην απορροφούμενη ενέργεια πριν σπάσουν τα πολυμερή υλικά, η οποία μετράται από ολόκληρη την περιοχή κάτω από την καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης). Η ενέργεια θραύσης, αναφέρεται στο έργο που απαιτείται προκειμένου να σπάσουν οι διαμοριακές

αλληλεπιδράσεις (δηλαδή, χημικοί δεσμοί, αλληλεπιδράσεις Van der Waals και δεσμοί πολυμερικών αλυσίδων).

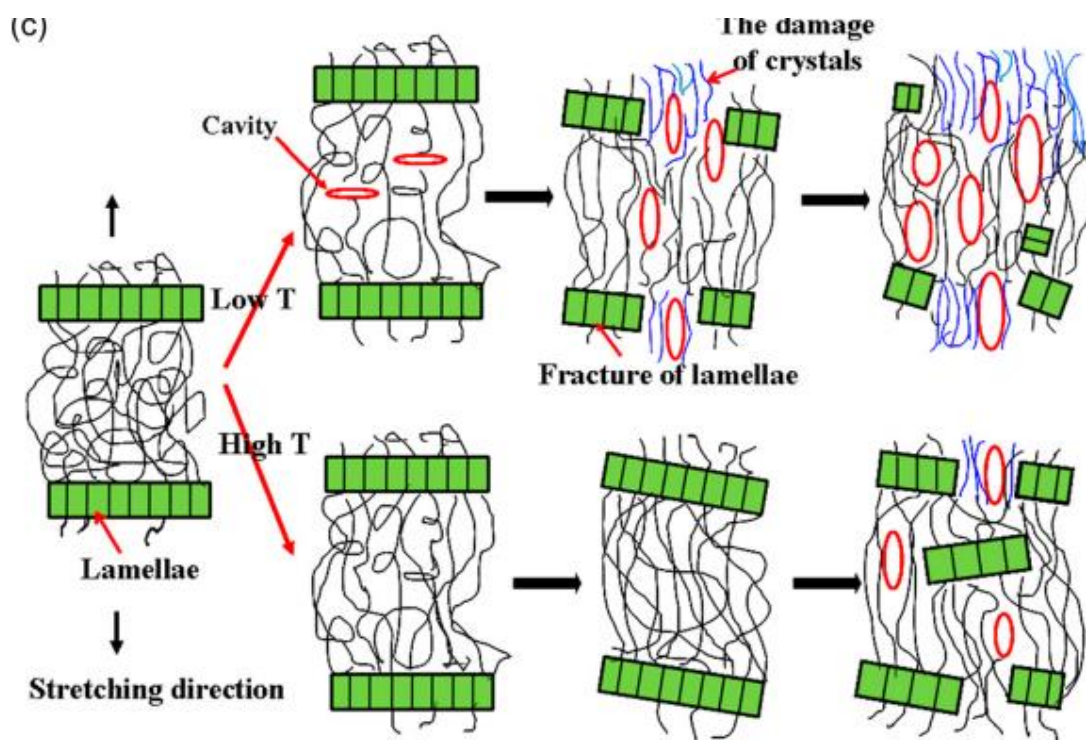


Σχήμα 13 Τυπική καμπύλη παραμόρφωσης πολυμερών υλικών (Ding, et al., 2021)

Συνεχίζοντας τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών υπό διαφορετικές συνθήκες, στο Σχήμα 14 παρουσιάζεται η διαδικασία μικροδομικής εξέλιξης ημικρυσταλλικών πολυμερών κάτω από διαφορετικές καταπονήσεις σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, η κίνηση της αλυσίδας των υαλωδών πολυμερών σε άμορφες περιοχές περιορίζεται, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται μικρές κοιλότητες ή μικροκενά ακόμη και σε πολύ μικρές τιμές τάσης. Αύξηση της καταπόνησης προκαλεί σταδιακό διαχωρισμό των κρυσταλλικών ελασμάτων σε μικρά κομμάτια, γεγονός που οδηγεί στο σχηματισμό μεγάλων εκτεταμένων κοιλοτήτων. Έτσι, τα εύθραυστα πολυμερή υλικά θραύονται πλήρως σε χαμηλή τάση, προκαλώντας το σχηματισμό μεγάλων κενών. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενεργοποιείται η κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων σε άμορφες περιοχές, η οποία αυξάνει δραματικά τον ειδικό όγκο και κάνει την άμορφη περιοχή να γίνει εύκαμπτη και ελαστική. Αυτή είναι η υαλώδης μετάπτωση των πολυμερών και η σχετική θερμοκρασία είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Όταν εφαρμόζεται τάση, οι μαλακές άμορφες περιοχές παραμορφώνονται πριν από τις άκαμπτες κρυσταλλικές περιοχές. Έτσι, τα πολυμερή εμφανίζουν σημαντικά μειωμένο συντελεστή καθώς η θερμοκρασία υπερβαίνει την T_g (Zhang, et al., 2019).

Στην περίπτωση εφαρμογής μικρής τάσης, οι αλυσίδες του πολυμερούς στην άμορφη περιοχή επιμηκύνονται και ξετυλίγονται κατά μήκος της κατεύθυνσης επιμήκυνσης. Καθώς η τάση αυξάνεται και προσεγγίζει το όριο ελαστικότητας, η τάση μεταφέρεται στις κρυσταλλικές περιοχές. Οι κρυσταλλίτες (crystallites) ευθυγραμμίζονται προς την κατεύθυνση εφελκυσμού. Στην περίπτωση μεγάλων τάσεων, τα κρυσταλλικά ελάσματα αρχίζουν να διαχωρίζονται και τα διαχωρισμένα θραύσματα γλιστρούν το ένα από το άλλο, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μικρών κοιλοτήτων. Αυτή η πλαστική παραμόρφωση συμβάλλει στο λαιμό των πολυμερών υλικών. Η περαιτέρω αύξηση της τάσης οδηγεί σε τέντωμα τόσο των μικρών κρυσταλλικών θραυσμάτων όσο και των αλυσίδων σε άμορφες περιοχές προς την κατεύθυνση εφελκυσμού, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τη σκλήρυνση της παραμόρφωσης. Τέλος, τα πολυμερή υλικά

σχηματίζουν μικροσκοπικές ίνες και διασπώνται εντελώς υπό εξαιρετικά μεγάλη καταπόνηση. Όταν η θερμοκρασία υπερβαίνει τη θερμοκρασία τήξης (T_m) των κρυσταλλικών περιοχών, η μοριακή τάξη στις κρυσταλλικές περιοχές διαταράσσεται σε μεγάλο βαθμό και τα πολυμερή αποκτούν μια ιξώδη ροή, η οποία οδηγεί σε εξαιρετικά χαμηλό συντελεστή. Παράλληλα, οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών εξαρτώνται και από τον ρυθμό παραμόρφωσης. Σε σταθερή θερμοκρασία, τα πολυμερή είναι εύθραυστα σε υψηλό ρυθμό παραμόρφωσης ενώ γίνονται όλκιμα με χαμηλό ρυθμό παραμόρφωσης (Ding, *et al.*, 2021).



Σχήμα 14 Σχηματική περιγραφή διαδικασίας μικροδομικής εξέλιξης ημικρυσταλλικών πολυμερών υπό παραμόρφωση σε διαφορετικές θερμοκρασίες (Ding, *et al.*, 2021).

Σε ότι αφορά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ πλάσματος και πολυμερών υλικών, οι μηχανικές ιδιότητες φαίνεται να εξαρτώνται από το είδος της επεξεργασίας που εφαρμόζεται. Συγκεκριμένα, στον πολυμερισμό με πλάσμα, ένας παράγοντας ο οποίος επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών είναι η ισχύς εισόδου (input power). Η ισχύς εισόδου αναφέρεται στην εφαρμοζόμενη ηλεκτρική ισχύ (W) κατά την επεξεργασία με πλάσμα συνεχούς κύματος. Διαφοροποιείται από την ενεργό ισχύ (effective power) η οποία συναντάται στον παλμικό πολυμερισμό με πλάσμα. Οι δύο αυτές τεχνικές, οι οποίες βρίσκουν στην πλειονότητα των περιπτώσεων εφαρμογή σε φιλμ, είναι ευρέως γνωστό ότι προκαλούν διαφορετική διασύνδεση και χημική σύνθεση των υλικών στα οποία εφαρμόζονται (Friedrich, 2011). Επιπλέον, ο διαχωρισμός των δύο διεργασιών είναι σημαντικός προκειμένου να τονιστεί ότι η διαμόρφωση είτε της ισχύος εισόδου είτε της ενεργού ισχύος θα μπορούσε να έχει διαφορετικό αντίκτυπο στις τελικές μηχανικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, έχει αποδειχθεί ότι η εφαρμογή πολυμερισμού με πλάσμα συνεχούς κύματος στο βινυλτριαιθοξυσιλάνιο (50 W, 0,02 mbar) οδήγησε σε φιλμ με τιμή συντελεστή Young

μεταξύ αυτών που ελήφθησαν με παλμικό πλάσμα με ενεργό ισχύ 0,05 και 5 W, αλλά με μέγιστη ισχύ 50 W (Cech, *et al.*, 2005). Επίσης παρατηρήθηκε ότι, αύξηση της εφαρμοζόμενης ισχύος εισόδου, προκαλεί στην πλειονότητα των περιπτώσεων αύξηση στις τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων (π.χ. της σκληρότητας και του συντελεστή ελαστικότητας). Αυτό είναι αποτέλεσμα της θραύσης των μονομερών με την αύξηση της ισχύος εισόδου. Καθώς η ισχύς εισόδου αυξάνεται με την πυκνότητα ηλεκτρονίων, κατά συνέπεια η πυκνότητα της ροής ενέργειας (energy flux density) ενισχύεται. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η ισχύς εισόδου είναι μόνο μία από τις πολλές παραμέτρους που επηρεάζουν τις τελικές μηχανικές ιδιότητες (Toda, *et al.*, 2018).

Παρομοίως με την τάση που παρατηρείται με αύξηση της ισχύς εισόδου, το πιο συχνά αναφερόμενο αποτέλεσμα που συνοδεύει την αύξηση της ενεργού ισχύος, είναι η αύξηση του συντελεστή Young ή/και της σκληρότητας. Για παράδειγμα, οι Veuillet *et al.* (2017) παρατήρησαν μια αύξηση στο συντελεστή Young σε λεπτές μεμβράνες πλάσματος μεθακρυλικού 2-υδροξυμεθυλεστέρα (HEMA), όταν η ενεργός ισχύς αυξήθηκε. Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Cech *et al.* (2009), οι οποίοι στην μελέτη τους μετέβαλλαν την ενεργό ισχύ (effective power) (0,1–10 W, 1,3 Pa) για την παραγωγή διαφορετικών λεπτών μεμβρανών πλάσματος μονού και πολλαπλών στρωμάτων τετραβινυλοσιλανίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών μονού στρώματος αυξήθηκαν με την αύξηση της αποτελεσματικής ισχύος (Cech, *et al.*, 2009).

Μελέτες έχουν επίσης διεξαχθεί σχετικά με τους μηχανισμούς με τους οποίους το οξυγόνο επιδρά στις ιδιότητες των πολυμερών υλικών κατά την επεξεργασία τους με πλάσμα. Σε αυτά τα συστήματα, το οξυγόνο έχει ουσιαστικά τους ρόλους ενός «παράγοντα διασύνδεσης» και «παράγοντα λειτουργικότητας». Η δυαδικότητα αυτών των ρόλων έχει μεγάλο αντίκτυπο στο αποτέλεσμα των μηχανικών ιδιοτήτων οι οποίες εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το κλάσμα του οξυγόνου και από τις άλλες παραμέτρους εναπόθεσης. Για παράδειγμα, η χρήση υψηλότερης ισχύος εισόδου και υψηλότερης αναλογίας οξυγόνου, προσέδωσε σε μεμβράνες εξαμεθυλοδισιλοξανίου (hexamethyldisilazane) υψηλή τάση εφελκυσμού (Zajíčková, *et al.*, 2001).

Αντίστοιχα με το οξυγόνο, τα ευγενή αέρια που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις επεξεργασίες είναι σε θέση να προάγουν διαφορές στις τελικές μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών. Για παράδειγμα, αύξηση της ροής αργού οδήγησε στην αύξηση της σκληρότητας των μεμβρανών εξαμεθυλοδισιλαζανίου (hexamethyldisilazane) (Kodaira, *et al.*, 2016).

Ιδιαίτερης σημασίας παράγοντας ωστόσο, όπως συμβαίνει στις διεργασίες πολυμερών, κρίνεται η φύση του προδρόμου (ή μονομερούς). Το μονομερές από το οποίο προκύπτει το πολυμερές, αποτελεί έναν από τους πιο κρίσιμους παράγοντες που καθορίζουν τις τελικές μηχανικές ιδιότητες που παρατηρούνται στο υλικό (Carneiro de Oliveira, *et al.*, 2021).

4.2. Διαπερατότητα σε αέρια και υδρατμούς

Τα τελευταία χρόνια, τα πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους έχουν καθιερωθεί ευρέως στην αγορά ως υλικά συσκευασίας τροφίμων. Σε αντίθεση με τα μεταλλικά και κεραμικά υλικά, οι μεμβράνες από πολυμερή είναι γνωστές για την ημιπερατή φύση τους. Την ικανότητά τους δηλαδή, να επιτρέπουν σε μικρά μόρια αερίων και ατμών να μεταναστεύσουν μέσω της ατομικής/μοριακής τους δομής. Δεδομένου ότι η διείσδυση νερού ή οξυγόνου από τον περιβάλλοντα αέρα ή η απώλεια νερού ή διοξειδίου του άνθρακα από ένα συσκευασμένο προϊόν μπορεί να είναι επιζήμια για τη διάρκεια ζωής του προϊόντος, η διαπερατότητα ενός φιλμ πολυμερούς αποτελεί μια σημαντική ιδιότητα των πολυμερών που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν στον τομέα της συσκευασίας.

Η μεταφορά μοριακών αερίων και ατμών μέσω πολυμερικών δομών αποτελεί αντικείμενο επιστημονικής μελέτης εδώ και πολλά χρόνια. Η διαθεσιμότητα και η κινητικότητα του ελεύθερου όγκου εντός της γενικά άμορφης δομής των υψηλού μοριακού βάρους πολυμερών, έχει οδηγήσει στην ταξινόμησή τους ως ημιπερατά, επιτρέποντας τη διέλευση μικρών μοριακών ειδών όπως το οξυγόνο, το διοξείδιο του άνθρακα, το άζωτο, το νερό κ.λπ., ενώ περιορίζει τη ροή δομικά μεγαλύτερων οργανικών μορίων. Αυτό το φαινόμενο είναι όμως πιο αφηρημένο από την απλή συμπεριφορά πορώδους και συνήθως περιγράφεται από τον συντελεστή διαπερατότητας P ενός δεδομένου πολυμερούς για ένα συγκεκριμένο αέριο. Ποσοτικά, είναι το μέτρο ενός όγκου (μάζας) του είδους που διεισδύει, που διέρχεται από έναν μοναδιαίο κύβο πολυμερούς σε σταθερή θερμοκρασία υπό συνθήκες σταθερής κατάστασης, κατά τη διάρκεια μιας μονάδας χρόνου και υπό μια μονάδα κινητήριας δύναμης μερικής πίεσης (Tock, 1983). Οι σχέσεις που περιγράφουν την διαπερατότητα είναι οι εξής:

$$\text{Συντελεστής διαπερατότητας αερίων } P = (\text{cm}^3 \text{ STP}/24 \text{ hrs}) \frac{\text{mil}}{100 \text{ in}^2} \frac{1}{\text{atm}}$$

$$\text{Συντελεστής διαπερατότητας υδρατμών } WVTR = (\text{g}/24 \text{ hrs}) \frac{\text{mil}}{100 \text{ in}^2}$$

Πίνακας 12 Πίνακας Μετατροπών Μονάδων Διαπερατότητας (Tock, 1983)

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{1.0 \text{ (cm}^3\text{)(mil)}}{(24 \text{ hrs})(100 \text{ in}^2\text{)(atm)}} = 6.00 \times 10^{-13} \frac{\text{(cm}^3\text{)(cm)}}{\text{(sec)(cm}^2\text{)(cm Hg)}} \\
 &= 4.56 \times 10^{-11} \frac{\text{(cm}^3\text{)(cm)}}{\text{(sec)(cm}^2\text{)(atm)}} \\
 &= 3.94 \times 10^{-1} \frac{\text{(cm}^3\text{)(mm)}}{(24 \text{ hrs)(m}^2\text{)(atm)}} \\
 &= 3.89 \times 10^{-3} \frac{\text{(cm}^3\text{)(mm)}}{(24 \text{ hrs)(m}^2\text{)(kPa)}} \\
 &= 3.89 \times 10^{-12} \frac{\text{(m}^3\text{)(mm)}}{(24 \text{ hrs)(m}^2\text{)(kPa)}} \\
 &= 2.68 \times 10^{-17} \frac{\text{M(g)(cm)}}{\text{(sec)(cm}^2\text{)(cm Hg)}}
 \end{aligned}$$

Όπου M, μοριακό βάρος εισερχόμενου αερίου ή ατμού

$$\text{WVTR} = \frac{(1.0)(\text{g})(\text{mil})}{(24 \text{ hrs})(100 \text{ in}^2)} = 1.02 \times 10^{-6} \left(\frac{1}{\text{MP}} \right) \frac{\text{(cm}^3\text{)(cm)}}{\text{(sec)(cm}^2\text{)}}$$

Όπου M, μοριακό βάρος εισερχόμενου ατμού και P μερική πίεση στην επιφάνεια του φιλμ

Διαπερατότητα σε υδρατμούς για υδρατμούς θερμοκρασίας :

$$100 \text{ }^\circ\text{F} = 1.15 \times 10^{-8} \frac{\text{(cm}^3\text{)(cm)}}{\text{(sec)(cm}^2\text{)(cm Hg)}} = \frac{(1.0)(\text{g})(\text{mil})}{(24 \text{ hrs})(100 \text{ in}^2)}$$

Η διαπερατότητα υδρατμών (WVTR) ενός υλικού ορίζεται ως η ικανότητα των υδρατμών να διαρρέουν το υλικό όταν υποβάλλονται σε πίεση μεταξύ δύο αντίθετων επιφανειών. Αυτή η παράμετρος καθορίζεται από τις φυσικές ιδιότητες του υλικού, όπως η διάμετρος των πόρων, και έχει ισχυρή συσχέτιση με τη διαπερατότητα του αέρα. Με άλλα λόγια, η διαπερατότητα υδρατμών μπορεί επίσης να οριστεί ως η ικανότητα της υγρασίας να μεταφέρεται και να διεισδύει μέσω ενός υδρόφιλου φιλμ (Mohd-Nizam, *et al.*, 2021).

Οι μεμβράνες φραγμού απαιτούνται για μια σειρά εφαρμογών. Στον τομέα της συσκευασίας τροφίμων χρησιμοποιούνται για την πρόληψη των αποτελεσμάτων υποβάθμισης του προϊόντος εξαιτίας της έκθεσής του σε υδρατμούς και οξυγόνο. Προκειμένου να προσδιοριστεί η ικανότητα των πολυμερών και των εναποτιθέμενων μεμβρανών φραγμού να αναστέλλουν την διείσδυση του νερού, πρέπει να μετρηθεί ο ρυθμός διαπερατότητας σε υδρατμούς. Οι μετρήσεις διαπερατότητας σε υδρατμούς διαδραματίζουν ουσιαστικό ρόλο στη χρήση πολυμερών και μεμβρανών φραγμού για την επιβράδυνση της διείσδυσης του νερού, επομένως η κατανόηση τους είναι ζωτικής σημασίας για την επιλογή κατάλληλου υλικού αναλόγως της εκάστοτε εφαρμογής. Τα πολυμερή συνήθως έχουν ρυθμούς μετάδοσης υδρατμών (WVTR) στο εύρος των 0,1-100 (g*m⁻²)/ημέρα, τιμές οι οποίες επαρκούν για την χρήση τους στον τομέα της συσκευασίας τροφίμων (Jarvis, *et al.*, 2017).

4.3. Γωνία Επαφής

Στην πλειονότητα των περιπτώσεων, η επιφάνεια των πολυμερών είναι υδρόφιλη. Οι περισσότερες από τις εφαρμογές πολυμερών απαιτούν μια υδρόφιλη επιφάνεια για τη βελτίωση της αλληλεπίδρασης της επιφάνειάς τους, είτε με άλλα υλικά, είτε με το ίδιο το τρόφιμο. Η υδροφοβικότητα των πολυμερών έχει περιορίσει τη χρήση τους στη βιομηχανία καθώς η επιφάνειά τους δεν μπορεί να διαβραχεί σωστά. Ως εκ τούτου, απαιτείται πρόσθετη επεξεργασία στην επιφάνεια των πολυμερών για την ενίσχυση της διαβροχής των μελανιών και των επικαλύψεων, καθώς και για την ενίσχυση της πρόσφυσης μεταξύ αυτών των υλικών και της επιφάνειας του πολυμερούς. Μέχρι στιγμής, εκτενείς μελέτες έχουν διεξαχθεί σχετικά με την αύξηση των ιδιοτήτων χρησιμότητας των πολυμερών. Ποικιλία μεθόδων μπορούν χρησιμοποιηθούν για την τροποποίηση της επιφάνειάς τους, όπως επεξεργασία με πλάσμα (ακτινοβολία πλάσματος), υπερϊώδης ακτινοβολία, χημική εναπόθεση ατμών και χημική χάραξη.

Ιδιαίτερης σημασίας είναι το γεγονός ότι, αν και οι παραπάνω επεξεργασίες μπορούν να επιτύχουν την μεταβολή των επιφανειακών ιδιοτήτων ενός υλικού, απαραίτητο είναι να μελετηθεί το φαινόμενο επαναφοράς τους στην αρχική κατάσταση, ο χρόνος εκείνος δηλαδή που διαρκούν οι τροποποιημένες ιδιότητες του πολυμερούς μετά την επεξεργασία. Η τροποποίηση της υδροφιλικότητας της επιφάνειας των πολυμερών αποτελεί μια ευρέως απαντώμενη μέθοδο στη βιομηχανία, ωστόσο συχνά η επιφάνεια χάνει τις υδρόφιλες ιδιότητες που της παρέχονται με αυτόν τον τρόπο είτε αμέσως, είτε μετά την πάροδο κάποιου χρονικού διαστήματος μετά την επεξεργασία. Πλήθος μελετών έχουν διεξαχθεί προκειμένου να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη των Bakhshzadmahmoudi, Jamali και Ahmadi (2022), οι οποίοι μελέτησαν την μεταβολή της υδροφιλικότητας του πολυστυρενίου με τη χρήση ατμοσφαιρικής πίεσης πλάσματος αργού το οποίο παρήχθη με τη μέθοδο εκκένωσης διηλεκτρικού φραγμού. Η αξιολόγηση της επιφάνειας έγινε με μέτρηση της γωνίας επαφής του νερού των δειγμάτων πριν και μετά την τροποποίηση. Στην μελέτη τους χρησιμοποίησαν πίδακες πλάσματος εκκένωσης διηλεκτρικού φραγμού με διαφορετικές δυνάμεις και σύντομους χρόνους επεξεργασίας. Οι γωνίες επαφής των επεξεργασμένων με πλάσμα επιφανειών, υπολογίστηκαν για διαφορετικούς χρόνους και δυνάμεις. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την αύξηση της ισχύος, η γωνία επαφής μειώθηκε, η υδροφιλικότητα δηλαδή των δειγμάτων βελτιώθηκε. Επίσης, σημαντική μείωση της γωνίας επαφής παρατηρήθηκε μετά από χρόνο έκθεσης 20 δευτερολέπτων στα 200 W. Η τιμή της γωνίας επαφής έφτασε τις 28,5°, τιμή που αποτελεί την καλύτερη συνθήκη για τη διαβρεξιμότητα του πολυστυρενίου. Επιπλέον, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η συγκεκριμένη επεξεργασία ήταν επιτυχής στη διατήρηση μικρής γωνίας επαφής με το νερό, της τάξεως των 30–40°, ακόμη και 10 ημέρες έπειτα της επεξεργασίας. Παράλληλα, ανάλυση μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) που πραγματοποιήθηκε, έδειξε ότι η αύξηση της διαβρεξιμότητας και της υδροφιλικότητας μετά την επεξεργασία πλάσματος οδήγησε και σε ταυτόχρονη αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας του υλικού (Bakhshzadmahmoudi, *et al.*, 2022).

Η επεξεργασία με πλάσμα, λοιπόν, αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο για την μεταβολή των επιφανειακών ιδιοτήτων των πολυμερών. Οι κύριες διεργασίες που είναι υπεύθυνες για την επιφανειακή τροποποίηση των πολυμερών από το ατμοσφαιρικό πλάσμα είναι η ενσωμάτωση πολικών ομάδων, η επιφανειακή χάραξη (surface etching)

και η απομάκρυνση υδρογόνου (Lommatzsch, *et al.*, 2007). Δυνατή είναι επίσης η αντίδραση μεταξύ των ριζών που δημιουργούνται από το πλάσμα στην επιφάνεια του πολυμερούς. Οι χημικές αλλαγές καθώς και η τραχύτητα της επιφάνειας οδηγούν σε αλλαγή των χαρακτηριστικών διαβροχής του υλικού, η οποία μπορεί να ανιχνευθεί με μετρήσεις γωνίας επαφής με το νερό. Παράλληλα, πολλοί είναι εκείνοι οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τις ιδιότητες γήρανσης των δειγμάτων που έχουν υποστεί επεξεργασία με πλάσμα, συμπεριλαμβανομένων του τύπου του τροφοδοτικού, του είδους του χρησιμοποιούμενου αερίου και της πίεσης της διεργασίας στον θάλαμο. Διάφορες μέθοδοι έχουν προταθεί για τη βελτίωση των φαινομένων γήρανσης των επιφανειών όπως η επεξεργασία δύο σταδίων των πολυμερών με διαφορετικά αέρια. Με αυτές τις μεθόδους, είναι δυνατό να ξεπεραστούν τα αποτελέσματα γήρανσης των δειγμάτων που έχουν υποστεί επεξεργασία με πλάσμα, διευκολύνοντας ακόμη περισσότερο την χρήση τους στη βιομηχανία.

Η λειτουργικότητα της τεχνικής έγκειται στο ότι το πλάσμα αλληλεπιδρά τόσο φυσικά όσο και χημικά με την επιφάνεια. Ο σύντομος χρόνος επεξεργασίας που απαιτείται, καθιστά την τεχνική πιο αποτελεσματική από άλλες διαδικασίες επιφανειακής επεξεργασίας. Ανάλογα με τις ιδιότητες του χρησιμοποιούμενου πλάσματος, η επεξεργασία μπορεί να προκαλέσει πολυμερισμό ή διασύνδεση μορίων, γεγονός που οδηγεί στην μεταβολή των επιφανειακών ιδιοτήτων του πολυμερούς (Yoshishisa, 2013). Η επεξεργασία με πλάσμα χαμηλής πίεσης, απαιτεί ακριβό εξοπλισμό κενού και εξαρτήματα τα οποία αυξάνουν το κόστος της διεργασίας, άρα και του επεξεργασμένου πολυμερούς. Από την άλλη πλευρά, οι διατάξεις πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης, δεν απαιτούν πολύπλοκες και δαπανηρές εγκαταστάσεις κενού. Ως εκ τούτου, το πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης χρησιμοποιείται ευρέως ως πηγή πλάσματος για την επεξεργασία επιφανειών. Πιο συγκεκριμένα, η επεξεργασία πλάσματος - αργού αποτελεί μια από τις πιο διαδεδομένες, λειτουργικές και οικονομικές μεθόδους τροποποίησης της επιφάνειας των πολυμερών, εξαιτίας της αφθονίας του ευγενούς αερίου στην ατμόσφαιρα. Η συγκεκριμένη επεξεργασία δημιουργεί μη τοξικά ενεργά είδη πλάσματος ενώ ταυτόχρονα μεταβάλλει αποτελεσματικά την υδροφοβικότητα του υλικού και την προσρόφηση της επιφάνειας (Liu & Lu, 2014).

Σε αυτό το πλαίσιο, σε μελέτη που έγινε σχετικά με την μέτρηση της υδροφιλικότητας πολυμερούς PET, μετρήθηκε η γωνία επαφής με το νερό σε δείγμα PET, το οποίο προηγουμένως είχε υποβληθεί σε επεξεργασία με πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης (APPJ). Το μη επεξεργασμένο PET είχε γωνία επαφής 78°. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η διαβρεξιμότητα του πολυμερούς αυξήθηκε κυρίως στο κέντρο του δείγματος (περίπου 10 cm από την άκρη του δείγματος), όπου βρισκόταν η θέση της εκροής εκτόξευσης πλάσματος. Αποδείχθηκε ότι, σε απόσταση 3,5 cm μεταξύ του υποστρώματος και του ακροφυσίου, η τροποποίηση της επιφάνειας του πολυμερούς ήταν ασήμαντη καθώς τα ενεργά είδη ανασυνδυάστηκαν πριν φτάσουν στην επιφάνεια του δείγματος. Ωστόσο, σε απόσταση 3,0 cm, η γωνία επαφής στο κεντρικό τμήμα του δείγματος μειώθηκε σημαντικά. Καθώς ο πίδακας πλάσματος δεν ήρθε σε επαφή με το υπόστρωμα, πιθανή ερμηνεία της τροποποίησης, αποτελεί η ακτινοβολία VUV/UV που παράγεται από την εκκένωση αργού. Δεδομένου ότι τα φωτόνια UV διαδίδονται κατά προτίμηση κατά μήκος της στήλης του πλάσματος, προτιμούν να αλληλεπιδρούν μόνο με την επιφάνεια στόχο που βρίσκεται ακριβώς κάτω από τον πίδακα πλάσματος. Για

να δοκιμαστεί περαιτέρω η αποτελεσματικότητα του APPJ στην τροποποίηση της επιφάνειας του υλικού, διεξήχθησαν επίσης πειράματα με πολυαιθυλένιο PE και πολυπροπυλένιο PP. Ο πίδακας πλάσματος λειτουργούσε στις ίδιες συνθήκες – 10 kV, 37 kHz, ταχύτητα ροής αερίου 1,3 l/min και η απόσταση από το δείγμα ορίστηκε στα 2,0 cm. Εφαρμόστηκαν ίδιες συνθήκες με εκείνες της προκαταρκτικής μελέτης των δειγμάτων PET, ενώ ο χρόνος επεξεργασίας ορίστηκε στα 60 s.

Πίνακας 13 Γωνίες επαφής PE και PET έπειτα από επεξεργασία με πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης (APPJ) ή εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος (DBD) (Kostov, et al., 2014)

Πολυμερές	Επεξεργασία	Γωνία Επαφής (μοίρες)
PE	Καμία	93,7 ± 1,2
	DBD	49,0 ± 2,3
	APPJ	36,2 ± 2,5
PP	Καμία	102,3 ± 2,3
	DBD	63,1 ± 3,0
	APPJ	52,0 ± 2,6

Οι μελετητές κατέληξαν πως η διαβρεξιμότητα των πολυμερών PE, PP και PET βελτιώθηκε μετά από επεξεργασία με ατμοσφαιρικής πίεσης πλάσμα αργού. Εάν οι συνθήκες διεργασίας, όπως το είδος της επεξεργασίας, η απόσταση του πίδακα πλάσματος από το δείγμα και ο χρόνος έκθεσης στο πλάσμα έχουν επιλεγεί σωστά, το APPJ μπορεί να τροποποιήσει ομοιόμορφα μια επιλεγμένη περιοχή του δείγματος (Kostov, et al., 2014).

5. Σκοπός μελέτης

Η τεχνική τροποποίησης της επιφάνειας πολυμερών υλικών με τη χρήση ψυχρού πλάσματος χρησιμοποιείται εδώ και δεκαετίες στη βιομηχανία πολυμερών. Ωστόσο, η χρήση του ψυχρού πλάσματος για την ταυτόχρονη απολύμανση των τροφίμων εντός της συσκευασίας, εγείρει ανησυχία σχετικά με τις επιπτώσεις στις ιδιότητες του πολυμερούς. Παράλληλα, η πρόοδος της τεχνολογίας έχει οδηγήσει σε σημαντικές εξελίξεις στη συσκευασία τροφίμων, διευκολύνοντας πλέον τόσο τον παθητικό όσο και τον ενεργητικό της ρόλο στη συντήρηση των τροφίμων. Οι συνθήκες αυτές αποτέλεσαν αφορμή για την εν λόγω εργασία, η οποία μελετά την επίδραση του ψυχρού πλάσματος σε διάφορες πτυχές της συσκευασίας τροφίμων.

Σε ότι αφορά τα πρωτογενή υλικά συσκευασίας, μικρός αριθμός μελετών έχει διεξαχθεί σχετικά με τις επιδράσεις του ψυχρού πλάσματος στα παραδοσιακά πολυμερή και ιδιαίτερα στο πολυστυρένιο, το οποίο αποτελεί το αντικείμενο της συγκεκριμένης μελέτης. Η δυσκολία στην ανεύρεση βιβλιογραφικών πηγών που παρατηρήθηκε, αποτέλεσαν και την αφορμή για τη μελέτη των επιδράσεων του ψυχρού πλάσματος σε αυτό το υλικό. Ακολουθώντας αυτή την λογική, επιλέχθηκαν δύο μορφές πολυστυρενίου, φιλμ και διογκωμένη μορφή, για επεξεργασία με ψυχρό ατμοσφαιρικό

πλάσμα (CAP) σε διαφορετικούς χρόνους. Οι ιδιότητες που μετρήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των επεξεργασμένων υλικών, περιελάμβαναν την υδροφιλικότητα, που προσδιορίστηκε διαμέσου της γωνίας επαφής του νερού, τις μηχανικές ιδιότητες, και τη διαπερατότητα των φιλμ σε υδρατμούς, προκειμένου να καλυφθούν οι περισσότερες από τις πιο σημαντικές παραμέτρους που σχετίζονται με τις εφαρμογές του PS στη συσκευασία τροφίμων. Επιπροσθέτως, μελετήθηκε σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας-υγρασίας το φαινόμενο της γήρανσης στα συγκεκριμένα υλικά έπειτα από την επεξεργασία με CAP, για εκείνο τον χρόνο επεξεργασίας που επέδειξε τις εντονότερες μεταβολές ως προς την υδροφιλικότητα.

II. Πειραματικό μέρος

6. Υλικά και Μέθοδοι

6.1. Υλικά

Εμπορικά διαθέσιμα φιλμ πολυστυρενίου, πάχους 70 μm , διαστάσεων 100x200 mm προμηθεύτηκαν από την εταιρία Flexorack στην Ελλάδα. Τα φιλμ που λάβαμε από την εταιρεία, δεν είχαν κάποια επικάλυψη ούτε είχαν υποστεί κάποιου είδους επεξεργασία μετά την παραγωγή τους. Τα φιλμ ήταν θερμοκολλημένα ανά δύο, κατά μήκος των τριών πλευρών, αφήνοντας ένα ελεύθερο άκρο. Συνολικά η συσκευασία περιείχε 100 μονάδες προϊόντος, δηλαδή 200 φιλμ.

Διογκωμένο πολυστυρένιο σε μορφή πλακών πάχους 1 cm και διαστάσεων 100x50 cm προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Μόνωση και Συσκευασία, Λαγουδάκης, στην Ελλάδα. Η πυκνότητα του διογκωμένου πολυστυρενίου ήταν $\rho = 10 \text{ kg/m}^3$.

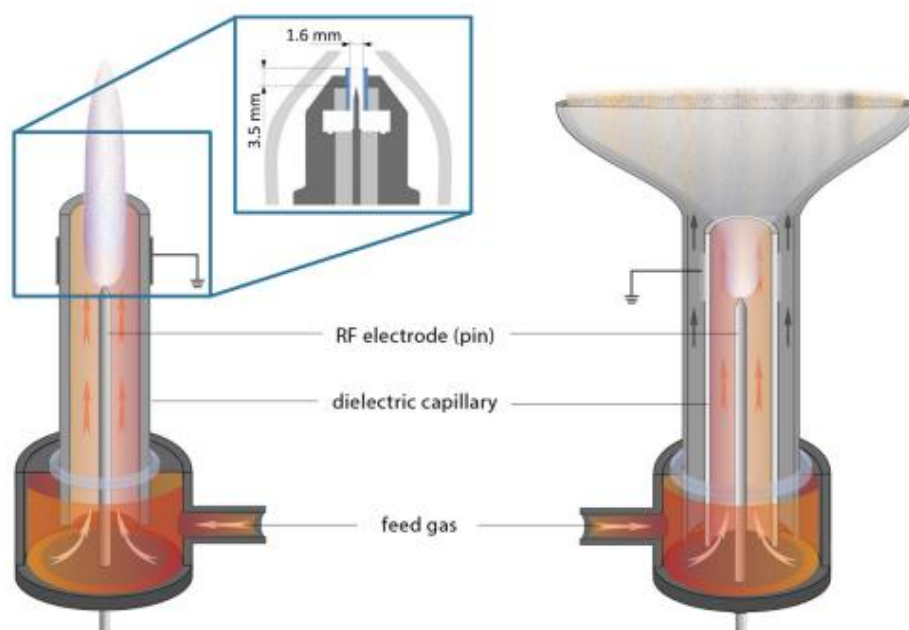
6.2. Επεξεργασία με ψυχρό ατμοσφαιρικό πλάσμα

Στο Σχήμα 15 φαίνεται η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή πλάσματος. Το kINPen® αναπτύχθηκε και διερευνήθηκε στο Ινστιτούτο Leibniz, INP Greifswald της Γερμανίας και κυκλοφόρησε στο εμπόριο εκ μέρους της Neoplast GmbH (Germany). Η ίδια εταιρεία κυκλοφόρησε πολλές μορφές του μηχανήματός της, ανάλογα της προοριζόμενης εφαρμογής, για τη βιομηχανία, την ιατρική και την κτηνιατρική.



Σχήμα 15: Συσκευή παραγωγής ψυχρού πλάσματος kINPen® IND

Το kINPen® είναι ένα jet πλάσματος που αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο τύπου πείρου σε έναν διηλεκτρικό κεραμικό σωλήνα με ένα γειωμένο εξωτερικό ηλεκτρόδιο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 16. Η χειρολαβή από την οποία εξέρχεται τελικά ο πίδακας ψυχρού πλάσματος αναφέρεται και ως «στυλό», όρος που προκύπτει εξαιτίας του σχήματος και του τρόπου χρήσης της. Το ηλεκτρόδιο που βρίσκεται εσωτερικά στο κέντρο του «στυλό» έχει διάμετρο 1 mm, ενώ η μία του άκρη είναι διαμορφωμένη σε σχήμα γωνίας. Η απόσταση από το άκρο μέχρι την έξοδο του ακροφυσίου είναι περίπου 3,5 mm, η εσωτερική διάμετρος του διηλεκτρικού τριχοειδούς είναι 1,6 mm και η εξωτερική διάμετρος είναι 2 mm. Το καπάκι προεξέχει από τη μεταλλική κεφαλή κατά σχεδόν 2 mm.



Σχήμα 16 Γεωμετρία kINPen. Αριστερά: διάταξη για σημειακή επεξεργασία, δεξιά: διάταξη για επεξεργασία μεγάλων επιφανειών. Εξάρτημα για τον έλεγχο διάχυσης αερίου (ανοιχτό γκρι), ηλεκτρόδια (σκούρο γκρι) και κεφαλή (μπλε). (Schmidt-Bleker, et al., 2016).

Το jet πλάσματος έχει εναλλάξιμες κεφαλές οι οποίες αποτελούνται από ένα εξωτερικό κωνικό γειωμένο ηλεκτρόδιο, ένα σύστημα διάχυσης αερίου, έναν διηλεκτρικό σωλήνα και ένα εσωτερικό ηλεκτρόδιο. Η κεφαλή μπορεί να βιδωθεί στη χειρολαβή, η οποία όπως αναφέρθηκε προσομοιάζει ένα στυλό μεγάλου μεγέθους. Η συγκεκριμένη γεωμετρία παρέχει μεγάλη ευελιξία, επιτρέποντας την επεξεργασία πολύπλοκων επιφανειακών δομών. Η χειρολαβή συνδέεται με τη μονάδα παροχής ρεύματος και αερίου μέσω ενός εύκαμπτου σωλήνα μήκους περίπου 1 m.

Το kINPen® μπορεί να λειτουργήσει με ευγενή αέρια και μοριακά μίγματα έως και 2% χρησιμοποιώντας την κεφαλή ευγενούς αερίου. Παράλληλα, χρησιμοποιώντας την κεφαλή μοριακών αερίων, το kINPen® μπορεί να λειτουργήσει με μοριακά αέρια όπως το οξυγόνο, άζωτο ή με πεπιεσμένο αέρα. Η ροή αερίου κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 3 και 5 λίτρων ανά λεπτό (SLM). Λειτουργώντας με καθαρό αργό (Ar), ο πίδακας εκπέμπει μια ορατή δέσμη πλάσματος μήκους 9 έως 13 mm (Σχήμα 17). Η συχνότητα

λειτουργίας κυμαίνεται συνήθως περίπου στο 1 MHz, ανάλογα με τον τύπο του kINPen που χρησιμοποιείται. (Reuter, *et al.*, 2018).

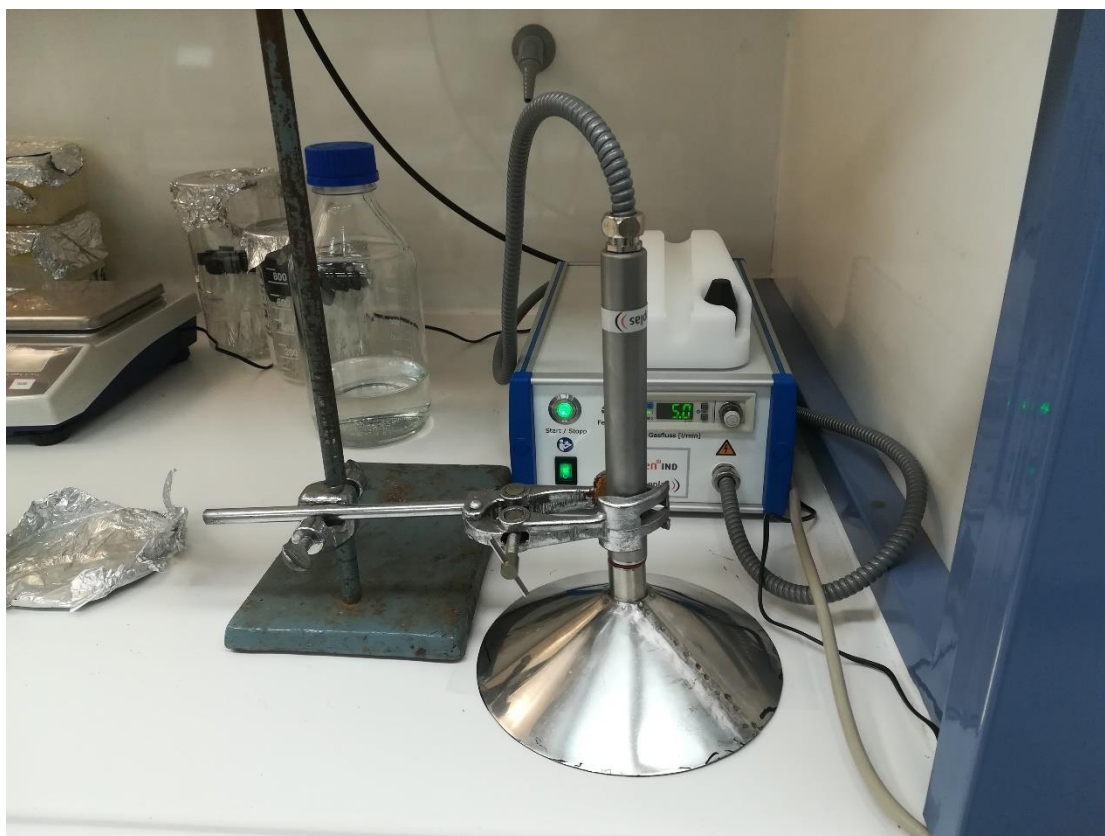


Σχήμα 17: Εξερχόμενος πίδακας πλάσματος

Στη μελέτη μας χρησιμοποιήσαμε το kINPen® IND και επιλέξαμε ως αέριο λειτουργίας το αργό (Ar). Στον Πίνακα 14 φαίνονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά της συσκευής, ενώ στο Σχήμα 18 φαίνεται η διάταξη που χρησιμοποιήσαμε για την επεξεργασία των δειγμάτων.

Πίνακας 14: Τεχνικά Χαρακτηριστικά kINPen® IND

Περιγραφή	Μονάδα παραγωγής ψυχρού πλάσματος
Διαστάσεις «στυλό»	180 mm, Ø 20 mm
Διαστάσεις βάσης	105 x 180 x 330 mm (Υ x Π x Β)
Βάρος «Στυλό»	170 g
Βάρος Βάσης	4 Kg
Παροχή Ενέργειας	100 – 240 VAC, 50/60 Hz
Κατανάλωση Ενέργειας	<50 W στα 230V, 50 Hz
Φέρων αέριο	Αργό (Ar)
Ροή αερίου	5 λίτρα ανά λεπτό
Θερμοκρασία αερίου	<60 °C



Σχήμα 18: Διάταξη παραγωγής ψυχρού πλάσματος

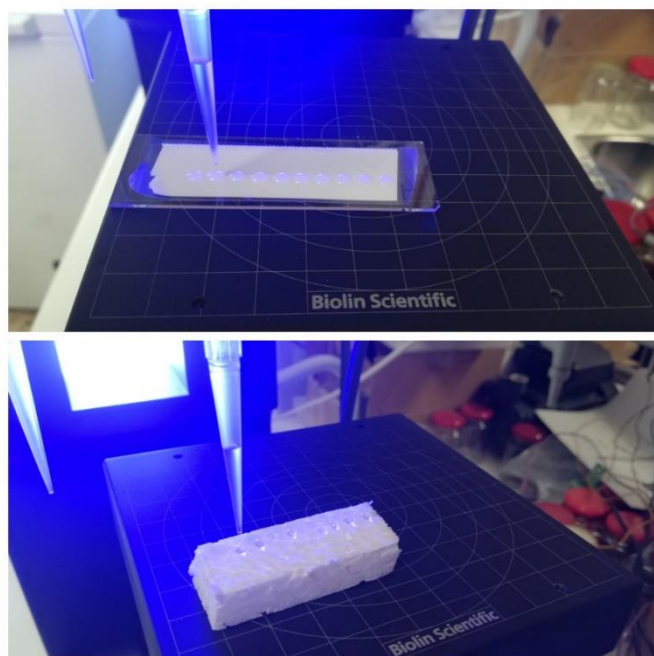
Στην περίπτωση των φιλμ πολυστυρενίου, τα δείγματα κόβονταν σε διαστάσεις 2x8 cm και τοποθετούνταν σε αντικειμενοφόρο πλάκα. Η ροή του αερίου (αργό καθαρότητας 99,999%) ήταν ρυθμισμένη στα 5,0 L/min. Οι χρόνοι επεξεργασίας που επιλέχθηκαν, ήταν 10, 15, 20 και 30 min. Πριν την ανάλυση, τα δείγματα ήταν αποθηκευμένα σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι ατμοσφαιρικές συνθήκες την στιγμή της επεξεργασίας ήταν 45% σχετική υγρασία (RH) και θερμοκρασία 25 °C. Η απόσταση των δειγμάτων από την πηγή ψυχρού πλάσματος ήταν σε όλες τις περιπτώσεις 45 mm, καθώς όπως φαίνεται στο Σχήμα 18, χρησιμοποιήθηκε κατάλληλο εξάρτημα προκειμένου να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη επεξεργασία των δειγμάτων και η επαναληψιμότητα της μεθόδου.

Ομοίως, τα δείγματα διογκωμένου πολυστυρενίου κόπηκαν σε διαστάσεις 2x4 cm. Οι συνθήκες επεξεργασίας ήταν όμοιες με εκείνες της περίπτωσης επεξεργασίας των δειγμάτων φιλμ. Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι η απόσταση των δειγμάτων από την πηγή πλάσματος, εξαιτίας του πάχους (1 cm) του διογκωμένου πολυστυρενίου, ήταν 35 mm.

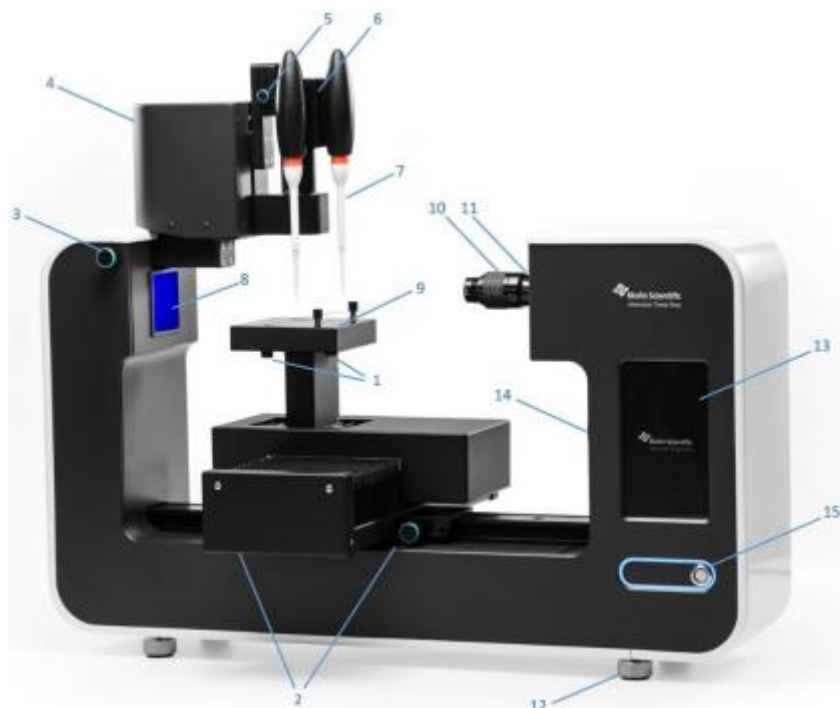
6.3. Χαρακτηρισμός υλικών

6.3.1. Γωνία επαφής (contact angle)

Η γωνία επαφής όλων των δειγμάτων, τόσο των φιλμ όσο και του διογκωμένου πολυστυρενίου, μετρήθηκαν με το όργανο Theta Flow Optical Tensiometer (Biolin Scientific, Gothenburg, Sweden) με την τεχνική sessile drop. Στο Σχήμα 20, περιγράφονται τα βασικά μέρη του οργάνου. Το υγρό εργασίας ήταν απεσταγμένο νερό. Σταγόνες του υγρού, όγκου 4μL, τοποθετούνταν ομοιόμορφα κατά μήκος όλης της επιφάνειας των δειγμάτων (Σχήμα 19). Κατά τη διεξαγωγή μιας μέτρησης για τον προσδιορισμό της γωνίας επαφής, καταγράφονταν φωτογραφίες με συχνότητα 6 καρέ ανά δευτερόλεπτο για συνολικό χρόνο 10 δευτερολέπτων. Η ανάλυση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με χρήση του λογισμικού OneAttention, το οποίο ήταν εγκατεστημένο στον συνδεδεμένο με το όργανο Η/Υ.



Σχήμα 19: Μελέτη γωνίας επαφής σε φιλμ και διογκωμένο πολυστυρένιο



Σχήμα 20: Βασικά λειτουργικά μέρη γωνιόμετρου Theta Flow Optical Tensiometer

- 1) Προσαρμογή επιπέδου βάσης
- 2) Κλείδωμα διαδρομής βάσης
- 3) Προσαρμογή πλευρικότητας πιπέτας
- 4) Βάση συγκράτησης πιπετών
- 5) Σημείο σύνδεσης πιπέτας με όργανο
- 6) Προαιρετική περιστροφή μονάδας
- 7) Πιπέτα
- 8) Πηγή φωτός LED
- 9) Βάση με εξάρτημα συγκράτησης δείγματος
- 10) Προσαρμογή εστίασης φακού
- 11) Προσαρμογή μεγένθυσης φακού
- 12) Πόδια προσαρμογής επιπέδου
- 13) Οθόνη touch
- 14) Προσαρμογή κλίσης κάμερας
- 15) Κουμπί λειτουργίας

6.3.1.1. Γήρανση

Για τα δείγματα πολυστυρενίου, τόσο στη διογκωμένη τους μορφή, όσο και στη μορφή φιλμ, μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου στις ιδιότητές τους. Συγκεκριμένα, στα δείγματα που είχαν υποστεί επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα, ερευνήθηκε ο χρόνος (σε ημέρες) που μεσολαβεί μετά το πέρας της επεξεργασίας, μέχρις ότου η γωνία επαφής να επανέλθει σε τιμές όμοιες με εκείνες των ανεπεξέργαστων δειγμάτων. Έτσι, για χρόνο επεξεργασίας 20 min που επιλέχθηκε, καθώς έπειτα από αυτόν τον χρόνο

επεξεργασίας επετεύχθησαν χαμηλότερες τιμές γωνίας επαφής σε όλο το πλήθος των δειγμάτων, δημιουργήθηκαν περιβάλλοντα διαφορετικής σχετικής υγρασίας (RH) και θερμοκρασίας προκειμένου να μελετηθεί η παραπάνω ιδιότητα επαρκώς, σε διαφορετικές μεταξύ τους, αλλά ρεαλιστικές συνθήκες αποθήκευσης, καθώς προσομοιάστηκαν συνθήκες περιβάλλοντος και ψύξης. Για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκαν υπέρκορα διαλύματα νιτρικού μαγνησίου ($Mg(NO_3)_2$) και χλωριούχου καλίου (KCl), τα οποία τοποθετήθηκαν σε αεροστεγώς κλεισμένα γυάλινα δοχεία σε συνθήκες ψύξης ($2,5^\circ C$) και θερμοκρασία περιβάλλοντος ($25^\circ C$), προκειμένου να δημιουργηθούν συγκεκριμένες συνθήκες σχετικής υγρασίας (RH). Έτσι προέκυψαν τέσσερις συνδυασμοί για κάθε μορφή πολυστυρενίου (συνολικά 8 δοχεία), όπως φαίνεται στον Πίνακα 15 και στο Σχήμα 21.

Πίνακας 15: Περιβάλλοντα αποθήκευσης δειγμάτων για μελέτη γήρανσης

Άλας	Θερμοκρασία ($^\circ C$)	Σχετική Υγρασία RH (%)	Πηγή
$Mg(NO_3)_2$	25	$52,89 \pm 0,22$	(Greenspan, 1977)
$Mg(NO_3)_2$	2,5	$58,86 \pm 0,43$	
KCl	25	$84,34 \pm 0,26$	
KCl	2,5	$87,67 \pm 0,45$	



Σχήμα 21: Γυάλινα δοχεία σε διαφορετικές συνθήκες RH και θ για μελέτη γήρανσης

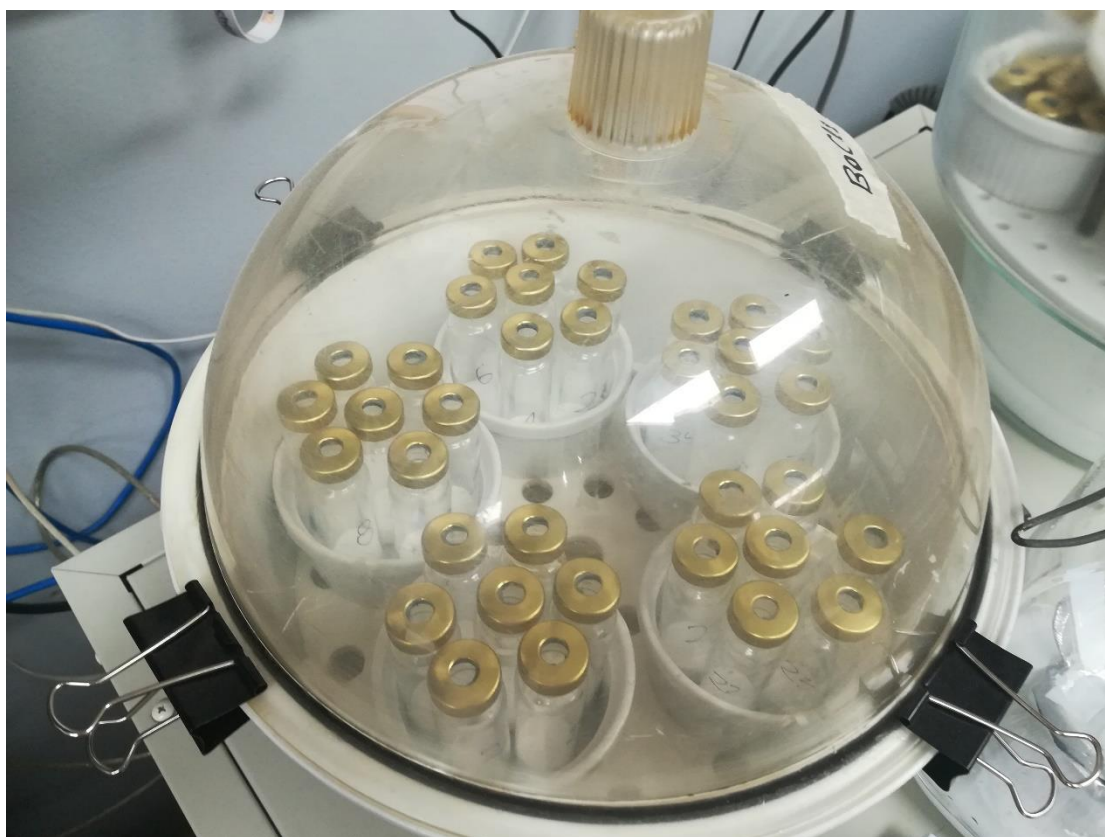
6.3.2. Διαπερατότητα σε υδρατμούς (Water Vapor Permeance, WVP)

Η διαπερατότητα σε υγρασία μετρήθηκε στα δείγματα φιλμ πολυστυρενίου σύμφωνα με το πρότυπο ASTM International E96/E96M (ASTM, 2014) ελαφρώς παραλλαγμένο. Συνοπτικά, χρησιμοποιήθηκαν vials τύπου crimp-top και όγκου 25 ml, στα οποία προστέθηκε 2,5g άνυδρο $Ca(Cl)_2$. Στην κορυφή κάθε vial τοποθετήθηκε ένα κομμάτι φιλμ το οποίο κολλήθηκε επί αυτού με χρήση κόλλας στιγμής, προκειμένου να διασφαλισθεί ότι δεν θα υπάρχουν διαρροές έως ότου ολοκληρωθεί η μέτρηση. Στην

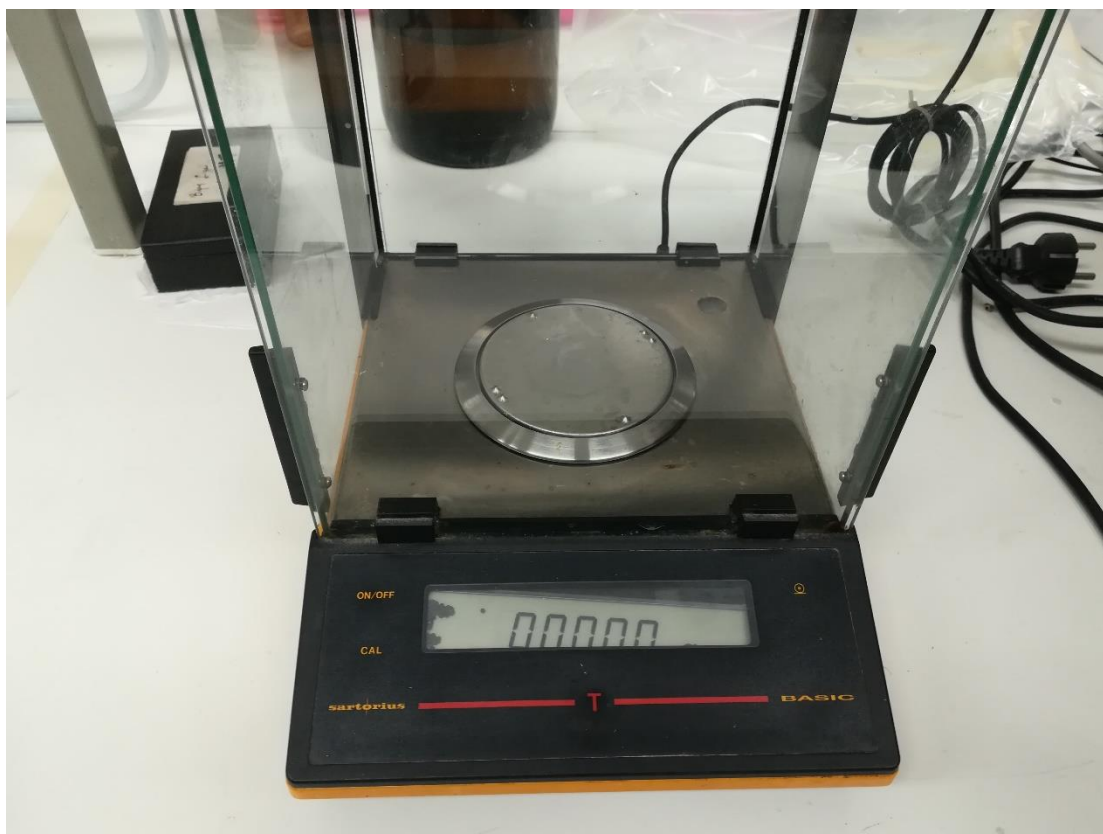
συνέχεια, τοποθετήθηκαν επί του φιλμ, πρώτα τα διαφράγματα σιλικόνης, στα οποία είχαν διανοιχτεί οπές στο κέντρο τους με χρήση cork borer, η μέση διάμετρος των οποίων μετρήθηκε στα 8,72 mm, και εν συνεχεία ταπώματα αλουμινίου, τα οποία σφραγίστηκαν με χρήση κατάλληλου εργαλείου (crimper) . Αφού εφαρμόστηκαν τα φιλμ και τα καπάκια, κάθε vial ζυγίστηκε, προκειμένου να προσδιορισθεί το αρχικό βάρος του. Τα αεροστεγώς πλέον κλεισμένα vials, με φιλμ ανεπεξέργαστα και επεξεργασμένα για 10, 15, 20 και 30 λεπτά στο χείλος τους, τοποθετήθηκαν σε θάλαμο ο οποίος περιείχε υπέρκορο διάλυμα $BaCl_2$ προκειμένου να επιτευχθούν συνθήκες σχετικής υγρασίας 90%. Η διάταξη παρέμεινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Σχήμα 22). Ζυγίσεις, με τη βοήθεια αναλυτικού ζυγού ο οποίος φαίνεται στο Σχήμα 23, λαμβάνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα προκειμένου να προσδιορισθεί η μεταφορά μάζας μεταξύ των δύο περιβαλλόντων. Η ακρίβεια στις ζυγίσεις ήταν της τάξης του 0,0001. Η διαπερατότητα σε υγρασία υπολογίστηκε σε $g(m^2 \cdot day)^{-1}$ βάσει της εξίσωσης

$$WVTR = \frac{Mt - Mo}{\Delta t} * \frac{1}{A}$$

όπου M_0 είναι η αρχική μάζα του vial (g), M_t είναι η μάζα του vial σε χρόνο t , Δt είναι η διάρκεια του πειράματος (μέρες) και A είναι η επιφάνεια του φιλμ (m^2).



Σχήμα 22: Πειραματική διάταξη μέτρησης διαπερατότητας σε υγρασία



Σχήμα 23: Αναλυτικός ζυγός Sartorius B 120 S

6.3.3. Μηχανικές Ιδιότητες

6.3.3.1. Δοκιμή εφελκυσμού

Δείγματα φιλμ πολυστυρενίου διαστάσεων 1x9 cm υποβλήθηκαν σε δοκιμασία αντοχής σε εφελκυσμό βάσει του προτύπου ASTM International D882 ελαφρώς παραλλαγμένο (ASTM, 2018). Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Instron® Model 3342 (3340 Series Single Column Table Frames) σε συνδυασμό με το λογισμικό Bluehill® Universal. Το δείγμα προσδέθηκε σε δύο σιαγόνες, μια σταθερή και μια κινητή, ανάμεσα στις οποίες το ωφέλιμο μήκος του δείγματος καθορίστηκε στα 3 cm. Στην κινητή σιαγόνα, που είναι μονίμως στερεωμένη σε έναν οριζόντιο άξονα, προσαρμόστηκε στοιχείο φορτίου (load cell) 50 N. Η ταχύτητα κίνησης της σιαγόνας ρυθμίστηκε στα 200 mm/min, ενώ το πέρας της μέτρησης λάμβανε χώρα στο σημείο θραύσης του δείγματος. Η διαδικασία φαίνεται στο Σχήμα 24. Τέλος, μέσω του λογισμικού αποδόθηκε το διάγραμμα τάσης-επιμήκυνσης και καταγράφηκαν οι εξής παράμετροι: Δύναμη στο σημείο θραύσης (ή μέγιστη δύναμη) (N), Τάση εφελκυσμού (Tensile stress) (MPa), Επιμήκυνση στο όριο θραύσης (Elongation at break) (%) και Δείκτης ή μέτρο ελαστικότητας Young (Young's Modulus) (MPa).



Σχήμα 24 Δοκιμασία αντοχής σε εφελκυσμό

6.3.3.2. Δοκιμή συμπίεσης

Δείγματα διογκωμένου πολυστυρενίου, τα οποία διαμορφώθηκαν σε σχήμα κυλίνδρου διαμέτρου 2,1 cm και ύψους 1 cm, υποβλήθηκαν σε δοκιμασία συμπίεσης μέχρι 95% του αρχικού ύψους τους, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM International D-695 (ASTM, 2015). Για τη συγκεκριμένη δοκιμή χρησιμοποιήθηκε έμβολο διαμέτρου 4 cm προσαρμοσμένο σε κινούμενη κεφαλή φορτίου (load cell) 50 N, ενώ η ταχύτητα συμπίεσης ορίστηκε στα $1,3 \pm 0,3 \text{ mm/min}$ ($0,050 \pm 0,01 \text{ in/min}$). Παρόμοια με την περίπτωση των φιλμ πολυστυρενίου, το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το το Instron® Model 3342 (3340 Series Single Column Table Frames) σε συνδυασμό με το λογισμικό Bluehill® Universal (Σχήμα 25). Με τη χρήση του λογισμικού αποδόθηκε το διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης και καταγράφηκαν οι εξής παράμετροι: Δύναμη στο σημείο κατάρρευσης (ή μέγιστη δύναμη) (N), Τάση συμπίεσης (Compressive stress) (MPa), Συμπίεση στο όριο θραύσης (Compressive strain) (%) και Δείκτης ή μέτρο ελαστικότητας Young (Young's Modulus) (MPa).



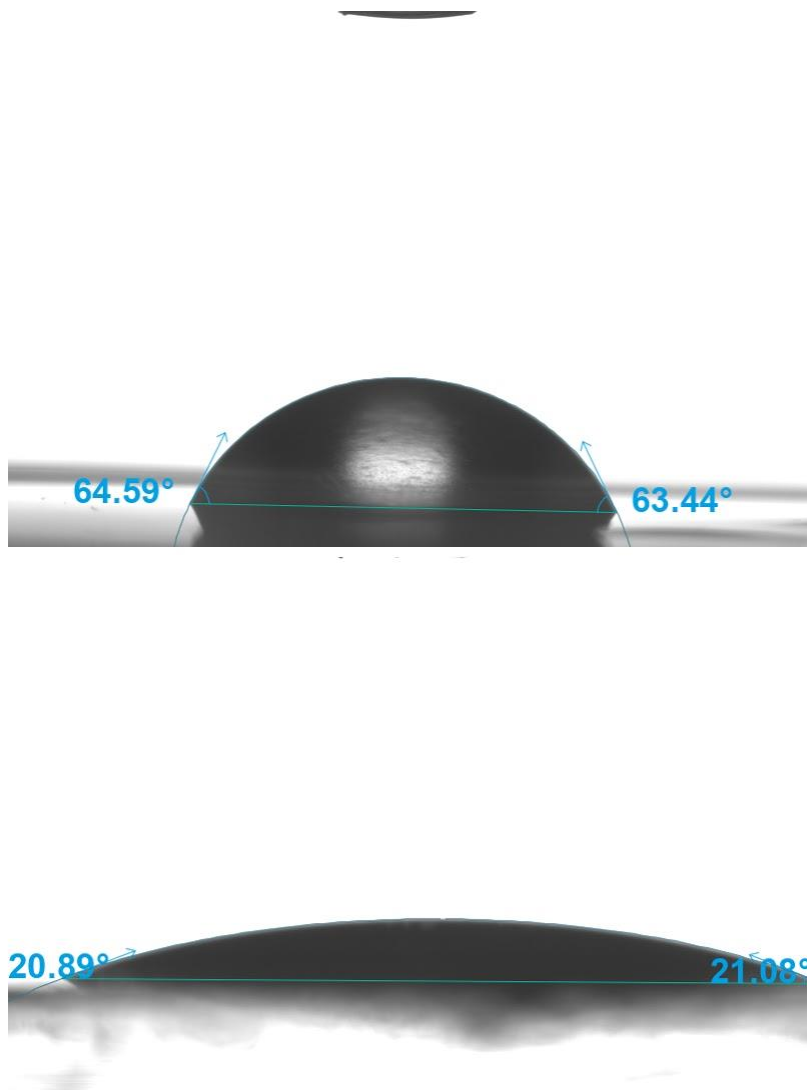
Σχήμα 25: Δοκιμασία αντοχής σε θλίψη

7. Φιλμ Πολυστυρενίου

7.1. Αποτελέσματα

7.1.1. Γωνία Επαφής

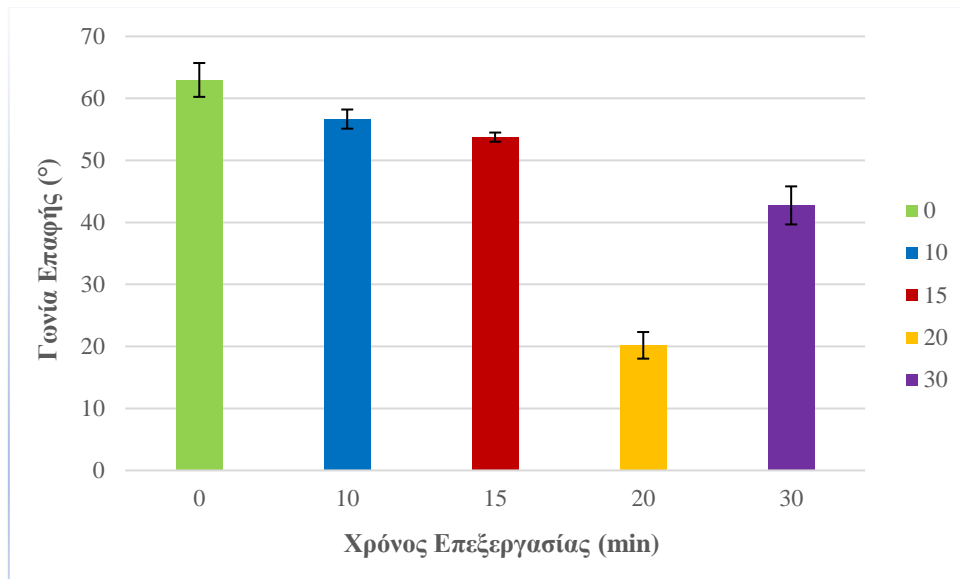
Η υδροφοβικότητα των φιλμ προσδιορίστηκε βάσει της μέτρησης της γωνίας επαφής του νερού. Τα φιλμ που δεν υπέστησαν επεξεργασία εμφάνισαν υψηλές τιμές γωνίες επαφής, της τάξεως των 63° , σε σχέση με εκείνα τα οποία επεξεργάστηκαν με ψυχρό πλάσμα. Η μείωση της γωνίας επαφής, υποδεικνύει την αύξηση της υδροφιλικότητας των φιλμ πολυστυρενίου μετά από επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα. Στο Σχήμα 26 απεικονίζεται η μεταβολή της γωνίας επαφής στα φιλμ πολυστυρενίου, πριν και μετά την επεξεργασία τους με ψυχρό πλάσμα για 20 λεπτά. Τα φιλμ που δεν υπέστησαν επεξεργασία ήταν αρκετά υδρόφοβα, καθώς η γωνία επαφής είχε μεγάλες τιμές, ενώ φάνηκε πως καθώς ο χρόνος επεξεργασίας με ψυχρό πλάσμα αυξάνει, η γωνία επαφής μειώνεται και τα φιλμ γίνονται πιο υδρόφιλα, μέχρι ένα σημείο (Πίνακας 16). Αξίζει να αναφερθεί πως για χρόνο επεξεργασίας 20 min, προέκυψαν φιλμ με τις πιο υδρόφιλες ιδιότητες (20°). Ανάμεσα δηλαδή στους χρόνους επεξεργασίας που μελετήθηκαν, 10, 15, 20, 30 min, η επεξεργασία των 20 min παρουσίασε σημαντικά χαμηλότερες τιμές γωνίας επαφής συγκριτικά με τις υπόλοιπες επεξεργασίες. Για χρόνους επεξεργασίας από 0-15 min παρατηρείται σταδιακή μείωση της υδροφιλικότητας. Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι για χρόνο επεξεργασίας μεγαλύτερο των 20 min, η γωνία επαφής φάνηκε ότι αυξάνεται εκ νέου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σχηματικά στο Σχήμα 27. Ο βομβαρδισμός της πολυμερικής επιφάνειας της μεμβράνης με ενεργά σωματιδίων όπως ηλεκτρόνια, ρίζες, ιόντα, ρίζες, ουδέτερα και διεγερμένα άτομα/μόρια και ακτινοβολίες UV-vis έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή των ιδιοτήτων της επιφάνειας.



Σχήμα 26 Γωνία επαφής φιλμ. Επάνω: μη επεξεργασμένων. Κάτω: έπειτα από 20 min επεξεργασίας με ψυχρό πλάσμα

Πίνακας 16: Επίδραση χρόνου επεξεργασίας με ψυχρό πλάσμα στη γωνία επαφής φιλμ πολυστερενίου

Χρόνος επεξεργασίας (Λεπτά)	Γωνία επαφής (°)
0	62,98 ±2,73
10	56,67 ±1,55
15	53,75 ±0,74
20	20,18 ±2,15
30	42,75 ±3,07



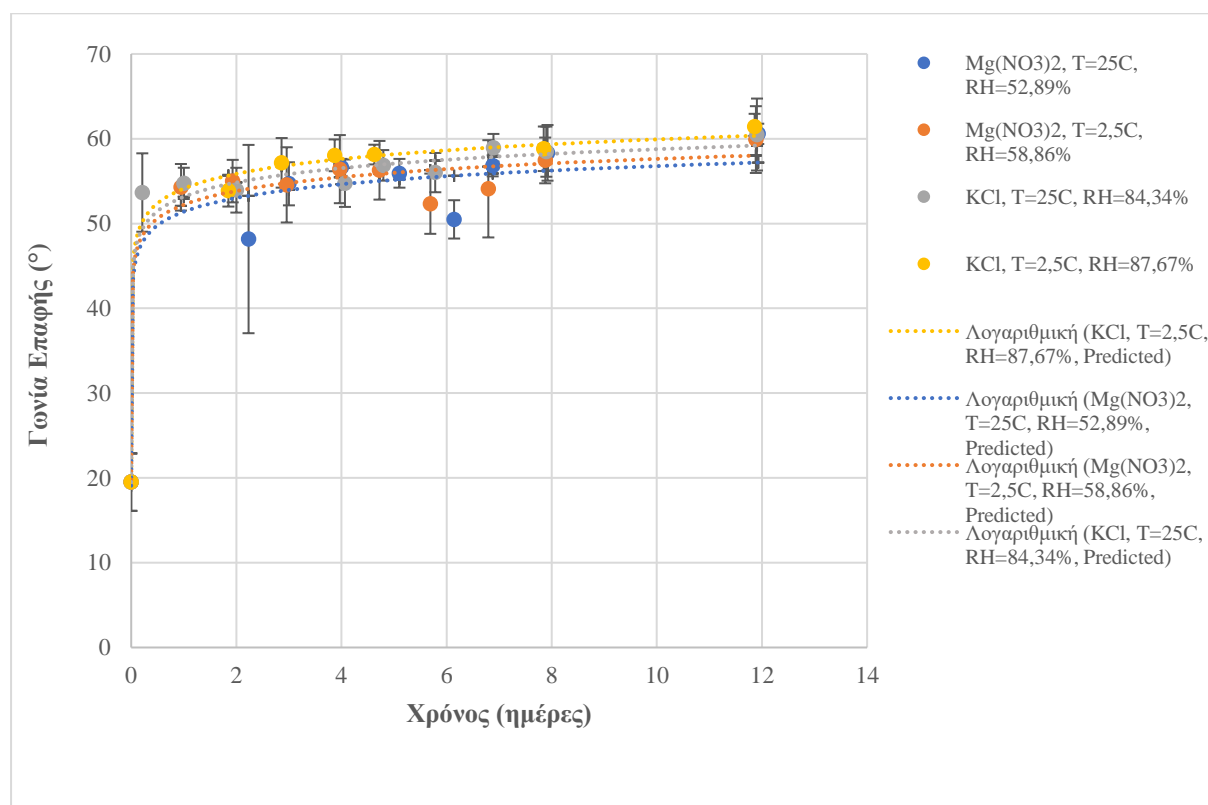
Σχήμα 27: Επίδραση χρόνου επεξεργασίας στη γωνία επαφής φιλμ πολυστυρενίου

7.1.1.1. Γήρανση

Σε ότι αφορά την γήρανση των φιλμ, τον χρόνο δηλαδή που απαιτείται για την επαναφορά των τιμών της γωνίας επαφής στις αρχικές τιμές της μετά την επεξεργασία, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 17. Η μελέτη γήρανσης έγινε στα δείγματα εκείνα που είχαν επεξεργαστεί με ψυχρό πλάσμα για 20 λεπτά, καθώς σε αυτόν τον χρόνο παρατηρήθηκε σημαντική αλλαγή στην υδροφιλικότητα της επιφανείας. Παρατηρήθηκε ότι στα περιβάλλοντα υψηλής σχετικής υγρασίας, την οποία δημιουργούσαν τα υπέρκορα διαλύματα χλωριούχου καλίου (KCl), η γωνία επαφής είχε την τάση να επανέρχεται πιο γρήγορα στις αρχικές τιμές της. Συγκεκριμένα στο δοχείο που περιείχε KCl και βρισκόταν σε θερμοκρασία 25 °C, ήδη μετά από πάροδο 5 ωρών, η γωνία επαφής είχε σχεδόν εξισωθεί με εκείνη των ανεπεξέργαστων δειγμάτων. Σε όλα τα δείγματα, παρατηρήθηκε ότι τις πρώτες πέντε ώρες έπειτα της επεξεργασίας, η μεταβολής της γωνίας επαφής ήταν πιο έντονη. Συνολικά, μετά την πάροδο τεσσάρων ημερών ο ρυθμός μεταβολής της γωνίας επαφής φαίνεται να είναι ίδιος ανεξάρτητα των συνθηκών αποθήκευσης. Έπειτα από πάροδο δώδεκα ημερών, όλα τα δείγματα απέκτησαν ιδιότητες επιφάνειας ίδιες με εκείνες των ανεπεξέργαστων φιλμ. Όπως ήταν αναμενόμενο, στα περιβάλλοντα υψηλής υγρασίας χρειάστηκε λιγότερος χρόνος προκειμένου να επανέλθει η ιδιότητα, συγκριτικά με τα περιβάλλοντα χαμηλότερης υγρασίας. Στο Σχήμα 28, παρουσιάζεται σχηματικά η μεταβολή της γωνίας επαφής σε όλα τα περιβάλλοντα αποθήκευσης.

Πίνακας 17 Επίδραση περιβάλλοντος αποθήκευσης στην γήρανση επεξεργασμένων με ψυχρό πλάσμα για 20 min φιλμ πολυστυρενίου

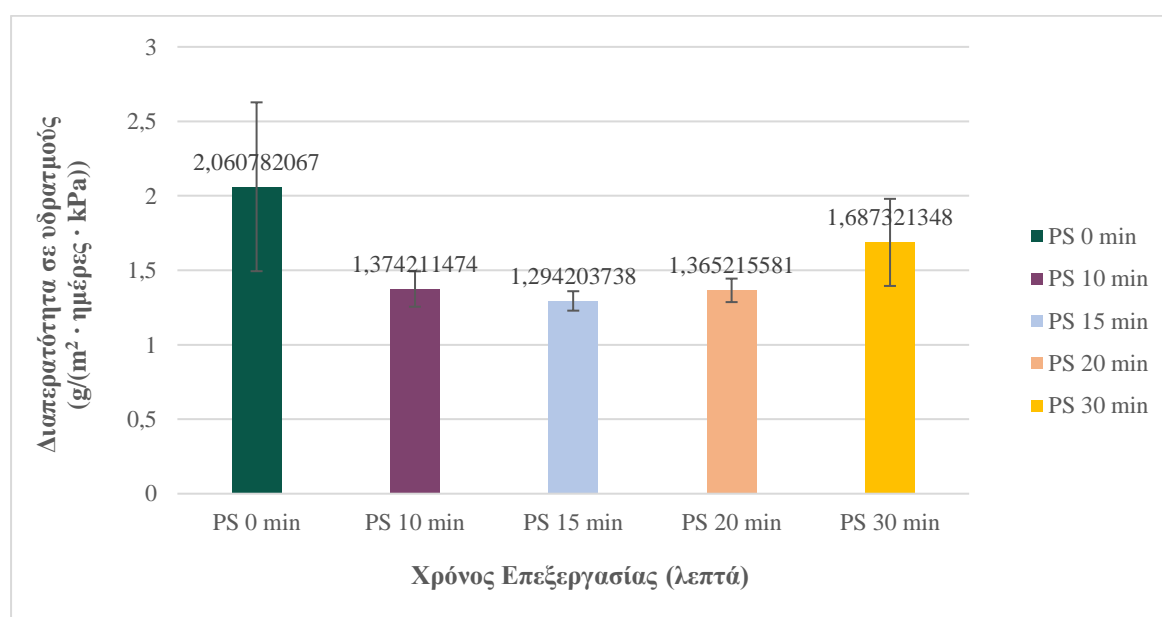
Χρόνος	Mg(NO ₃) ₂ , θ=25 °C	KCl, θ=25 °C	Mg(NO ₃) ₂ θ=2,5 °C	KCl, θ=2,5 °C
0 ώρες	19,50 ± 3,39	19,50 ± 3,39	19,50 ± 3,39	19,50 ± 3,39
5 ώρες		53,66 ± 4,62		
Ημέρα 1		54,74 ± 1,84	54,28 ± 2,75	
Ημέρα 2	48,17 ± 11,10	53,93 ± 2,64	55,00 ± 2,50	53,88 ± 1,88
Ημέρα 3	54,68 ± 2,54		54,56 ± 4,43	57,16 ± 2,92
Ημέρα 4	56,62 ± 1,00	54,75 ± 2,80	56,42 ± 4,02	58,04 ± 1,87
Ημέρα 5	55,93 ± 1,70	56,86 ± 1,80	56,28 ± 3,46	58,13 ± 1,16
Ημέρα 6	50,49 ± 2,26	56,00 ± 2,32	52,34 ± 3,56	
Ημέρα 7	56,81 ± 1,24	58,94 ± 1,63	54,10 ± 5,73	
Ημέρα 8	58,34 ± 3,28	58,48 ± 2,96	57,44 ± 2,70	58,81 ± 2,63
Ημέρα 12	60,58 ± 1,19	60,50 ± 4,24	59,90 ± 3,93	61,42 ± 1,52



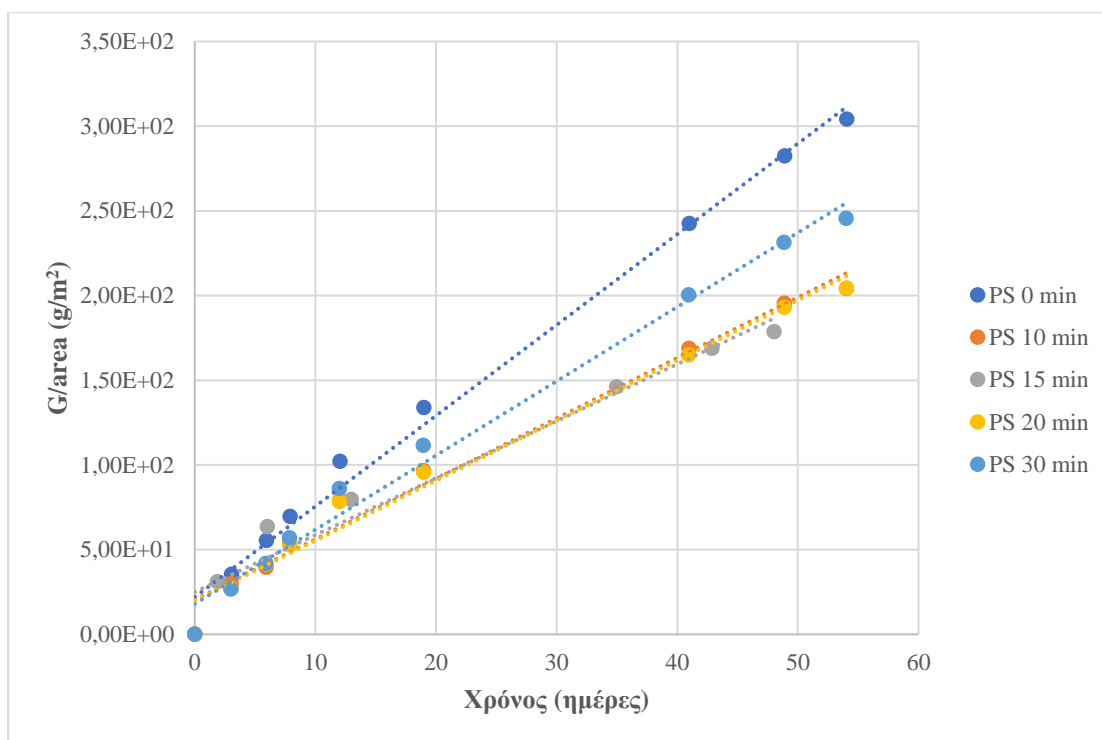
Σχήμα 28 Επίδραση περιβάλλοντος αποθήκευσης στη γωνία επαφής επεξεργασμένων με ψυχρό πλάσμα για 20 min φιλμ πολυστυρενίου

7.1.2. Διαπερατότητα σε υδρατμούς

Η διαπερατότητα σε υδρατμούς αποτελεί μια σημαντική ιδιότητα των υλικών, η οποία καθορίζει την καταλληλότητα χρήσης των πολυμερών υλικών σε εφαρμογές συσκευασίας τροφίμων. Η διαπερατότητα σε υδρατμούς των δειγμάτων φιλμ πολυστυρενίου που δεν είχαν υποστεί επεξεργασία, υπολογίστηκε σε $2,06 \pm 0,57 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{ημέρες kPa})^{-1}$. Στο πείραμα που διεξήχθη, εξετάστηκε η επίδραση που είχε ο χρόνος επεξεργασίας με ψυχρό πλάσμα στη διαπερατότητα σε υδρατμούς δειγμάτων φιλμ πολυστυρενίου. Συγκεκριμένα η διαπερατότητα σε υδρατμούς έπειτα από χρόνους επεξεργασίας 10, 15, 20 και 30 min, υπολογίστηκε σε $1,37 \pm 0,12$, $1,29 \pm 0,07$, $1,37 \pm 0,08$, $1,69 \pm 0,29 \text{ g} (\text{m}^2 \cdot \text{ημέρες kPa})^{-1}$ αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα Σχήματα 29 και 30. Οι τιμές διαπερατότητας που προέκυψαν έπειτα από χρόνους επεξεργασίας 10, 15 και 20 min, δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους, παρουσιάζοντας ωστόσο εμφανή μείωση σε σχέση με την τιμή των μη επεξεργασμένων δειγμάτων. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι, μέχρι τα 20 λεπτά επεξεργασίας, η τιμή της διαπερατότητας ακολουθεί μειούμενη τάση, ενώ για χρόνο επεξεργασίας μεγαλύτερο των 20 λεπτών, η τιμή της διαπερατότητας εμφανίζει εκ νέου αύξηση. Σε κάθε περίπτωση, τα παραπάνω αποτελέσματα αποδεικνύουν περαιτέρω το γεγονός ότι η επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης, επιδρά στις επιφανειακές ιδιότητες του πολυμερούς. Σε αυτό το σημείο, αξίζει να υπενθυμίσουμε ότι η διείσδυση των υδρατμών εξαρτάται από τις πιέσεις ατμών και τις διαβαθμίσεις συγκέντρωσης στις δύο επιφάνειες του πολυμερούς, ενώ η διαπερατότητα αερίων των πολυμερών, είναι συνδυαστική επίδραση της διάχυσης και της διαλυτότητας μέσω των κενών που υπάρχουν μεταξύ των τμημάτων μιας πολυμερικής αλυσίδας (Chaiwong, *et al.*, 2010). Τα αποτελέσματα από αυτή τη μελέτη έδειξαν ότι η διαπερατότητα υδρατμών εξαρτάται από τον χρόνο επεξεργασίας. Επιπλέον, τα αποτελέσματα φανερώνουν τις προοπτικές που υπάρχουν στην επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα φιλμ πολυστυρενίου προκειμένου το υλικό να εφαρμοστεί σε κατάλληλα συστήματα τροφίμων.



Σχήμα 29 Επίδραση χρόνου επεξεργασίας στη διαπερατότητα σε υδρατμούς φιλμ πολυστυρενίου



Σχήμα 30 Μεταβολή διαπερατότητας σε υδρατμούς συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας δειγμάτων φιλμ πολυστυρενίου επεξεργασμένων με πλάσμα

7.1.3. Δοκιμή εφελκυσμού

Σε ότι αφορά την αντοχή σε εφελκυσμό των φιλμ, μετά από την εφαρμογή του προτύπου ASTM International D882-12 (ASTM, 2018), τα αποτελέσματα συγκεντρώθηκαν και παρουσιάζονται συνολικά στον Πίνακα 18. Όλοι οι χρόνοι επεξεργασίας, 10, 15, 20 και 30 λεπτών, φαίνεται να οδήγησαν σε μείωση της αντοχής των φιλμ σε εφελκυσμό. Συγκεκριμένα, η επεξεργασία των 10 λεπτών φαίνεται να είχε την μεγαλύτερη επίδραση. Ωστόσο, εξαιτίας της επιφανειακής φύσης της επεξεργασίας, η επίδραση φαίνεται να είναι μικρή.

Πίνακας 18 Επίδραση χρόνου επεξεργασίας με πλάσμα στην αντοχή σε εφελκυσμό, δειγμάτων φιλμ πολυστυρενίου

Χρόνος Επεξεργασίας (λεπτά)	Tensile stress at Maximum Force (MPa)	Tensile strain (Displacement) at Maximum Force (%)	Maximum Force (N)
0	362,15 ± 32,73	458,56 ± 65,52	36,22 ± 3,27
10	299,99 ± 34,93	385,69 ± 58,59	30,0 ± 3,49
15	338,59 ± 23,27	392,22 ± 50,99	33,86 ± 2,33
20	331,78 ± 23,30	384,89 ± 34,93	33,18 ± 2,33
30	342,86 ± 18,15	395,08 ± 30,78	34,28 ± 1,81

7.2. Συμπεράσματα

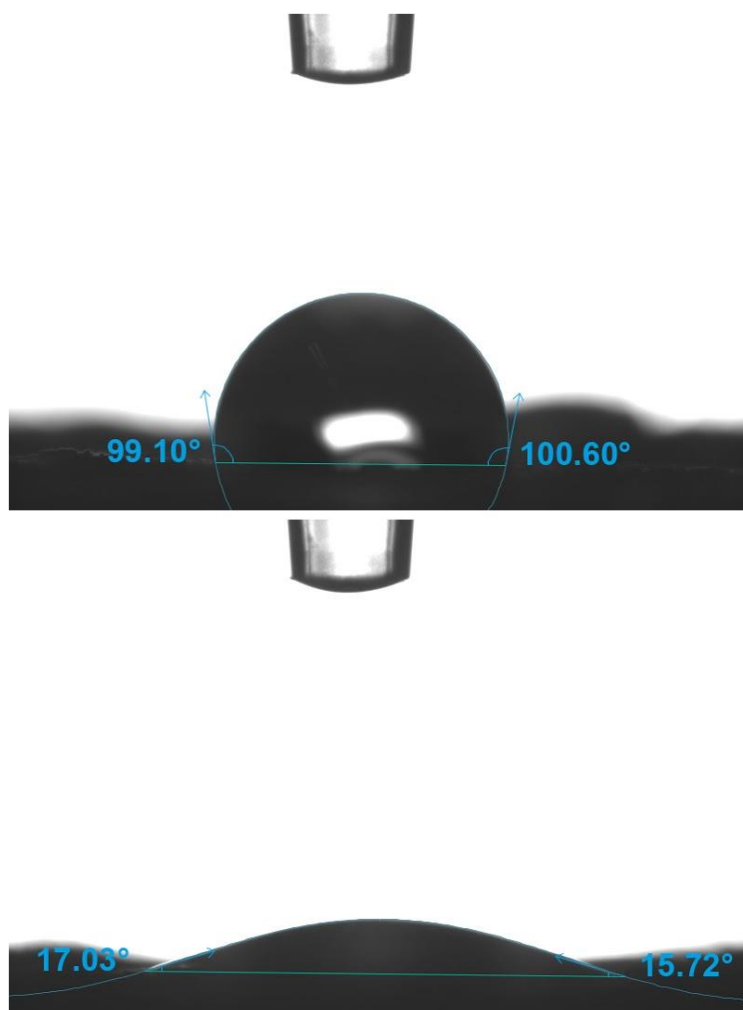
Στην συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά διαθέσιμα φιλμ πολυστυρενίου προκειμένου να διερευνηθεί η μεταβολή μερικών εκ των πιο σημαντικών ιδιοτήτων τους μετά από επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να μελετηθεί η καταλληλότητα χρήσης των φιλμ πολυστυρενίου ως υλικό συσκευασίας ή η δυνατότητα προσθήκης σε αυτά αντιμικροβιακού παράγοντα. Η επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης φαίνεται να μετέβαλε τις επιφανειακές ιδιότητες των φιλμ πολυστυρενίου, συγκεκριμένα την υδροφοβικότητα, καθιστώντας την επιφάνεια των φιλμ φανερά πιο υδρόφιλη. Ειδικότερα, χρόνος επεξεργασίας 20 λεπτών οδήγησε στα πιο υδρόφιλα φιλμ. Σε όλους τους χρόνους επεξεργασίας ωστόσο, το φαινόμενο μείωσης της γωνίας επαφής, παρατηρήθηκε αισθητά πιο έντονα στο σημείο όπου η δέσμη του πλάσματος ερχόταν σε επαφή με την επιφάνεια του πολυμερούς, καθιστώντας την επεξεργασία σχεδόν σημειακή. Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Gurivenket *et al.* (2004), οι οποίοι παρατήρησαν αύξηση της υδροφιλικότητας της επιφάνειας δειγμάτων πολυστυρενίου, όσο αυξανόταν ο χρόνος επεξεργασίας με ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης με ρέον αέριο αργό. Όσον αφορά το φαινόμενο της γήρανσης, οι υδρόφιλες ιδιότητες που προσδίδει το πλάσμα φαίνεται να διαρκούν για ένα διάστημα δέκα και πλέον ημερών, ειδικά στην περίπτωση που τα φιλμ αποθηκεύονται σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας, με την μεγαλύτερη μεταβολή να σημειώνεται τις πέντε πρώτες ώρες. Όμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και σε μελέτη που έγινε σε δείγματα πολυστυρενίου αναφορικά με την επίδραση ψυχρού πλάσματος οξυγόνου στην επιφάνεια του. Στην συγκεκριμένη μελέτη, τα δραστικά είδη οξυγόνου που παρήχθησαν κατά την επεξεργασία οδήγησαν στην τροποποίηση της επιφάνειας (Vesel, 2010). Επιπλέον, το πλάσμα φαίνεται να επηρέασε και τις ιδιότητες φραγμού των φιλμ. Τα φιλμ που υπέστησαν επεξεργασία με πλάσμα παρουσίασαν μειωμένη διαπερατότητα σε υδρατμούς, με την επεξεργασία των 15 λεπτών να οδηγεί σε μεμβράνες λιγότερο διαπερατές σε υδρατμούς, συγκριτικά με τις υπόλοιπες επεξεργασίες και τα μη επεξεργασμένα φιλμ. Το πλάσμα φαίνεται επίσης να επηρέασε και στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Έπειτα από 10 λεπτά επεξεργασίας, η αντοχή των φιλμ σε εφελκυσμό μειώθηκε κατά 17%, ενώ γενικότερα και οι λοιπές επεξεργασίες των 15, 20 και 30 λεπτών φαίνεται να μείωσαν την αντοχή του υλικού σε μικρό βαθμό. Η επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης λοιπόν, φαίνεται ικανή να δημιουργήσει κατάλληλες προϋποθέσεις προκειμένου τα φιλμ πολυστυρενίου να μπορέσουν να λειτουργήσουν αποτελεσματικά σαν υλικά συσκευασίας, σε εφαρμογές όπου απαιτείται υδρόφιλη, εύκαμπτη και ελεγχόμενα διαπερατή σε υδρατμούς συσκευασία.

8. Διογκωμένο Πολυστυρένιο

8.1. Αποτελέσματα

8.1.1. Γωνία Επαφής

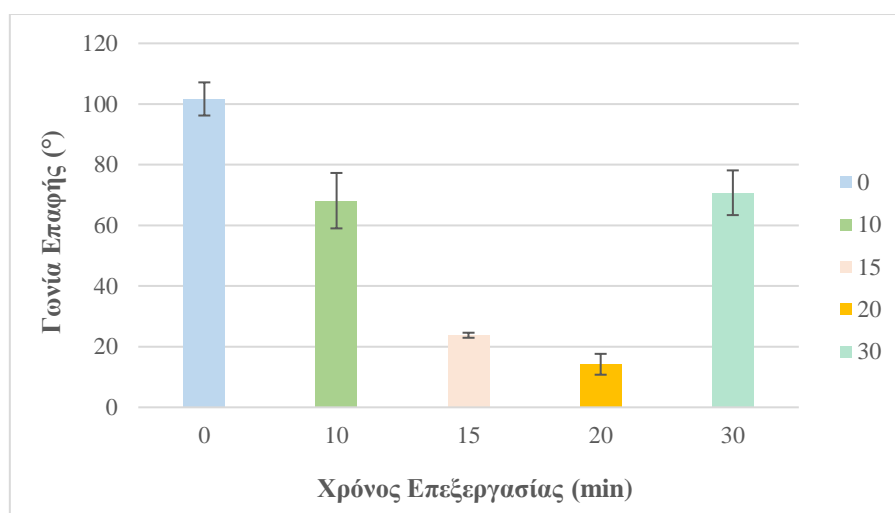
Η υδροφοβικότητα του υλικού αποτελεί μια σημαντική ιδιότητα για οποιοδήποτε πολυμερές. Στην περίπτωση των δειγμάτων διογκωμένου πολυστυρενίου, η υδροφοβικότητα μετρήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο γωνίας επαφής. Τα μη επεξεργασμένα δείγματα παρουσίασαν υψηλές τιμές γωνίας επαφής, της τάξεως των 100° , υποδεικνύοντας έτσι την υδρόφοβη φύση του υλικού. Η τιμή της γωνίας επαφής μειώθηκε σημαντικά μετά την επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα, ιδιαίτερα μετά από χρόνο επεξεργασίας 20 min, όπου και έφτασε 14 μοίρες (Σχήμα 31). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 19 και στο Σχήμα 32. Αυτή η μείωση στην γωνία επαφής υποδεικνύει την αύξηση της υδροφιλικότητας που υφίστανται τα δείγματα διογκωμένου πολυστυρενίου μετά το πέρας της επεξεργασίας με πλάσμα. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση των πολικών ομάδων στην επιφάνεια του πολυμερούς, η οποία οφείλεται στα παραγόμενα δραστικά είδη από το πλάσμα.



Σχήμα 31 Γωνία επαφής διογκωμένου πολυστυρενίου. Επάνω: μη επεξεργασμένο δείγμα. Κάτω: έπειτα από 20 min επεξεργασίας με ψυχρό πλάσμα

Πίνακας 19: Επίδραση χρόνου επεξεργασίας με ψυχρό πλάσμα στη γωνία επαφής δειγμάτων διογκωμένου πολυστυρενίου

Χρόνος επεξεργασίας (Λεπτά)	Γωνία επαφής (°)
0	101,67 ± 5,46
10	68,13 ± 9,14
15	23,76 ± 0,83
20	14,20 ± 3,44
30	70,75 ± 7,37



Σχήμα 32: Επίδραση χρόνου επεξεργασίας με πλάσμα στη γωνία επαφής δειγμάτων διογκωμένου πολυστυρενίου

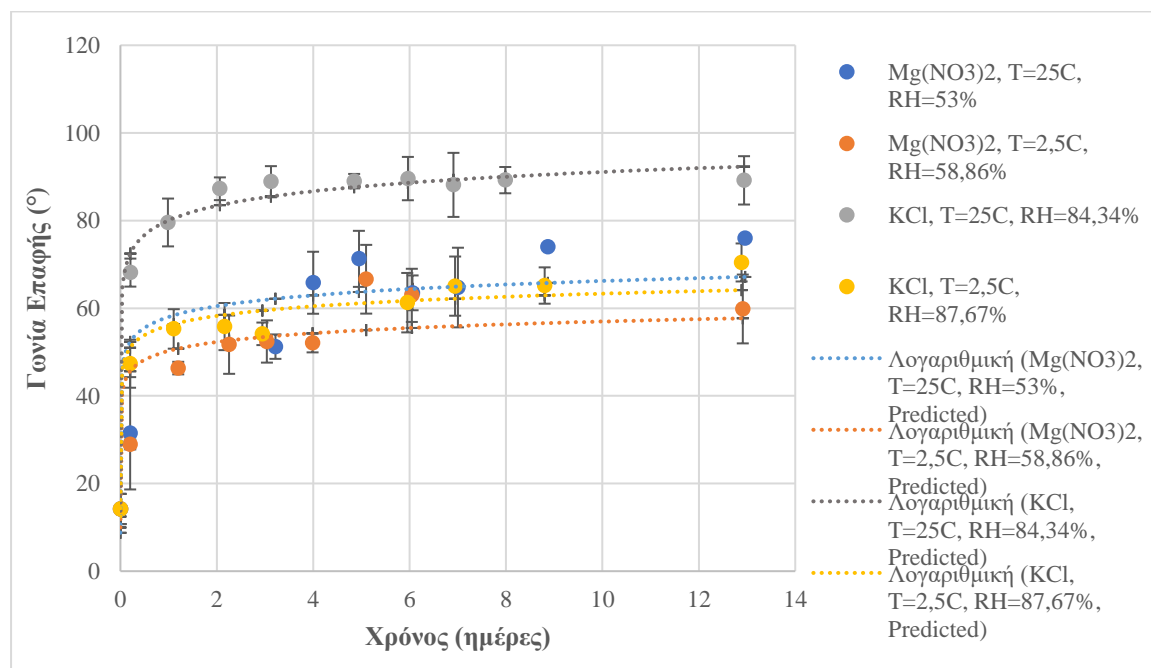
8.1.1.1. Γήρανση

Ομοίως με την περίπτωση των φιλμ πολυστυρενίου, η επαναφορά της γωνίας επαφής στις αρχικές τιμές της, μετά την επεξεργασία με πλάσμα σε δείγματα διογκωμένου πολυστυρενίου, μελετήθηκε για χρόνο επεξεργασίας 20 λεπτών, καθώς αυτός ο χρόνος επεξεργασίας οδήγησε σε μικρότερες τιμές γωνίας επαφής. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 20. Για τον συγκεκριμένο χρόνο επεξεργασίας λοιπόν, παρατηρήθηκε ότι στα δοχεία όπου επικρατούσαν συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας, δηλαδή, εκείνα που περιείχαν διάλυμα χλωριούχου καλίου, οι τιμές της γωνίας επαφής παρουσίαζαν αύξηση με μεγαλύτερο ρυθμό. Συγκεκριμένα, στο δοχείο που συντηρούνταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ήδη στις πρώτες 5 ώρες η τιμή της γωνίας επαφής είχε μεταβληθεί από 14° σε 68°, σημειώνοντας την πιο γρήγορη μεταβολή εκ των διαφορετικών συνθηκών. Αξίζει να αναφερθεί ότι καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, οι τιμές της γωνίας επαφής στο συγκεκριμένο περιβάλλον ήταν σταθερά πιο υψηλές συγκριτικά με τις τιμές των δειγμάτων που συντηρούνταν στα υπόλοιπα περιβάλλοντα. Σε όλες τις περιπτώσεις, διέλευση 13 ημερών δεν ήταν επαρκής για την πλήρη επαναφορά των υδρόφοβων ιδιοτήτων του υλικού. Όμοια με την περίπτωση των φιλμ, η γωνία επαφής επανήλθε στις αρχικές τιμές της γρηγορότερα

στις περιπτώσεις όπου τα δείγματα ήταν αποθηκευμένα σε περιβάλλοντα υψηλής υγρασίας, συγκριτικά με εκείνα όπου επικρατούσαν συνθήκες χαμηλότερης σχετικής υγρασίας.

Πίνακας 20 Επίδραση περιβάλλοντος αποθήκευσης στην γήρανση επεξεργασμένων με ψυχρό πλάσμα για 20 min δειγμάτων διογκωμένου πολυστυρενίου

Χρόνος	Mg(NO ₃) ₂ , θ=25 °C	KCl, θ=25 °C	Mg(NO ₃) ₂ , θ=2,5 °C	KCl, θ=2,5 °C
0 ώρες	14,20 ± 3,44	14,20 ± 3,44	14,20 ± 3,44	14,20 ± 3,44
5 ώρες	31,46 ± 12,81	68,13 ± 3,20	28,91 ± 1,13	47,34 ± 5,47
Ημέρα 1		79,57 ± 5,46	46,34 ± 1,43	55,28 ± 4,50
Ημέρα 2		87,26 ± 2,60	51,69 ± 6,65	55,81 ± 5,38
Ημέρα 3	51,23 ± 6,55	88,87 ± 3,56	52,41 ± 4,83	54,16 ± 2,60
Ημέρα 4	65,81 ± 4,32		52,06 ± 2,13	
Ημέρα 5	71,27 ± 2,79	88,99 ± 1,65	66,62 ± 7,85	
Ημέρα 6	63,51 ± 7,07	89,58 ± 4,95	62,94 ± 6,07	61,27 ± 6,78
Ημέρα 7	64,72 ± 6,40	88,15 ± 7,31		65,04 ± 6,76
Ημέρα 8		89,23 ± 2,99		
Ημέρα 9	73,98 ± 3,98			65,18 ± 4,16
Ημέρα 13	76,00 ± 9,08	89,18 ± 5,51	59,83 ± 7,85	70,44 ± 4,34



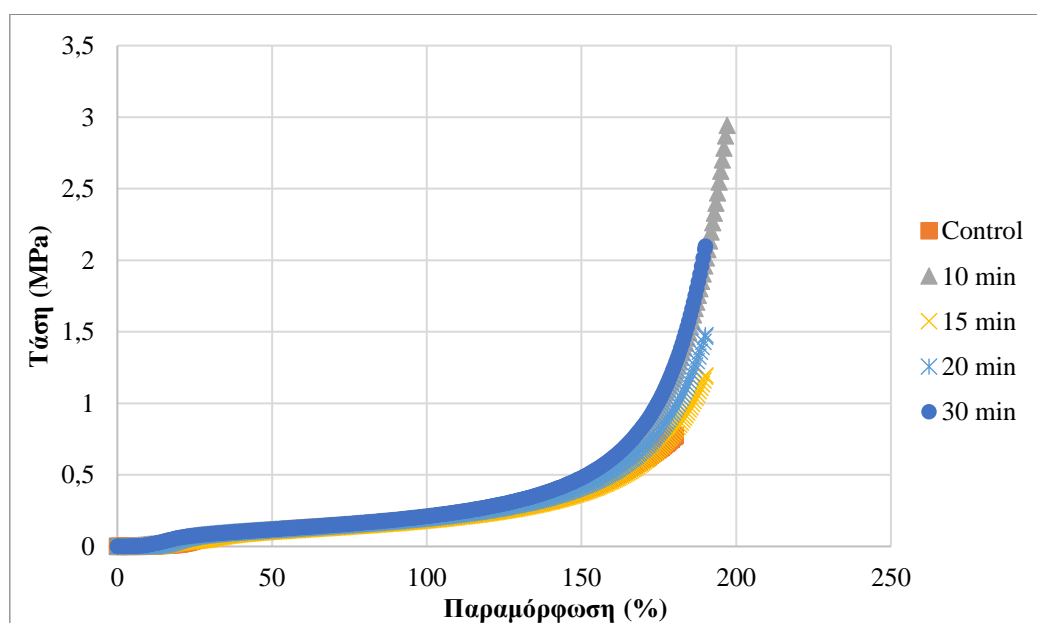
Σχήμα 33 Επίδραση περιβάλλοντος αποθήκευσης στη γωνία επαφής επεξεργασμένων με ψυχρό πλάσμα για 20 min δειγμάτων διογκωμένου πολυστυρενίου

8.1.2. Δοκιμή συμπίεσης

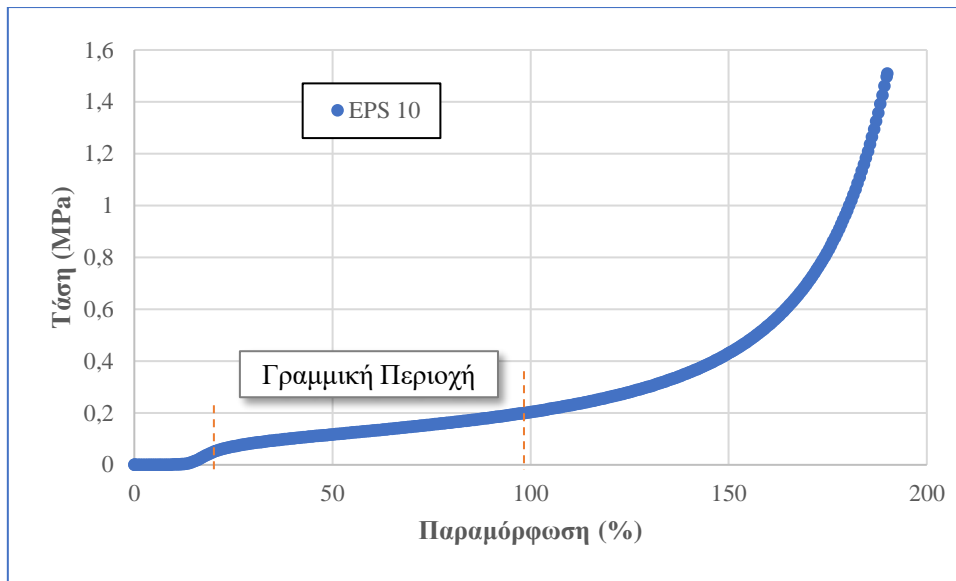
Άκρως σημαντικές κρίνονται επίσης οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών. Στη συγκεκριμένη μελέτη, ερευνήθηκε η επίδραση του ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης στην αντοχή σε συμπίεση που παρουσίασαν δείγματα διογκωμένου πολυστυρενίου κυλινδρικού σχήματος, διαμέτρου 2,1 cm και ύψους 1 cm, έπειτα από χρόνους επεξεργασίας 10, 15, 20 και 30 λεπτών. Όλα τα δείγματα συμπίεστηκαν μέχρι 95% του αρχικού τους όγκου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συνολικά στον Πίνακα 21. Όλες οι επεξεργασίες φαίνεται να οδήγησαν σε αύξηση της αντοχής του υλικού σε συμπίεση. Ανάμεσά τους, ξεχώρισε αυτή των 10 λεπτών, οδηγώντας σε αύξηση 204% της απαιτούμενης πίεσης. Την μικρότερη επίδραση από όλες, είχε η επεξεργασία των 15 λεπτών, οδηγώντας σε δείγματα με αντοχή συμπίεσης σχεδόν όμοια με εκείνη της εμπορικά διαθέσιμης μορφής του υλικού. Το Σχήμα 35 αναπαριστά ένα ενδεικτικό διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης για την απεικόνιση της γραμμικής περιοχής.

Πίνακας 21 Επίδραση χρόνου επεξεργασίας με πλάσμα στην αντοχή σε συμπίεση, δειγμάτων διογκωμένου πολυστυρενίου

Χρόνος Επεξεργασίας (Λεπτά)	Τάση (Compressive stress (MPa))	Παραμόρφωση (Compressive strain Displacement) (%)
0	1,066 ± 0,53	190,03 ± 10,95
10	3,24 ± 0,46	199,37 ± 1,45
15	1,195 ± 0,43	191,386 ± 3,05
20	1,478 ± 0,04	190,012 ± 0,01
30	2,018 ± 0,50	190,02 ± 0,01



Σχήμα 34: Επίδραση χρόνου επεξεργασίας με πλάσμα στην αντοχή σε συμπίεση, δειγμάτων διογκωμένου πολυστυρενίου



Σχήμα 35 Ενδεικτικό διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης απεικόνιση γραμμικής περιοχής

8.2. Συμπεράσματα

Στη μελέτη που διεξήχθη, διογκωμένο πολυστυρένιο διαθέσιμο στο εμπόριο, υπεβλήθη σε επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης, για διαφορετικούς χρόνους, προκειμένου να διερευνηθεί η μεταβολή μερικών εκ των πιο σημαντικών ιδιοτήτων του. Έπειτα από τις δοκιμασίες στις οποίες υποβάλλαμε τα δείγματα, προέκυψαν αποτελέσματα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να κριθεί η καταλληλότητα χρήσης του διογκωμένου πολυστυρενίου ως υλικό συσκευασίας. Η επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης αναμφίβολα μετέβαλλε τις επιφανειακές ιδιότητες των δειγμάτων, συγκεκριμένα την υδροφοβικότητα, καθιστώντας την επιφάνεια φανερά πιο υδρόφιλη. Η επίδραση της επεξεργασίας παρατηρήθηκε αισθητά πιο έντονα στο σημείο όπου η δέσμη του πλάσματος ερχόταν σε επαφή με την επιφάνεια του πολυμερούς, επιβεβαιώνοντας τον σημειακό χαρακτήρα της επεξεργασίας. Χαμηλότερες τιμές γωνίας επαφής παρατηρήθηκαν για χρόνο επεξεργασίας 20 min. Το υλικό δηλαδή κατέστη φανερά πιο υδρόφιλο, έπειτα από 20 min επεξεργασίας. Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με την μελέτη των Luan et al., (2019), οι οποίοι χρησιμοποίησαν πλάσμα Ar/H₂O ατμοσφαιρικής πίεσης σε επιφάνειες πολυστυρενίου, προκαλώντας την μεταβολή των επιφανειακών του ιδιοτήτων και την χάραξη (etching) της επιφάνειας (Luan, et al., 2019). Όσο αφορά το φαινόμενο γήρανσης, οι υδρόφιλες επιφανειακές ιδιότητες που προσδίδει το πλάσμα, φαίνεται να διαρκούν περισσότερο από 13 ημέρες. Ειδικά σε περιβάλλον χαμηλής σχετικής υγρασίας, η επίδραση διαρκεί ακόμα περισσότερο, συγκριτικά με περιβάλλοντα υψηλότερης σχετικής υγρασίας, που ο ρυθμός αύξησης της γωνίας επαφής παρουσιάζει ταχύτερα αυξανόμενη τάση. Παράλληλα, αποδείχθηκε ότι το πλάσμα επιδρά στην αντοχή του υλικού σε συμπίεση, καθιστώντας το πιο ανθεκτικό, ιδιαίτερα έπειτα από 10 λεπτά επεξεργασίας. Η επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης λοιπόν, φαίνεται ικανή να δημιουργήσει κατάλληλες προϋποθέσεις προκειμένου το διογκωμένο πολυστυρένιο να μπορέσει να λειτουργήσει

αποτελεσματικά σαν υλικό συσκευασίας, σε εφαρμογές όπου απαιτείται υδρόφιλη και ανθεκτική συσκευασία.

9. Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα

9.1. Συζήτηση

Η συγκεκριμένη μελέτη εστιάζει στην επίδραση του ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης στις ιδιότητες του πολυστυρενίου, σε μορφή φιλμ καθώς και στη διογκωμένη του μορφή. Το σύνολο των αποτελεσμάτων που συλλέχθηκαν μετά την επεξεργασία των δειγμάτων απεικονίζεται στον Πίνακα 22.

Πίνακας 22 Επίδραση ψυχρού πλάσματος στο πολυστυρένιο

		φιλμ πολυστυρενίου				διογκωμένο πολυστυρένιο			
		10 λεπτά	15 λεπτά	20 λεπτά	30 λεπτά	10 λεπτά	15 λεπτά	20 λεπτά	30 λεπτά
Γωνία επαφής		↓(10%)	↓(15%)	↓(68%)	↓(32%)	↓(33%)	↓(77%)	↓(86%)	↓(30%)
Διαπερατότητα σε υδρατμούς		↓(33%)	↓(37%)	↓(34%)	↓(18%)	-	-	-	-
Αντοχή σε εφελκυσμό	Tensile stress at Maximum Force (MPa)	↓(17%)	↓(7%)	↓(8%)	↓(5%)	-	-	-	-
	Tensile strain (Displacement) at Maximum Force (%)	↓(16%)	↓(14%)	↓(16%)	↓(14%)	-	-	-	-
	Maximum Force (N)	↓(17%)	↓(7%)	↓(7%)	↓(5%)	-	-	-	-
Αντοχή σε συμπίεση	Compressive stress (MPa)	-	-	-	-	↑(204%)	↑(12%)	↑(39%)	↑(89%)
	Compressive strain (Displacement) (%)	-	-	-	-	↑(5%)	↑(1%)	(0%)	(0%)

Η επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα οδήγησε σε σημαντική αύξηση της υδροφιλικότητας όλων των δειγμάτων, τόσο των φιλμ όσο και του διογκωμένου πολυστυρενίου. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι και για τις δύο μορφές υλικού, χρόνος επεξεργασίας 20 λεπτών φαίνεται να επιδρά σημαντικότερα στο υλικό, σε ότι αφορά την γωνία επαφής. Το φαινόμενο μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης, αυξάνει επιφανειακά το περιεχόμενο σε οξυγόνο των δειγμάτων, οδηγώντας σε αύξηση της υδροφιλικότητας. Το φαινόμενο μείωσης της υδροφοβικότητας παρατηρήθηκε πιο έντονα στα δείγματα διογκωμένου πολυστυρενίου σε σχέση με τα φιλμ, επιφέροντας μεταβολή στην γωνία επαφής από 100° περίπου, σε 14° έπειτα από 20 λεπτά επεξεργασίας. Και στις δύο μορφές του υλικού, από τις μετρήσεις αποδείχθηκε ο σημειακός χαρακτήρας της επεξεργασίας, με τις τιμές γωνίας επαφής στο σημείο όπου η δέσμη του πλάσματος ερχόταν σε επαφή με

το δείγμα, να είναι αισθητά μικρότερες σε σχέση με τις υπόλοιπες κατά μήκος του ίδιου δείγματος. Ο σημειακός χαρακτήρας της επεξεργασίας με πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης, έχει παρατηρηθεί επίσης κι σε άλλες μελέτες επεξεργασίας δειγμάτων, τόσο PS όσο και PE, PET και PP (Vesel *et al.* 2020; Luan *et al.* 2017; Kehrer *et al.* 2020). Σε ότι αφορά το φαινόμενο γήρανσης, η συμπεριφορά των δειγμάτων ήταν επίσης παρόμοια. Οι τιμές γωνίας επαφής εμφάνισαν την μεγαλύτερη αυξητική τάση μέσα στις 5 πρώτες ώρες μετά την επεξεργασία και επανήλθαν συνολικά γρηγορότερα στην περίπτωση που τα δείγματα συντηρούνταν σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας, στο δοχείο δηλαδή που περιείχε υπέρκορο διάλυμα χλωριούχου καλίου και βρισκόταν σε θερμοκρασία δωματίου (RH=84,34%, $\theta = 25$ °C). Όπως ήταν αναμενόμενο δηλαδή, στα περιβάλλοντα υψηλής σχετικής υγρασίας η δράση του πλάσματος παρήλθε γρηγορότερα σε σχέση με τα χαμηλότερης. Επιπλέον, στην περίπτωση των φιλμ, οι τιμές διαπερατότητας σε υδρατμούς, εμφάνισαν μεγαλύτερη μείωση στην περίπτωση χρόνου επεξεργασίας 15 λεπτών, με την τιμή να μεταβάλλεται από $2,06 \pm 0,57 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \text{ day kPa})^{-1}$ των μη επεξεργασμένων, σε $1,29 \pm 0,07 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \text{ day kPa})^{-1}$ των για 15 λεπτά επεξεργασμένων φιλμ. Παράλληλα, οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών, αντοχή σε εφελκυσμό για τα φιλμ και αντοχή σε συμπίεση στην περίπτωση της διογκωμένης μορφής, επίσης επηρεάστηκαν από την επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα. Ειδικότερα, το πλάσμα οδήγησε σε μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό των φιλμ, ιδιαίτερα στην περίπτωση επεξεργασίας 10 λεπτών, ωστόσο οι υπόλοιπες επεξεργασίες δεν φάνηκαν να επηρεάζουν αισθητά την ιδιότητα. Η μείωση της ανθεκτικότητας σε εφελκυσμό που παρατηρήθηκε, έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα αντίστοιχης μελέτης που διεξήχθη σε δείγματα τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET). Στην συγκεκριμένη μελέτη, φιλμ PET, έπειτα από επεξεργασία με πλάσμα Ar και O₂ εμφάνισαν μειωμένη ανθεκτικότητα σε εφελκυσμό, συγκριτικά με τα μη επεξεργασμένα δείγματα (Cioffi, *et al.*, 2005). Αντίστοιχα, η δεκάλεπτη επεξεργασία, φαίνεται να επηρέασε ισχυρότερα και την αντοχή σε συμπίεση που παρουσίασαν τα δείγματα διογκωμένου πολυστυρενίου, με τον χαρακτήρα του πλάσματος σε αυτήν την περίπτωση ωστόσο να επιδρά αυξητικά στην τάση του υλικού. Συνολικά, οι παραπάνω παρατηρήσεις υποδηλώνουν ότι το ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης τροποποίησε την επιφάνεια και τη δομή του πολυστυρενίου στις υπό εξέταση μορφές, ενώ ταυτόχρονα φανερή ήταν και η επίδρασή του στις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς, εκείνες που κρίνονται σημαντικές για εφαρμογές στη συσκευασία τροφίμων. Το πλάσμα λοιπόν δημιούργησε δυνατότητες ώστε να μεταβληθούν οι ιδιότητες του πολυστυρενίου επιλεκτικά, καθιστώντας έτσι εφικτή την διεύρυνση χρήσης του υλικού σε ακόμα περισσότερες εφαρμογές στον τομέα.

9.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η επεξεργασία με πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης έχει αξιολογηθεί για την αποτελεσματικότητα της στην μεταβολή των επιφανειακών ιδιοτήτων συσκευασιών τροφίμων από πολυμερή, από πλήθος ερευνητών στο παρελθόν. Σε αυτή την εργασία αναλύονται οι επιπτώσεις του ψυχρού πλάσματος στο πολυστυρένιο. Μελλοντικές έρευνες θα πρέπει να περιλαμβάνουν την αξιολόγηση τόσο των φιλμ όσο και της διογκωμένης μορφής πολυστυρενίου σε πραγματικά περιβάλλοντα τροφίμων,

προκειμένου να προσδιοριστεί εάν και πώς τυχόν επιδράσεις από το συστατικό τροφίμων αλληλεπιδρούν με τη συσκευασία. Σε αυτή την εργασία, οι ιδιότητες φραγμού σε υδρατμούς όλων των δειγμάτων μετρήθηκαν σε τυπικές συνθήκες. Ωστόσο, για την εμπορική χρήση αυτής της τεχνολογίας, είναι σημαντικό να μετρηθούν οι ιδιότητες φραγμού υπό ρεαλιστικές συνθήκες εφοδιαστικής αλυσίδας, καθώς το συγκεκριμένο υλικό είναι ευαίσθητο στις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας ή του επιπέδου υγρασίας του περιβάλλοντος στο οποίο συντηρείται.

Το ψυχρό πλάσμα που εφαρμόστηκε, δημιουργεί μια ποικιλία διαφορετικών τύπων δραστικών ειδών μέσω μιας σειράς πολύπλοκων αντιδράσεων. Αντικείμενο μελλοντικής έρευνας θα μπορούσε να αποτελέσει η λεπτομερής χαρτογράφηση αυτών των αντιδράσεων προκειμένου να καταλήξουμε στην πλήρη κατανόηση των μηχανισμών που οδηγούν στις παρατηρούμενες αλλαγές. Η μαθηματική μοντελοποίηση των δομικών αλλαγών στα επεξεργασμένα με πλάσμα πολυμερή, θα παρέχει επίσης περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τις αλλαγές που πραγματοποιούνται από το ψυχρό πλάσμα σε μοριακό επίπεδο. Στο ίδιο πλαίσιο, μελέτες θα μπορούσαν να εστιάσουν στην κοινή συμπεριφορά που παρουσίασαν τα υλικά, σε ότι αφορά τις τιμές της γωνίας επαφής, οι οποίες μετά το πέρας 20 λεπτών επεξεργασίας ενώ ακολουθούσαν μειούμενη τάση, άρχισαν εκ νέου να αυξάνονται. Αντίστοιχα, θα μπορούσε να μελετηθεί η αύξηση του ρυθμού διαπερατότητας σε υδρατμούς μετά από χρόνο επεξεργασίας 15 λεπτών, όπως παρατηρήθηκε στην εν λόγω μελέτη σχετικά με την περίπτωση των δειγμάτων φιλμ. Συνεχίζοντας, περαιτέρω έρευνα θα μπορούσε να αφορά την γήρανση του διογκωμένου πολυστυρενίου, προκειμένου να προσδιοριστεί επακριβώς το χρονικό διάστημα που απαιτείται για να παρέλθει η επίδραση του πλάσματος και το υλικό να γίνει ξανά υδρόφοβο. Τέλος, για την πλήρη αποσαφήνιση και μαθηματική μοντελοποίηση του φαινομένου γήρανσης των φιλμ, θα μπορούσαν να γίνουν επιπρόσθετες μετρήσεις της γωνίας επαφής στο διάστημα 0 – 5 ωρών.

Στην περίπτωση των συστημάτων ενεργού συσκευασίας, έχει αποδειχθεί ότι το πλάσμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο για τον έλεγχο της απελευθέρωσης δραστικών ενώσεων. Ο τομέας αυτός θα πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη για την ανάπτυξη και την εφαρμογή καινοτόμων προσαρμοσμένων ενεργών υλικών όπου η κινητική διάχυσης παγιδευμένων ενεργών μορίων μπορεί να ελεγχθεί εξωτερικά ανά πάσα στιγμή κατά τη διάρκεια ζωής του προϊόντος, παρέχοντας την δυνατότητα παρέμβασης τη στιγμή που κρίνεται αναγκαίο.

III. Βιβλιογραφία

- Adler, H. et al., 1999. Trends in polymer chemister 1998. *Acta Polymerica*, 50(7), pp. 232-239.
- Akischev, Y. et al., 2008. Studies on cold plasma-polymer surface interaction by example of PP and PET-films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Volume 41.
- ASTM D695-15, 2016. *Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics*, s.l.: ASTM International.
- ASTM D882-12, 2018. *Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*, s.l.: ASTM International.
- ASTM E96/E96M-14, 2015. *Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials*, s.l.: s.n.
- Bakhshzadmahmoudi, M., Jamali, S. & Ahmadi, E., 2022. Wettability modification of polystyrene surface by cold atmospheric pressure plasma jet. *Colloid and Polymer Science*, Volume 300, pp. 103-110.
- Barlow, C. & Morgan, D., 2013. Polymer film packaging for food: An environmental assessment. *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 78, pp. 74-80.
- Bartis, E. A. J. et al., 2015. Polystyrene as a model system to probe the impact of ambient gas chemistry on polymer surface modifications using remote atmospheric pressure plasma under well-controlled conditions. *Biointerphases*, Volume 10.
- Bourke, P. et al., 2018. The Potential of Cold Plasma for Safe and Sustainable Food Production. *Trends in Biotechnology*, 36(6), pp. 615-626.
- Carneiro de Oliveira, J. et al., 2021. Mechanical properties of plasma polymer films: a review. *SN Applied Sciences*, 3(6).
- Cathelin, C. et al., 2018. Polypropelene. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Cech, V., Cechalova, B., Trivedi, R. & Studynka, J., 2009. Single layer and multilayered films of plasma polymers analyzed by nanoindentation and spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*, 517(21), pp. 6034-6037.
- Cech, V., Vanek, J., Goruppa, A. & Jones, F., 2005. RF-power-controlled young's modulus of plasma-polymerized organosilicon films. *Journal of Materials Science*, Τόμος 40, pp. 5099-5102.
- Chaiwong, C. et al., 2010. Effect of plasma treatment on hydrophobicity and barrier property of polylactic acid. *Surface and Coatings Technology*, Volume 204, pp. 2933-2939.
- Choi, W. S., Singh, S. & Lee, Y. S., 2016. Characterization of edible film containing oils in hydroxypropyl methylcellulose and its effect on quality attributes of "Formosa" plum (*Prunus salinica* L.). *LWT*, Volume 70, pp. 213-222.

- Cioffi, M., Voorwald, H., Hein, L. & Ambrosio, L., 2005. Effect of cold plasma treatment on mechanical properties of PET/PMMA composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(5), pp. 615-623.
- Derraik, J. G., 2002. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Marine Pollution Bulletin*, 44(9), pp. 842-852.
- Di, L., Zhang, J. & Zhang, X., 2018. A review on the recent progress, challenges, and perspectives of atmospheric - pressure cold plasma for preparation of supported metal catalysts. *Plasma Processes and Polymers*, 15(5).
- Ding, Z., Liu, D., Zhao, K. & Han, Y., 2021. Optimizing Morphology to Trade off Charge Transport and Mechanical Properties of Stretchable Conjugated Polymer Films. *Macromolecules*, 54(9), pp. 3907-3926.
- Echte, A., Haaf, F. & Hambrecht, J., 1981. Half a Century of Polystyrene- A Survey of the Chemistry and Physics of a Pioneering Material. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 20(4), pp. 344-361.
- Fridman, A., Chirokov, A. & Gutsol, A., 2005. Non- thermal atmospheric pressure discharge. *Journal of Physics D.: applied Physics*, Volume 38.
- Friedrich, J., 2011. Mechanisms of plasma polymerization - reviewed from a chemical point of view. *Plasma Processes and Polymers*, Τόμος 8, pp. 783-802.
- Friedrich, J., 2012. *The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces: Advanced Techniques for Surface Design*. s.l.:Wiley & Sons.
- Garavand, F. et al., 2017. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104(Part A), pp. 687-707.
- Garcia, D. και συν., 2008. Durability of the wettability properties of a polypropylene film with a low-pressure CH₄-O₂ plasma treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(2), pp. 1201-1207.
- Greenspan, L., 1977. Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. *Journal of research of the National Bureau of Standards and Technology*, 81A(1), pp. 89-96.
- Gupta, R. & Dudeja, P., 2017. Chapter 46 Food packaging. In: *Food Safety in the 21st Century*. s.l.:Academic Press, pp. 547-553.
- Gurunvenket, S., Mohan Rao, G., Komath, M. & Raichur, A. M., 2004. Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene. *Applied Surface Science*, 236(1-4), pp. 278-284.
- Hafsa, J. et al., 2016. Physical, antioxidant and antimicrobial properties of chitosan films containing Eucalyptus globulus essential oil. *LWT*, Volume 68, pp. 356-364.
- Hage, M. et al., 2022. Cold plasma surface treatments to prevent biofilm formation in food industries and medical sectors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, Volume 106, pp. 81-100.

- Haider, S., Kausar, A. & Muhammad, B., 2017. Overview on Polystyrene/ Nanoclay Composite: Physical Properties and Application. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 56(9), pp. 917-931.
- Han, J.-W., Ruiz-Garcia, L., Qian, J.-P. & Yang, X.-T., 2018. Food Packaging: A Comprehensive Review and Future Trends. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17(4), pp. 860-877.
- Hertwig, C., Meneses, N. & Mathys, A., 2018. Cold atmospheric pressure plasma and low energy electron beam as alternative nonthermal decontamination technologies for dry food surfaces: A review.. *Trends in Food Science & Technology*, Volume 77, pp. 131-142.
- Hertwig, C., Reineke, K., Rauh, C. & Schluter, O., 2017. Factors involved in Bacillus spore's resistance to cold atmospheric pressure plasma. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, Volume 43, pp. 173-181.
- Ho, B. T., Roberts, T. K. & Lucas, S., 2018. An overview on biodegradation of polystyrene and modified polystyrene: the microbial approach. *Critical Review In Biotechnology*, 38(2), pp. 308-320.
- Hongkeab, T. & Dittanet, P., 2016. *Mechanical behavior of polystyrene-grafted natural rubber/natural rubber blend: Effect of polystyrene grafting percentage*. s.l., Trans Tech Publications Ltd, pp. 308-313.
- Jarvis, K. L. et al., 2017. Comparing three techniques to determine the water vapour transmission rates of polymers and barrier films. *Surfaces and Interfaces*, Volume 9, pp. 182-188.
- Ji, H. et al., 2018. Effects of Dielectric Barrier Discharge (DBD) Cold Plasma Treatment on Physicochemical and Functional Properties of Peanut Protein. *Food and Bioprocess Technology*, Volume 11, pp. 344-354.
- Kaavya, R. et al., 2021. Emerging non-thermal technologies for decontamination of Salmonella in food. *Trends in Food Science and Technology*, Volume 112, pp. 400-418.
- Kausar, A., 2022. Advances in polystyrene/ graphene nanoplatelet nanocomposites. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 38(1), pp. 130-146.
- Kehrer, M. et al., 2020. Surface functionalization of polypropylene using a cold atmospheric pressure plasma jet with gas water mixtures. *Surface and Coatings Technology*, Volume 384.
- Kodaira, F., Mota, R. & Moreira Jr, P., 2016. Thin films growth by PIID technique from hexamethyldisilazane/argon mixture. *Surface and Coatings Technology*, Volume 284, pp. 400-403.
- Koralege, R. H. & Jayasuriya, C. K., 2015. Synthesis and Characterization of Polystyrene-Clay Composites. *Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences (JETEAS)*, 6(4), pp. 248-252.

- Kostov, K. et al., 2014. Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet. *Applied Surface Science*, Volume 314, pp. 367-375.
- Krepker, M. et al., 2017. Active food packaging films with synergistic antimicrobial activity. *Food Control*, Volume 76, pp. 117-126.
- Lee, J. et al., 2017. Use of Atmospheric Pressure Cold Plasma for Meat Industry. *Food Science of Animal Resources*, 37(4), pp. 477-485.
- Licciardello, F., 2017. Packaging, blessing in disguise. Review on its diverse contribution to food sustainability. *Trends in Food Science & Technology*, Volume 65, pp. 32-39.
- Ligot, S. et al., 2015. Correlation Between Mechanical Properties and Cross-Linking Degree of Ethyl Lactate Plasma Polymer Films. *Plasma Processes and Polymers*, 12(6), pp. 508-518.
- Liu, D. & Lu, X., 2014. *Low temperature plasma technology*. s.l.:CRC Press.
- Lommatzsch, U. et al., 2007. Atmospheric Pressure Plasma Jet Treatment of Polyethylene Surfaces for Adhesion Improvement. *Plasma Processes and Polymers*, Volume 4.
- Luan, P. et al., 2019. Effect of water vapor on plasma processing at atmospheric pressure: Polymer etching and surface modification by an Ar/H₂O plasma jet. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 37(3).
- Maraschin, N., 2005. Polyethylene, Low Density. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Mayookha, V. et al., 2023. Ozone and cold plasma: Emerging oxidation technologies for inactivation of enzymes in fruits, vegetables, and fruit juices. *Food Control*, Volume 144.
- Medard, N., Soutif, J. C. & Poncin-Epaillard, F., 2002. Characterization of CO₂ plasma-treated polyethylene surface bearing carboxylic groups. *Surface and Coatings Technology*, Volume 160, pp. 197-205.
- Mehta, D. και συν., 2022. Cold plasma processing improved the extraction of xylooligosaccharides from dietary fibers of rice and corn bran with enhanced in-vitro digestibility and anti-inflammatory responses. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, Τόμος 78.
- Mensitieri, G. et al., 2011. Processing and shelf life issues of selected food packaging materials and structures from renewable resources. *Trends in Food Science & Technology*, 22(2-3), pp. 72-80.
- Mohajerani, A., Ashdown, M., Abdihashi, L. & Nazem, M., 2017. Expanded polystyrene geofoam in pavement construction. *Construction and Building Materials*, Volume 157, pp. 438-448.

- Mohd-Nizam, N. H. et al., 2021. Physical, thermal, mechanical, antimicrobial and physicochemical properties of starch based film containing aloe vera: a review. *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 15, pp. 1572-1589.
- Morgan, D., 2010. Recycling multi-layer barrier packaging waste. PhD thesis. *University of Cambridge*.
- Muranyi, P., Wunderlich, J. & Heise, M., 2008. Influence of relative gas humidity on the inactivation efficiency of a low temperature gas plasma. *Journal of Applied Microbiology*, 104(6), pp. 1659-1666.
- Nehra, V., Kumar, A. & Dwivedi, H. K., 2008. Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources. *International Journal of Engineering*, 2(1).
- Noshirvani, N. et al., 2017. Cinnamon and ginger essential oils to improve antifungal, physical and mechanical properties of chitosan- carboxymethyl cellulose films. *Food Hydrocolloids*, Volume 70, pp. 36-45.
- Pankaj, S. et al., 2014. Applications of cold plasma technology in food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 35(1), pp. 5-17.
- Peelman, N. et al., 2013. Application of bioplastics for food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 32(2), pp. 128-141.
- Ramli Sulong, N. H., Mustapa, S. A. S. & Abdul Rashid, M. K., 2019. Application of expanded polystyrene (EPS) in buildings and constructions: A review. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(20).
- Reuter, S., Von Woedtke, T. & Weltmann, K.-D., 2018. The kINPen—a review on physics and chemistry of the atmospheric pressure plasma jet and its applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(23).
- Ribeiro-Santos, R., Andrade, M., Ramos de Melo, N. & Sanches-Silva, A., 2017. Use of essential oils in active food packaging: Recent advances and future trends. *Trends in Food Science & Technology*, Volume 61, pp. 132-140.
- Sanuja, S., Agalya, A. & Umopathy, M., 2014. Studies on Magnesium Oxide Reinforced Chitosan Bionanocomposite Incorporated with Clove Oil for Active Food Packaging Application. 63(14), pp. 733-740.
- Sawalha, H. et al., 2022. Plastic containers contacting water and food : A comparison of selected global chemical regulations. *Environmental Quality Management*, 31(4), pp. 221-224.
- Schluter, O. et al., 2013. Opinion on the use of plasma processes for treatment of foods. *Molecular Nutrition & Food Research*, 57(5), pp. 920-927.
- Schmidt-Bleker, A., Bansemer, R., Reuter, S. & Weltmann, K.-D., 2016. How to produce an NOx- instead of Ox-based chemistry with a cold atmospheric plasma jet. *Plasma Processes and Polymers*, 13(11), pp. 1120-1127.

- Schneider, J. et al., 2019. Silicon oxide barrier coatings deposited on polymer materials for applications in food packaging industry. *Processes and Polymers*, 6(SUPPL. 1), pp. S700- S704.
- Sharma, S. & Singh, K. R., 2022. Effect of atmospheric pressure cold plasma treatment time and composition of feed gas on properties of skim milk. *LWT*, Volume 154.
- Siracusa, V., Rocculi, P., Santina, R. & Marco Dalla, R., 2008. Biodegradable polymers for food packaging: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 19(12), pp. 634-643.
- Sunil, K. D. et al., 2022. Cold atmospheric plasma therapy in wound healing. *Process Biochemistry*, Volume 112, pp. 112-123.
- Tendero, C. et al., 2006. Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(1), pp. 2-30.
- Tock, R. W., 1983. Permeabilities and water vapor transmission rates for commercial polymer films. *Advances in Polymer Technology*, 3(3), pp. 223-231.
- Toda, M. et al., 2018. Young's modulus of plasma-polymerized allylamine films using micromechanical cantilever sensor and laser-based surface acoustic wave techniques. *Plasma Processes and Polymers*, Volume 1.
- Tolouie, H., Hashemi, M., Mohammadifar, A. M. & Ghomi, H., 2017. Cold atmospheric Plasma Manipulation of Proteins in Food Systems. *Critical Review in Food Science and Nutrition*.
- Tyagi, P., Salem, K. S., Hubbe, A. M. & Pal, L., 2021. Advances in barrier coatings and film technologies for achieving sustainable packaging of food products- A review. *Trends in Food Science and Technology*, Volume 115, pp. 461-485.
- Upadhyay, D. και συν., 2004. Surface oxygenation of polypropylene using an air dielectric barrier discharge: the effect of different electrode-platen combinations. *Applied Surface Science*, 229(1-4), pp. 352-364.
- Vanderroost, M., Ragaert, P., Devlieghere, F. & Meulenaer, D. B., 2014. Intelligent food packaging: The next generation. *Trends in Food Science & Technology*, 39(1), pp. 47-62.
- Vatsla, G., Deblina, B. & Swarup, R., 2022. A Comprehensive Review of Biodegradable Polymer-Based Films and Coatings and Their Food Packaging Applications. *Materials*, 15(17).
- Vesel, A., 2010. Modification of polystyrene with a highly reactive cold oxygen plasma. *Surface and Coatings Technology*, 205(2), pp. 490-497.
- Vesel, A. & Mozetic, M., 2012. Surface modification and ageing of PMMA polymer by oxygen plasma treatment. *Vacuum*, 86(6), pp. 634-637.
- Vesel, A. & Primc, G., 2020. Investigation of Surface Modification of Polystyrene by a Direct and Remote Atmospheric-Pressure Plasma Jet Treatment. *Materials*, Volume 13.

Veuillet, M. et al., 2017. Macroscopic control of DMAHEMA and HEMA plasma polymerization to tune the surface mechanical properties of hydrogel-like coatings. *Plasma Processes and Polymers*, 14(10).

Watkins, B. C., 2000. Responses of Horticultural Commodities to High Carbon Dioxide as Related to Modified Atmosphere Packaging. *Hort Technology*, 10(3).

Xu, L., Garner, L. A., Tao, B. & Keener, M. K., 2017. Microbial Inactivation and Quality Changes in Orange Juice Treated by High Voltage Atmospheric Cold Plasma. *Food and Bioprocess Technology*, Volume 10, pp. 1778-1791.

Ya-Qi, C., Jun-Hu, C. & Da-Wen, S., 2020. Chemical, physical and physiological quality attributes of fruit and vegetables induced by cold plasma treatment: Mechanisms and application advances. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 60(16), pp. 2676-2690.

Yopez, V. X. & Keener, M. K., 2016. High Voltage Atmospheric Cold Plasma (HVACP) Hydrogenation of Soybean Oil Without Trans- Fatty Acids. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 38(A), pp. 169-174.

Yoshishisa, K., 2013. Hydrophilic modification of plastic surface by using microwave plasma irradiation. *IHI Engineering Review*, 46(1), pp. 29-33.

Zajíčková, L. et al., 2001. Plasma modification of polycarbonates. *Surface and Coatings Technology*, Volume 142-144, pp. 449-454.

Zhang, Y., Xue, S., Li, L. & Ben Jar, P.-Y., 2019. Quantification of strain-induced damage in semi-crystalline polymers: a review. *Journal of Materials Science*, Τόμος 54, pp. 62-82.

Zhu, Y., Li, C., Cui, H. & Lin, L., 2020. Feasibility of cold plasma for the control of biofilms in food industry. *Trends in Food Science & Technology*, Volume 99, pp. 142-151.

Ziuzina, D., Cullen, P., Gilmore, B. & Bourke, P., 2017. Microbiological interactions with cold plasma. *Journal of Applied Microbiology*, 123(2), pp. 308-324.

Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, Σ., 1994. *Οδηγία 94/62/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 20ής Δεκεμβρίου 1994 για τις συσκευασίες και τα απορρίμματα συσκευασίας.*

Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, Σ., 2004. *Κανονισμός (ΕΚ) ΑΡΙΘ. 1935/2004 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου σχετικά με τα υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα.*

Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, Σ., 2019. *Οδηγία 2019/904.*