

Effect of Plasma on Polyethylene by Positron Lifetime Spectroscopy

Maryam Azizi¹, Mahdieh Bakhtiari Ramezani², Effat Yahaghi^{1*}, Mojtaba Nohekhan²

1. Department of Physics, Imam Khomeini International University, Postal Code 3414896818, Qazvin, Iran
2. Plasma and Fusion Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O. Box 14395-836, Tehran, Iran

Received: 30 July 2022, accepted: 28 November 2022

ABSTRACT

Hypothesis: The use of plasma is widely used as a method to change polymer surfaces. The use of atmospheric cold plasma has more advantages than other plasma, laser and X-ray methods. This method is simple and it uses inexpensive equipment. Considering the many uses of polyethylene in industry, it can be effective to investigate its changes against cold plasma.

Methods: A dielectric barrier discharge (DBD) plasma under atmospheric pressure was used to increase the hydrophobicity of low-density polyethylene (LDPE). After studying the optical emission spectrum (OES) of the produced plasma, its effects on surface and depth changes including surface morphology, chemical composition and polymer crystal structure were studied through scanning electron microscopy (SEM), attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffractometry (XRD) and positron lifetime spectroscopy (PALS). Moreover, the contact angle analysis (CA) was used to examine the changes in the hydrophobicity of the polymer.

Finding: Based on the data from FTIR and XRD analyses, it was found that plasma irradiation for 180 s affects the depth of a few nanometers of the polyethylene surface and does not cause significant changes in the chemical bonds and crystal structure of the polymer. In other words, plasma radiation can be used for nanometer-scale modification of the surface. On the other hand, the SEM images indicate that the plasma radiation changes the primary flat surface of the polymer into a porous surface. The results of CA analysis, while confirming this issue, show an increase in the hydrophobicity of the polymer after plasma irradiation. The results of PALS spectroscopy also reveal that at micron depth due to the sudden rise in temperature during plasma irradiation, the free volume of the material increases as a result of pore merging.

Keywords:

Plasma,
Polymer,
Polyethylene,
spectroscopy,
positron lifetime spectroscopy

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yahaghi@sci.ikiu.ac.ir

Please cite this article using:

Azizi M., Bakhtiari Ramezani M, Yahaghi E., Nohekhan M., Effect of Plasma on Polyethylene by Positron Lifetime Spectroscopy, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 381-391, 2022.

بررسی اثر پلاسما بر پلی اتیلن با طیف‌نمایی طول عمر پوزیترون

مریم عزیزی^۱، مهدیه بختیاری رضانی^۲، عفت یاحقی^{۱*}، مجتبی نوحه‌خوان^۲

۱- قزوین، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، گروه فیزیک، کد پستی ۳۴۱۴۸۹۶۸۱۸

۲- تهران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده پلاسما و گداخت هسته‌ای، صندوق پستی ۱۴۳۹۵-۸۳۶

دریافت: ۱۴۰۱/۵/۸، پذیرش: ۱۴۰۱/۹/۷

چکیده

فرضیه: استفاده از پلاسما به‌عنوان روشی برای تغییرات سطوح پلیمر کاربردهای فراوانی دارد. استفاده از پلاسمای سرد فشار جو به‌دلیل سادگی و نیاز نداشتن به تجهیزات گران‌قیمت، از برتری‌های بیشتری نسبت به سایر روش‌های پلاسما، لیزر و پرتو X برخوردار است. با توجه به کاربردهای زیاد پلی‌اتیلن در صنعت، بررسی تغییرات آن در اثر پلاسمای سرد می‌تواند مؤثر باشد.

روش‌ها: در این پژوهش، از پلاسمای تخلیه سد دی‌الکتریک (DBD) فشار جو برای افزایش ماهیت آب‌گریزی پلی‌اتیلن کم‌چگالی (LDPE)، استفاده شد. پس از مطالعه طیف گسیل نوری (OES) پلاسمای تولید شده، آثار آن در تغییرات سطحی و عمقی همچون شکل‌شناسی سطح، ترکیب شیمیایی و ساختار بلوری پلیمر با میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM)، طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه با بازتاب کلی تضعیف‌شده (ATR-FTIR)، پراش‌سنجی پرتو X (XRD) و طیف‌نمایی طول عمر پوزیترون (PALS) بررسی شد. همچنین از آزمون زاویه تماس به‌منظور بررسی تغییرات در آب‌گریزی پلیمر استفاده شد.

یافته‌ها: از داده‌های ATR-FTIR و XRD مشخص شد، تابش پلاسما به‌مدت ۱۸۰ s در محدوده عمق چند نانومتری سطح پلی‌اتیلن اثر داشته است و تغییر شایان توجهی در پیوندهای شیمیایی و ساختار بلوری پلیمر ایجاد نمی‌کند. به‌عبارتی می‌توان از تابش پلاسما برای اصلاح نانومتری سطح استفاده کرد. از طرفی تصاویر SEM نشان می‌دهد، تابش پلاسما سطح صاف پلیمر اولیه را به سطحی پر از منافذ تبدیل می‌کند. نتایج آزمون زاویه تماس ضمن تأیید این موضوع، بیشتر شدن آب‌گریزی پلیمر پس از تابش پلاسما را نشان می‌دهد. نتایج طیف‌نمایی PALS نیز نشان می‌دهد، در عمق‌های میکرومتری به‌دلیل افزایش ناگهانی دما هنگام تابش پلاسما، حجم آزاد ماده به‌دلیل ترکیب تک‌حفره‌ها با یکدیگر، بزرگ‌تر می‌شود.

واژه‌های کلیدی

پلاسما،

پلیمر،

پلی‌اتیلن،

طیف‌نمایی،

طیف‌نمایی طول عمر پوزیترون

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

yahaghi@sci.ikiu.ac.ir

مقدمه

امروزه اصلاح گزینشی خواص سطح پلیمرها با روش‌های مختلف کاربردهای فراوانی دارد. معمولاً برای بهبود چسبندگی و ترشوندگی از روش‌هایی مانند لیزر، تابش پرتو X، گاما و پلاسما برای اصلاح سطح استفاده می‌شود تا خواص سطحی پلیمر را تغییر دهد. خواصی که معمولاً مدنظر هستند، عبارت از آب‌گریزی یا آب‌دوستی، تغییرات زبری سطح و کشش سطحی هستند. یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای تغییرات اصلاحی سطح، استفاده از پلاسما به‌عنوان مجموعه‌ای از یون‌ها، الکترون‌ها و رادیکال‌های آزاد است که سطح انرژی بیشتری نسبت به سایر حالت‌های مواد (جامد، مایع و گاز) دارد. در حال حاضر استفاده از این روش به دلیل ارزانی، سازگاری با محیط‌زیست، مطمئن بودن و کاربردپذیری برای هندسه‌های متفاوت مورد توجه قرار گرفته است. همچنین، با تغییرات ولتاژ و جریان می‌توان الگوهای متفاوتی را برای اصلاح سطح به دست آورد [۱،۲]. پلاسمای فشار جو به دلیل مقدار یونش کم و دمای الکترونی کم، به‌عنوان گزینه مناسبی برای اصلاح سطوح پلیمری و مواد حساس مطرح است. در پلاسمای گرمایی دمای الکترون با دمای یون برابر شده و بر اثر انرژی زیاد ذرات، تغییرات شدیدی در ماده به وجود می‌آید. در نتیجه این نوع پلاسماها به دلیل تخریب گرمایی ماده، برای اصلاح خواص سطوح مناسب نیستند. تولید پلاسما با روش تخلیه تابان به دلیل دمای کم، نیازداشتن به خلأ و صرفه اقتصادی، کاربردهای فراوانی در صنعت پیدا کرده است که از مهم‌ترین این کاربردها می‌توان به اصلاح خواص سطوح پلیمری اشاره کرد [۳،۴].

پلاسمای سرد باعث کندوپاش و تولید رادیکال در سطح پلیمر می‌شود. در حالت کندگی کاهش جرم پلیمر اتفاق می‌افتد و لایه‌ای از سطح پلیمر جدا می‌شود که به نوع پلیمر و سطح انرژی پلاسما بستگی دارد. کندگی مختص لایه سطحی است و لایه‌های داخلی و توده پلیمرها خیلی کم تحت تأثیر این پدیده قرار می‌گیرند و با شکست پیوند شیمیایی در پلیمر و تولید رادیکال‌های زنجیر پلیمری همراه است. پلیمرهای دارای گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند کربوکسیلی و استری، حساسیت زیادی در برابر پلاسما نشان می‌دهند. در بعضی شرایط پلیمرها در محیط پلاسما سیگنال‌های رزونانس چرخشی الکترونی ایجاد می‌کنند که نشان‌دهنده تولید برخی رادیکال‌هاست. در فرایند پاشش، اکسیژن و نیتروژن فعال شده به صورت رادیکال‌های آزاد با سطح پلیمر واکنش داده و گروه‌های هیدروکسیل، کربونیل، کربوکسیل، آمین و امید روی سطح پلیمر تشکیل می‌دهند و باعث تغییراتی در خواص سطحی پلیمر، مثل تغییر آب‌گریزی به آب‌دوستی می‌شوند.

سامانه پلاسمای تخلیه تابان از دو یا چند الکتروند فلزی تشکیل شده

است. هنگامی که ولتاژ زیاد اعمال می‌شود، تخلیه قوسی کم‌جریان در الکترودها ایجاد می‌شود [۵]. تخلیه تابان به‌طور عمده با قوس شعله مشخص می‌شود. ابتدا، تخلیه در نزدیک‌ترین شکاف تشکیل می‌شود، سپس ریشه قوس به‌واسطه سرعت شار گاز، در امتداد سطح الکترودها کشیده می‌شود [۱،۶]. از طرفی هندسه، ساختار و جنس الکترودها در شکل‌گیری خواص پلاسما اثر شایان توجهی دارند. رایج‌ترین هندسه برای این نوع از تخلیه‌ها، استفاده از الکترودهای میله‌ای واگراست. بررسی پژوهش‌های انجام‌شده نشان می‌دهد، افزون بر اینکه هندسه قرارگیری الکترودها نسبت به هم و فاصله بین آن‌ها در طیف و نوع پلاسمای تولیدی مؤثرند، طول عمر آن‌ها نیز از پارامترهای مهمی است که در طیف پلاسما اثر دارد و لازم است از نظر اقتصادی بررسی شود.

برای بررسی تغییرات سطح پلیمر، روش‌های مختلفی مانند زاویه تماس، طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوری با بازتاب کلی تضعیف‌شده (ATR-FTIR)، پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپی الکترونی پوشی گسیل میدانی (FE-SEM)، میکروسکوپ تونلی پوشی (STM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) به کار گرفته می‌شوند. در آزمون سطح تماس، از ترشوندگی سطح با مایعات برای تخمین انرژی سطحی استفاده می‌شود. این آزمایش‌های سطحی دارای عمق نفوذ 3 \AA تا 500 \AA بوده و از نظر قیمت بسیار متفاوت هستند. روش زاویه تماس جزو آزمون‌های ارزان و روش‌های طیف‌نمایی فوتوالکترون پرتو X (XPS) و استاندارد رمزنگاری پیشرفته (advanced encryption standard, AES) بسیار گران هستند. بسته به نوع اطلاعات استخراجی می‌توان از این آزمون‌ها برای بررسی سطح پلیمر استفاده کرد. طیف‌نمایی طول عمر نابودی پوزیترون (positron annihilation lifetime spectroscopy, PALS) نیز روشی غیرمخرب برای بررسی تخلخل مواد، حفره‌ها و آسیب‌های جامدات و پلیمرهاست که می‌تواند در شناسایی تغییرات پلیمرها بر اثر عوامل مختلف مانند فرایند پخت، پرتودهی و ارائه ناخالصی‌های کنترل‌شده، ابزاری بی‌نظیر و کارآمد باشد [۷-۹].

از پلاسماهای مختلفی برای تولید رادیکال‌های مختلف و تغییرات سطح استفاده‌های زیادی شده است [۱۰]. Chen و همکاران [۱۱] از پلاسما برای تغییرات سطح پلی اتیلن استفاده کرده‌اند و نشان دادند، تغییرات در حد چند آنگستروم و نه حجمی می‌تواند در پلیمر به وجود آید. مطالعات نشان می‌دهد، ولتاژ، جریان و زمان تابش پلاسما می‌تواند تغییرات شیمیایی و فیزیکی در ساختار پلاسما به وجود آورد. Inagaki [۱۲] تغییرات شیمیایی و فیزیکی را بدین ترتیب توضیح داد که در تغییرات شیمیایی شکست پیوند شیمیایی در پلیمر به‌وسیله پلاسما و واکنش با رادیکال‌های تولیدی در زنجیر پلیمری انجام می‌شود. در این

پلی اتیلن با کد LH00750 تهیه شده در پتروشیمی بندر امام با چگالی 0.917 g/mL تا 0.922 g/mL بودند که مطابق استاندارد TSTM209B آماده شده‌اند. دانه‌ها زیر پرس گرم به ورق با ابعاد $10 \times 10 \text{ mm}^2$ و ضخامت $2/2 \text{ mm}$ تبدیل شدند. این ورق‌ها با ابعاد $2 \times 2 \text{ mm}^2$ تقسیم شده‌اند تا در معرض تابش قرار گیرند. مدت تابش بین 5 s تا 180 s بود و تابش‌دهی با دستگاه تخلیه تابان که در ادامه توضیحات آن آمده است، انجام شد. پس از تابش‌دهی پلیمرها، برای بررسی اثر پلاسما سرد بر پلی اتیلن کم‌چگالی آزمایش‌های مختلفی انجام شد تا تغییرات ساختار شیمیایی و فیزیکی بررسی شود. ساختار شیمیایی با آزمون ATR-FTIR، تغییرات ترکیب شیمیایی با آزمون XRD و تغییرات فیزیکی روی سطح با آزمون‌های FE-SEM و زاویه تماس بررسی شد. تغییرات فیزیکی در حد نانومتر نیز با آزمایش PALS اندازه‌گیری شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

در شکل ۱ (a) نمای از دستگاه پلاسما تخلیه تابان و در شکل ۱ (b) پلاسما تولیدشده بین دو الکترود واگرا و هندسه تابش به پلی اتیلن، نشان داده شده است. این دستگاه در شرکت توسعه فناوری پلاسما در ایران ساخته شده و پلاسما در این هندسه با زمان‌های مختلف بین 5 s تا 180 s به‌طور عمود بر سطح تابانده شده است. از دو الکترود میله‌ای مسی با ضخامت 4 mm و طول مؤثر 10 cm در دستگاه استفاده شد که کمترین فاصله آن‌ها از هم 1 mm بود. هندسه مزبور به‌کمک منبع تغذیه با ولتاژ خروجی 16 kV ، بسامد 20 kHz و توان 130 V تغذیه شده با جریان 116 mA و گاز نیتروژن بوده است.

نمودار طیف گسیل نوری (optical emission spectroscopy, OES) این پلاسما که شدت برحسب طول موج را نشان می‌دهد، در شکل ۲ نشان داده شده است. رادیکال‌های OH ، N_2 ، N_3 و O_2 در طیف دیده شده‌اند و شدت N_2 و N_3 در طیف بیشتر از همه است. دستگاه طیف‌نمایی دارای CCD-3648 p (charge-coupled device)، اندازه پیکسل $8 \times 200 \mu\text{m}$ ، محدوده طول موج $200\text{--}900 \text{ nm}$ ، اندازه شکاف $15 \mu\text{m}$ و قدرت تفکیک 0.15 nm است.

دستگاه آزمون PALS

در این آزمون، زمان لازم برای نابودی پوزیترون پس از ورود به ماده به‌وسیله برهم‌کنش‌های پوزیترونیم اندازه‌گیری می‌شود. در این روش، هم‌زمان با گسیل پوزیترون از چشمه ^{22}Na تابش گاما با انرژی 1274 keV نیز گسیل می‌شود که این تابش به‌عنوان سیگنال زمان

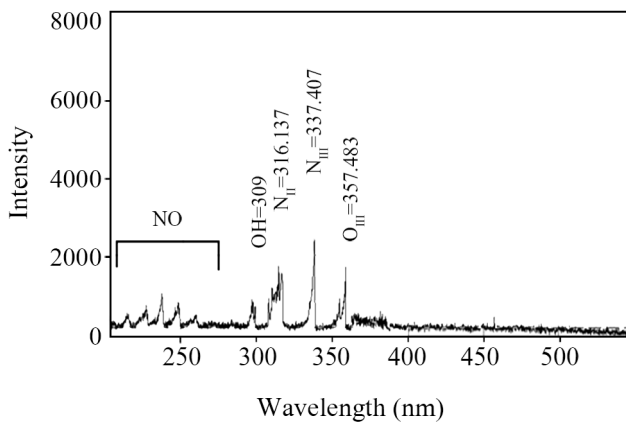
تغییرات رادیکال‌های پلاسما با توجه به نوع پلیمر پیوندهای عرضی تغییراتی نیز در ساختار زنجیر مولکولی ایجاد می‌کنند. زمانی که پلیمرها در معرض پلاسما قرار می‌گیرند، افزون بر کندگی شیمیایی، کندگی فیزیکی نیز به‌وجود می‌آید. در این حالت، یون‌های با تحرک زیاد به ماده نفوذ می‌کنند و طی برخورد‌های کشسان و ناکشسان در ماده انرژی خود را از دست می‌دهند و سرانجام در ماده برجا می‌مانند. برخورد‌های کشسانی بخشی از انرژی جنبشی یون‌ها را به اتم‌های لایه‌های زیرین ماده منتقل می‌کند و اگر مقدار انرژی انتقال یافته به اتم بیش از $25\text{--}5\text{ eV}$ باشد، اتم برانگیخته به‌وجود می‌آید که با سایر اتم‌ها برخورد می‌کند. اگر این اتفاق در سطح ماده باشد، اتم برانگیخته از سطح ماده کنده می‌شود [۱۲]. اگر یون در داخل ماده نفوذ کند، جابه‌جایی و تغییرات حفره‌ها رخ می‌دهد. در مطالعات ارائه شده بیشتر تغییرات شیمیایی و خواص فیزیکی ماکروسکوپی پلیمرها مانند تغییرات ساختاری و پیوندی و آب‌گریزی بررسی شده [۱۵-۱۲] و تغییرات عمقی در حد نانومتر و میکرومتر تاکنون بررسی نشده است. زمانی و موسی‌بیکی [۱۶] دو روش مشعل اکسی استیلن و مشعل پلاسما را بر مقاومت فداشوندگی کامپوزیت‌های کربن-فنولی بررسی کرده‌اند. باقری و میرزاده [۱۷]. نیز اثر پلاسما با بسامد رادیویی را بر خواص سطح پلی‌استیرن مطالعه کرده و زبری سطح بر اثر کندگی فیزیکی و شیمیایی را گزارش کرده‌اند.

نتایج در بسیاری از پژوهش‌ها نشان می‌دهد، بر اثر تابش پلاسما، افزون بر تغییرات سطح، ساختار حجمی پلیمر نیز دچار تغییرات می‌شود. مطالعه پیشین نشان می‌دهد، اثر پلاسما تخلیه تابان با گاز نیتروژن و ولتاژ 16 kV و جریان 116 mA برای پلی اتیلن تاکنون با روش PALS برای تغییرات عمقی کم، بررسی نشده است. هدف این پژوهش بررسی شرایطی است که بر اثر تابش پلاسما تخلیه تابان فقط تغییرات سطحی انجام شود. در این راستا، افزون بر بررسی تغییرات مولکولی و پیوندی پلی اتیلن بر اثر پلاسما تخلیه تابان در زمان‌های کمتر از 180 s ، تغییرات سطحی و عمقی میکرومتری نیز بررسی شد. همچنین، از روش‌های معمول ارزیابی تغییرات سطح پلیمر مانند آزمایش‌های ATR-FTIR، XRD، و SEM و آب‌گریزی با روش PALS که تغییرات عمقی در حد نانو تا میکرومتر را بررسی می‌کند، برای مطالعه تغییرات پلیمر استفاده شده است.

تجربی

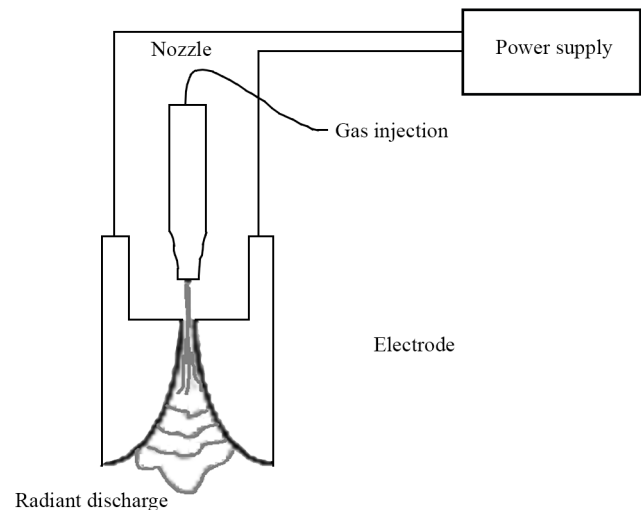
مواد

در این پژوهش از پلی اتیلن کم‌چگالی (LDPE) استفاده شد. دانه‌های

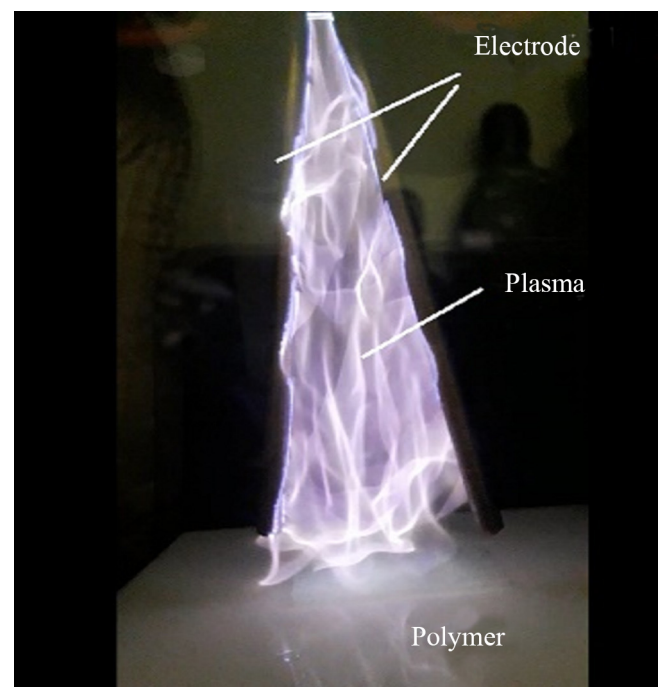


شکل ۲- طیف گسیل نوری پلاسمای مدنظر.

Fig 2. Optical emission spectrum of the desired plasma.



(a)



(b)

شکل ۱- (a) طرحی از خالی شدن دستگاه تخلیه تابان و (b) پلاسمای به وجود آمده بین دو الکترود.

Fig 1. (a) Schematic diagram of the discharge of the radiant discharge device and (b) the plasma generated between two electrodes.

الکترون به سه حالت می‌تواند رخ دهد:

- ۱- نابودی پوزیترون آزاد: در این حالت پوزیترون و الکترون به‌طور مستقیم ترکیب شده و واکنش نابودی رخ می‌دهد و دو گاما آزاد می‌شود. طول عمر این واکنش حدود $0.5 - 0.2$ ns است
- ۲- نابودی پاراپوزیترونیم: در این حالت پوزیترون و الکترون دارای اسپین مخالف هم هستند که طول عمر آن حدود 0.125 ns است.
- ۳- نابودی ارتوپوزیترونیم: در این حالت پوزیترون و الکترون دارای اسپین هم‌جهت‌اند و طول عمر آن حدود 142 ns است. این زمان‌ها با τ_1 ، τ_2 و τ_3 نشان داده می‌شوند.

کوتاه‌ترین طول عمر مربوط به نابودی پاراپوزیترونیم است و اطلاعاتی درباره ساختار ماده نمی‌دهد. مؤلفه متوسط طول عمر به نابودی پوزیترون از راه الکترون‌های آزاد یا خدشه‌های موجود در مرز مشترک شبکه‌های پلیمر مربوط است. طولانی‌ترین طول عمر (حدود چند نانوثانیه در پلیمرها) به نابودی اتم پوزیترونیم در حجم‌های آزاد ماده مربوط است. می‌توان از تغییرات τ_3 اطلاعات دقیقی درباره حفره‌ها و فضاهای خالی به دست آورد. در پلیمر مقدار طول عمر ارتوپوزیترونیم به مقدار غلظت و نحوه پخش حجم آزاد بستگی دارد [۱۸]. در این روش طیف‌نگاری طیف طول عمر پوزیترون را می‌توان با استفاده از معادله (۱) به چند تابع نمایی تجزیه کرد:

$$y(t) = \sum_{i=1}^{k+1} \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (1)$$

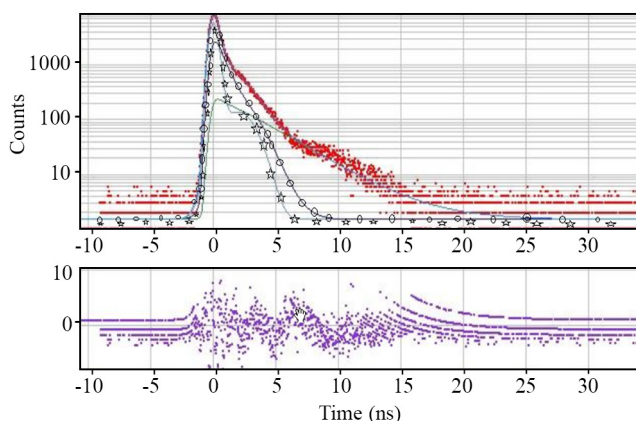
در این معادله، τ_i زمان‌های نابودی پوزیترون به شکل‌های مختلف در ماده و I_i شدت هریک از مؤلفه‌های طول عمر است. با توجه به چگالی زیاد الکترون در فلزات، اتم پوزیترونیم در آن‌ها شکل نمی‌گیرد و طیف مربوط به آن‌ها فقط به دو مؤلفه تجزیه‌پذیر است. این در

تولد پوزیترون در نظر گرفته می‌شود. پوزیترون پس از گرم شدن با برخورد به اتم‌های ماده، از راه الکترون‌های موجود در ماده نابود شده و دو تابش گاما با انرژی 0.511 MeV ایجاد می‌کند که به‌عنوان سیگنال مرگ پوزیترون در نظر گرفته می‌شود. واکنش پوزیترون و

و ترکیب آن‌ها با الکترون‌های پلیمر، دو پرتو گامای ۰/۵۱۱ ساطع می‌شود. این دو پرتو گاما با آشکارسازهای پلاستیکی آشکار شده و طیف خروجی را می‌دهد. در شکل ۳ نمونه‌ای از طیف جمع‌آوری شده از این دستگاه نشان داده شده است که برای پلی اتیلن تابش دیده با پلازما به مدت ۱۸۰ s است. بیشینه شمارش طیف ۵۰۰۰۰ بوده است و برای جمع‌آوری داده‌های هر طیف چهار روز زمان صرف شده است. تجزیه و تحلیل طیف‌های به دست آمده از روش PALS با نرم‌افزار LT10 انجام شد [۶، ۱۹]. تجزیه و تحلیل پلیمرها مدل نمایی سه‌بخشی در نظر گرفته شده و مقادیر τ ها به دست آمده است. بهترین ضریب برای برازش منحنی‌های نمایی روی طیف که در شکل ۳ با علائم ستاره، دایره و خط پیوسته نشان داده شده بین ۱ تا ۲ است که روی نقاط اصلی طیف که به شکل نقطه‌نقطه هستند، برازش شده‌اند. خطای حاصل در نواحی مختلف که در زیر طیف اصلی در شکل ۳ نشان داده شده است، باید کمتر از ۵٪ باشد. گفتنی است، طول عمر پوزیترون در پلیمر با ابعاد حفره‌های داخل آن بستگی دارد. هر چقدر چگالی الکترونی در مسیر عبور پوزیترون در ماده بیشتر باشد، طول عمر پوزیترون کمتر خواهد بود. مقدار طول نفوذ پوزیترون در این پلیمر با چگالی $0.917-0.922 \text{ g/mL}$ با توجه به معادله (۳) حدود $286 \mu\text{m}$ محاسبه می‌شود. برای ^{22}Na مقدار 0.54 MeV است [۱۱].

سایر آزمون‌ها

آزمون‌های مختلفی برای بررسی پلیمرهای تابش دیده و بررسی تغییرات سطحی و حجمی آن‌ها به کار گرفته شد. آزمون ATR-FTIR با طیف‌سنج مدل AVATAR ساخت شرکت Thermo آمریکا بر اساس



شکل ۳- نمونه طیف به دست آمده از دستگاه PALS.

Fig. 3. Sample of the spectrum obtained from the PALS device.

حالی است که در پلیمرها به دلیل چگالی کم الکترون، اتم پوزیترونیم تشکیل می‌شود و می‌تواند به عنوان کاوشگر حجم حفره‌های آزاد عمل کند. بنابراین، طیف طول عمر پوزیترون در پلیمرها به سه مؤلفه تجزیه پذیر است [۸]. در روش PALS با نرم‌افزار LT-10 معادله (۱) روی طیف جمع‌آوری شده پردازش شده و مقدار زمان τ_3 به دست می‌آید. با توجه به τ_3 از مدل مرجع ۱۸، شعاع متوسط حفره‌های ماده بدین ترتیب محاسبه می‌شود:

$$\tau = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1} \quad (2)$$

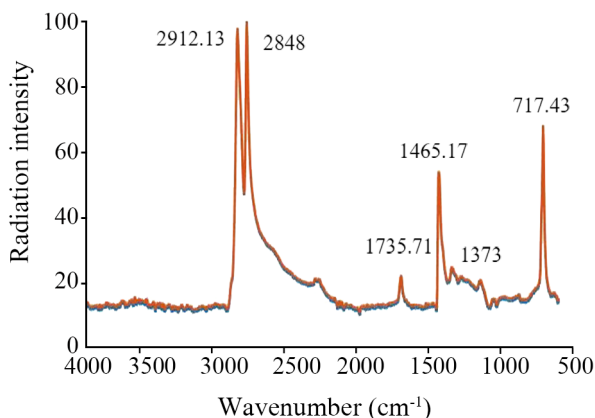
در این معادله $\Delta R = 1/656 \text{ \AA}$ است و با داشتن τ مقدار شعاع و حجم حفره‌ها از $V_h (\text{\AA}^3) = 4/3 \pi R^3$ به دست می‌آید. گفتنی است، عمق نفوذ پوزیترون در ماده نیز از معادله (۳) قابل محاسبه است:

$$P(x) = \alpha e^{-\alpha x} \quad \alpha \approx 16 \frac{\rho [\text{g/cm}^3]}{E_{\text{max}}^{1.4} [\text{MeV}]} \text{cm}^{-1} \quad (3)$$

در این معادله، ρ چگالی ماده و E_{max} بیشینه انرژی پوزیترون است. با توجه به این رابطه، عمق نفوذ پوزیترون درون پلیمرها حدود $100-300 \mu\text{m}$ است. دستگاه طول عمر پوزیترون ساخت شرکت ایرانی نوین طیف پرتو گستر شامل اجزای منبع قدرت با ولتاژ زیاد، آشکارساز جرقه‌زن پلاستیکی، پایه اصلی تکثیرکننده نوری و لوله تکثیرکننده نوری، مجزاگر جزء ثابت که کسر پوزیترونی از بین رفته در منبع را کم می‌کند، هم‌زمانی سریع، جعبه تأخیر، مبدل زمان به دامنه، مبدل قیاسی به رقمی-تحلیل‌گر چندکانالی و چشمه پوزیترون ^{22}Na است. آشکارسازهای جرقه‌زن پلاستیکی سرعت زیادی دارند و برای اندازه‌گیری سیگنال‌های تند آند مناسب هستند. جزئیات مربوط به سامانه آشکارسازی و نحوه تنظیمات آن در مرجع آمده است. چشمه استفاده شده در دستگاه چشمه سدیم ۲۲ با فعالیت ۱۰ میکروکوری است. هنگام آزمایش دو پلیمر در دو طرف چشمه قرار می‌گیرند. این دستگاه با قدرت تفکیک زمانی ۲۲ ns ساخت شرکت نوین طیف است. هنگام آزمایش دمای محیط حدود 23°C بود. خروجی دستگاه طیف گوسی شکل است که از روی آن مقادیر خروجی شدت و τ هر بخش محاسبه می‌شود.

آزمون PALS

در آزمون PALS صفحات پلی اتیلن مدنظر در دو طرف چشمه سدیم ۲۲ قرار داده شده و این مجموعه بین دو آشکارساز دستگاه PALS قرار می‌گیرند. با نفوذ پوزیترون ساطع شده از چشمه به داخل پلیمر

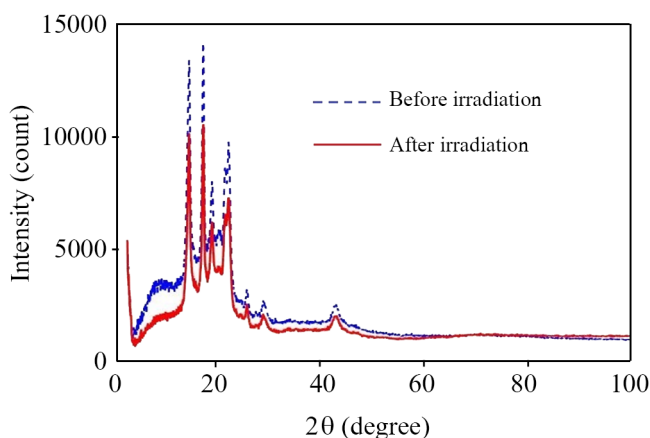


شکل ۴- طیف ATR-FTIR پلی اتیلن کم‌چگالی بدون تابش پلاسما (قرمز) و پس از تابش پلاسما (آبی).

Fig 4. ATR-FTIR spectrum of low density polyethylene without plasma irradiation (red) and after plasma irradiation (blue).

پلاسما اندازه قله‌ها کمتر شده‌اند. نتایج دقیق تغییرات پیک‌ها در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. بر اساس نتایج این جدول، مشخصات مکان قله‌ها در دو حالت پیش و پس از تابش پلاسما کاملاً یکسان هستند و جابه‌جایی ندارند و مولکول‌ها و اتم‌های سازنده تغییری نکرده‌اند. در این آزمون FWHM، جابه‌جایی صفحه‌ها و شدت نسبی تغییر نکرده، اما ارتفاع پالس با واحد تعداد بر ثانیه پرتو در پلیمر تابش دیده با پلاسما به‌طور شایان توجهی کمتر شده است.

برای بررسی دلیل تغییرات ارتفاع پالس در XRD، آزمایش‌های



شکل ۵- طیف XRD پلی اتیلن کم‌چگالی بدون تابش پلاسما (خط چین) و پس از تابش پلاسما (خط پیوسته).

Fig 5. XRD spectrum of low density polyethylene without plasma irradiation (dashed line) and after plasma irradiation (solid line).

جذب تابش طیف زیرقرمز و بررسی ارتعاش مولکول‌ها و یون‌های چنداتمی، به‌منظور بررسی تغییرات شیمیایی پلیمر انجام شده است. این آزمون معمولاً برای شناسایی مولکول‌ها و به‌ویژه گروه‌های عاملی مولکول‌ها استفاده می‌شود. برای شناسایی پلیمر مدنظر از ATR-FTIR متوسط با حدود دامنه 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} استفاده شد. برای آزمایش XRD از دستگاه Rigaku مدل Ultima IV ساخت ژاپن استفاده شد. زاویه شروع پویش $2/\theta$ و زاویه پایانی $99/9771$ بوده که با تغییر $0/0260$ با هر پله انجام شده است. زمان روبش حدود $32/9 \text{ s}$ طول کشیده است. در آزمون FE-SEM به‌کمک دستگاه TeScan مدل Mira3 محصول جمهوری چک، شکل‌شناسی و سطح مواد مطالعه و تغییرات سطح در حد چند میکرومتر بررسی شد. مقدار آب‌گریزی، آب‌دوستی یا تمایل به جذب سایر مایعات در سطح پلیمر با آزمون زاویه تماس به‌کمک دستگاه IFT-CA مدل CA-ES20 ساخت شرکت ایرانی ازدیاد برداشت فارس انجام شد. در این آزمون، حجم قطره آب $4 \mu\text{L}$ بود و آزمون در محیط آزمایشگاه با دمای 25°C انجام شد. این آزمون‌ها برای پلی اتیلن کم‌چگالی در حالت بدون تابش پلاسما و تابش با زمان 180 s انجام شد. زمان آزمون دوهفته پس از تابش پلاسما بود تا تغییرات پلیمر پس از تابش پلاسما به حالت پایدار برسد.

نتایج و بحث

در این پژوهش تغییرات فیزیکی و شیمیایی پلی اتیلن کم‌چگالی سپس از تابش پلاسما و نیز تغییرات ساختاری و سطحی پلیمر بررسی شد. در شکل ۴ نتایج آزمون ATR-FTIR پیش و پس از تابش پلاسما به مدت 180 s نشان داده شده است. پیک‌های در اعداد موجی $2912/13$ ، 2848 و $1717/43$ به ترتیب به کشش متقارن CH_2 ، کشش نامتقارن CH_2 و تغییر شکل گهواره‌ای مربوط است. همچنین عدد موجی $1465/17$ و 1373 به ترتیب به تغییر شکل خمشی و تغییر شکل متقارن CH_3 مربوط است. پیک در $717/43 \text{ cm}^{-1}$ نشانگر وجود عامل کربنی نوع اول در پیوند است [۲۰-۲۲]. با توجه به طیف‌ها دیده می‌شود، تغییراتی در پیوندها و ساختار مولکولی به‌وجود نیامده و همچنان گروه‌های عاملی و ساختار پلیمر پس از تابش پلاسما حفظ شده است. نتایج آزمون روی پلیمر پیش و پس از تابش XRD در شکل ۵ و جدول ۱ نشان داده شده است. در شکل ۵ دیده می‌شود، قله‌ها تغییرات جابه‌جایی نداشته‌اند، اما، ارتفاع آن‌ها به‌طور محسوسی تغییر کرده است. طیف نشان می‌دهد، با تابش

جدول ۱- مشخصات پیک‌ها در آزمون XRD پیش و پس از تابش.

Table 1 . Specifications of peaks in XRD test before and after irradiation.

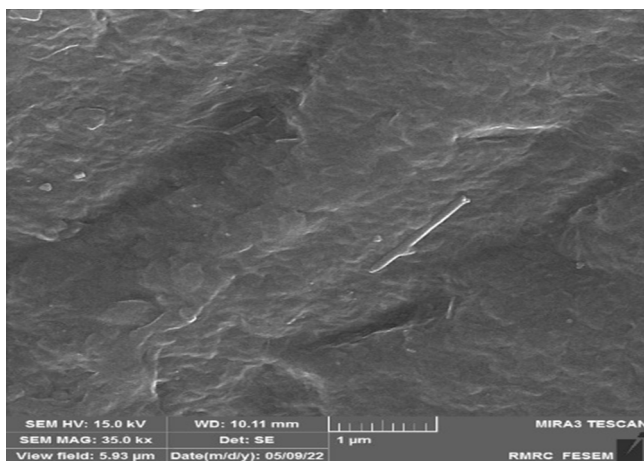
After irradiation for 180 seconds	No radiation	Specifications of test peaks XRD			
Pulse height (cts)	Pulse height (cts)	FWHM, 2θ (°)	d-spacing (Å)	Relative intensity (%)	Pos, 2θ (°)
19812.28±0.01	24224.30±0.01	0.4093±0.0001	4.15188±0.00001	100.00±0.01	21.4067±0.0001
3470.68±0.01	4734.83±0.01	0.5117±0.0001	3.75273±0.00001	19.55±0.01	23.6425±0.0001
573.03±0.01	708.36±0.01	0.4093±0.0001	2.48699±0.00001	2.92±0.01	36.1049±0.0001

که در معادله (۱) توضیح داده شده برای زمان‌های تابش ۵، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ s گزارش شده است. با توجه به اینکه در اندازه‌گیری حجم آزاد در پلیمرها مقدار τ_3 اهمیت دارد، تغییرات τ_3 برحسب تغییرات زمان تابش پلازما بررسی و در شکل ۷ رسم شده است. گفتنی است، با افزایش زمان پلازما مقدار τ_3 در شکل افزایش یافته است. در جدول ۲ شعاع و حجم حفره‌های آزاد کروی شکل محاسبه شده برای هر زمان تابش درج شده است که با معادله (۳) محاسبه شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد، با افزایش زمان تابش، حفره‌های کوچک‌تر به هم پیوسته و حفره‌های بزرگ‌تری را به وجود آورده‌اند.

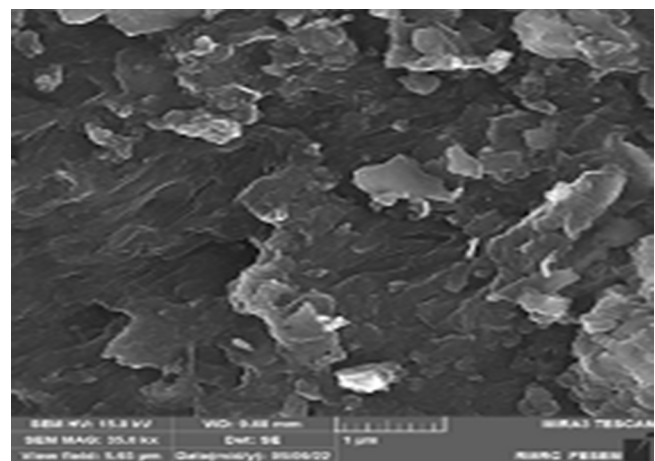
در این پژوهش برای بررسی اثر پلازما بر پلی اتیلن کم‌چگالی، تابش پلاسمای حاصل از تخلیه تابان بر پلی اتیلن کم‌چگالی در پلیمر تابش‌ندیده و تابش‌دیده با زمان ۱۸۰ s انجام شده و اثرهای آن بررسی شده است. آزمایش‌های ATR-FTIR و XRD نشان می‌دهد، در ساختار مولکولی و پیوندها تغییر خاصی اتفاق نیفتاده است و زمان شدت پلازما طوری نبود که تغییرات ساختاری در پلیمر رخ دهد.

مربوط به سطح‌سنجی به کمک آزمون FE-SEM انجام شد. در شکل ۶ تصاویر FE-SEM پلی اتیلن پیش و پس از تابش پلازما با بزرگ‌نمایی $1 \mu\text{m}$ نشان داده شده‌اند و ساختار سطح پلیمر پیش از تابش و تغییرات سطح پس از تابش پلازما کاملاً مشخص است. در شکل ۶ (a) دیده می‌شود، سطح پلی اتیلن تقریباً صاف است، اما، در شکل ۶ (b) پس از تابش پلازما سطح پلی اتیلن زبری پیدا کرده و ساختار سطح کاملاً تغییر کرده است.

با توجه به تغییرات سطح در آزمون FE-SEM، آزمون سطح تماس انجام شد تا تغییرات آب‌گریزی نیز بررسی شود. نتایج آزمون سطح تماس نشان می‌دهد، پیش و پس از تابش پلازما زاویه تماس از $31/4 \pm 0/1$ به $51/7 \pm 0/1$ افزایش یافته و آب‌گریزی سطح بیشتر شده که با توجه به زبرتر شدن سطح این نتیجه قابل پیش‌بینی بوده است. با توجه به قابلیت بررسی عمق‌های حدود میکرومتر با توجه به معادله (۲) از آزمون PALS برای بررسی تغییرات عمقی کم پیش و پس از تابش پلازما استفاده شد. مقادیر چگالی I_1 ، I_2 و I_3 و نیز زمان‌های τ_1 ، τ_2 و τ_3



(a)



(b)

شکل ۶- تصاویر FE-SEM پلیمر LDPE (a) پیش و (b) پس از تابش پلازما.

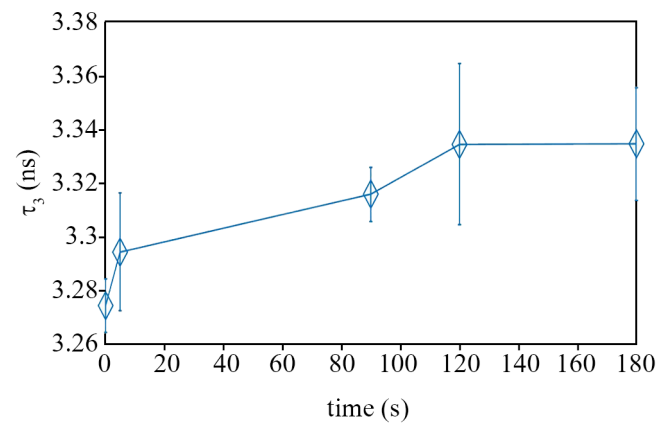
Fig. 6. FE-SEM images of LDPE polymer (a) before and (b) after plasma irradiation.

۱/۲۵ mm (۱۲۵۰ μm) برای بافت بدن بوده است. عمق نفوذ برای رادیکال آزاد NO₂ بر اساس زمان‌های عمل‌آوری مختلف متفاوت هستند. برای ۵ min عمل‌آوری از ۵۰۰ μm تا ۷۵۰ μm، برای ۱۰ min عمل‌آوری از ۵۰۰ μm تا ۱۲۵۰ μm و برای ۱۵ min عمل‌آوری از ۵۰۰ μm تا ۱۲۵۰ μm بوده است [۲۶]. مشاهدات در بافت زنده برای رادیکال آزاد H₂O₂ و سایر رادیکال‌ها در مراجع [۲۷، ۲۸] نیز آورده شده است. بررسی‌هایی نیز در زمینه تغییرات اندازه عیوب و تعداد آن‌ها در انواع مختلف پلی‌اتیلن انجام شده است [۲۹-۳۱]. Yamavaki و همکاران [۳۰] پلی‌اتیلن کم‌چگالی و پلی‌اتیلن با وزن مولکولی بسیار زیاد با ضخامت ۱۵ μm تا ۲۰۰۰ μm را با روش PALS برای فیلم کاپتون بررسی کردند تا اثر تغییرات ضخامت لایه کاپتون بر پوزیترون‌های خروجی به‌دست آید. برای تجزیه و تحلیل فرایند تغییر شکل پلی‌اتیلن پرچگالی به‌عنوان پلیمر نیمه‌بلوری، بررسی‌هایی با روش PALS انجام شده است [۳۲]. در پلی‌اتیلن کلردار نیز مطالعاتی بر اساس توزیع‌های طیف طول عمر پوزیترون و شعاع حجم آزاد انجام شده و نشان داده شد که تغییرات تعداد و اندازه متوسط حفره‌ها با افزایش کلر کاهش می‌یابد [۳۳]. با توجه به این مراجع و نیز عمق نفوذ ۲۸۶ μm پوزیترون در پلی‌اتیلن که طبق معادله (۳) محاسبه شده است، می‌توان نتیجه گرفت، رادیکال‌های آزاد و ذرات پلاسما و گرمای ذرات می‌تواند تغییراتی در لایه‌های کم‌عمق پلیمر به‌وجود آورد که با طیف‌نگاری PALS بررسی شده‌اند. نتایج آزمون‌های مختلف نشان می‌دهد، تابش این پلاسما تخلیه تابان بر پلی‌اتیلن تغییرات سطحی و کم‌عمق داشته است. آزمایش‌ها نشان می‌دهند، تغییرات تا عمق میکرومتری حدود ۲۸۶ μm بوده است و با توجه به اینکه ضخامت پلی‌اتیلن ۲/۲ mm است و محاسبات نسبت حجم نشان می‌دهد، ناحیه تحت تأثیر تابش در ۱۰٪ از حجم نزدیک

جدول ۲- تغییرات شعاع و حجم حفره‌ها با زمان تابش پلاسما.

Table 2. Changes in radius and volume of holes with plasma irradiation time.

Plasma irradiation time (s)	Volume (Å ³)	Radius (Å)	τ ₃ (ns)
5	237.06±1.85	3.84±0.02	3.274±0.02
60	244.55±1.89	3.88±0.01	3.294±0.01
90	248.35±1.92	3.91±0.04	3.313±0.01
120	252.19±1.93	3.92±0.02	3.334±0.01
180	252.23±0.065	3.92±0.01	3.334±0.01



شکل ۷- تغییرات τ₃ برحسب افزایش زمان تابش پلاسما.

Fig. 7. Changes of τ₃ in terms of increasing plasma irradiation time.

تغییرات شدت پرتو در آزمایش XRD نشان می‌دهد، تغییراتی در سطح حاصل شده که باعث پراکندگی پرتو X تابش پیش از وارد شدن به آشکارساز شده و در نتیجه شدت پرتو X کاهش یافته است [۱۲]. نتایج بررسی تغییرات سطح با آزمون SEM، نشان داد، پلاسما تابشی تغییراتی در سطح ایجاد کرده که باعث زبری آن شده است. این موضوع نتایج حاصل از آزمایش XRD را تأیید می‌کند و کم‌شدن شدت قله‌ها را توضیح می‌دهد. برای بررسی تغییرات سطحی آزمایش سطح تماس نیز انجام شد. نتایج نشان داد، تابش پلاسما باعث افزایش سطح تماس می‌شود که در مراجع [۱۱-۱۳] نیز گزارش شده است. برای بررسی تغییرات عمقی پلیمر، آزمایش PALS برای زمان‌های تابش مختلف انجام شد. نتایج شکل ۶ نشان داد، زمان τ₃ که نشان‌دهنده زمان نابودی پوزیترون در حفره‌هاست، افزایش یافته یعنی حجم حفره افزایش یافته است. در این حالت، احتمال برخورد پوزیترون با الکترون کمتر شده و پوزیترون عمر بیشتری داشته است. Dlubek و همکاران [۲۳] با روش PALS نشان دادند، با گرم شدن پلیمر حفره‌ها بزرگ‌تر می‌شوند و حفره‌های بزرگ‌تری را تشکیل می‌دهند. Tung و همکاران [۲۴] نشان دادند، در دستگاه پلاسما Gliding Arc دمای سطح جت پلاسما (سطح مشعل پلاسمایی) حدود ۴۷°C است. این گرمای ذرات پلاسما می‌تواند در عمق حدود چند میکرومتری از پلیمر تغییراتی در حفره‌ها به‌وجود آورد که در پلی‌اتیلن کم‌چگالی باعث به‌هم پیوستن حفره‌ها و تشکیل حفره‌های بزرگ‌تر شده است. همچنین عمق نفوذ رادیکال‌های آزاد تولیدشده در پلاسما برای سطوح مختلف به جنس و ساختار سطح و مدت زمان عمل‌آوری سطح مدنظر بستگی دارد. عمق نفوذ کلی ذکر شده در مقاله بر اساس مدل پیشنهادی ارائه‌شده در مرجع ۲۵ حدود

بررسی شده است. نتایج نشان داد، ساختار مولکولی پلی اتیلن تغییراتی نداشته است. در روی سطح پلیمر به دلیل برخورد ذرات پلاسما کندوپاش انجام شده که باعث زبر شدن سطح شده است. زبر شدن سطح موجب آب‌گریزی آن شده است. همچنین، به دلیل گرمای ناشی از پلاسما تغییراتی در عمق چند نانومتر از سطح پلیمر اتفاق افتاده و حفره‌های پلیمر بزرگ‌تر شده‌اند. این نتایج نشان می‌دهد، با تغییرات شدت و نوع پلاسما می‌توان به شرایطی دست یافت که ساختار پلیمر تغییر نکند، اما تغییرات سطحی و کم‌عمق در حد نانو به وجود آید که خواص سطح را تغییر دهد.

به سطح تابش است و در کل حجم تغییراتی وجود ندارد. در نتیجه پلی اتیلن تغییرات حجمی محسوسی نداشته و تغییرات سطحی در آن انجام نشده و بنابراین آزمون‌های عملکردی روی نمونه‌ها انجام نشده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تغییرات پلی اتیلن کم‌چگالی بر اثر تابش پلاسما

مراجع

1. Tan S.H., Nguyen N.T., Chua Y.C., and Kang T.G., Oxygen Plasma Treatment for Reducing Hydrophobicity of a Sealed Polydimethylsiloxane Microchannel, *Biomicrofluidics*, **4**, 2010.
2. Bruggeman P. and Schram D.C., On OH Production in Water Containing Atmospheric Pressure Plasmas, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **19**, 045025, 2010.
3. Borcia C., Borcia G., and Dumitrascu N., Plasma Induced Surface Modification in Relation to Polymer Characteristics, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **10**, 675-679, 2008.
4. Fridman A., Nester S., Lawrence A.K., Saveliev A., and Mutaf-Yardimci O., Gliding Arc Gas Discharge, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **25**, 211-231, 1999.
5. Lieberman M.A. and Lichtenberg A.J., *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, Wiley-Interscience, 2nd ed., April 14, 2005.
6. Bakhtiyari Ramezani M., Yahaghi E., and Nohekhan M., An Empirical Study of Electrode Degradation in Gliding Arc Discharge, *Russ. J. Nondestruct. Test.*, **58**, 632-642, 2022.
7. Tuomisto F., Defect Identification in Semiconductors with Positron Annihilation: Experiment and Theory, *Rev. Mod. Phys.*, **85**, 1-49, 2013.
8. Pethrick R.A., Positron Annihilation-A Probe for Nanoscale Voids and Free Volume? *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 1-47, 1997.
9. Jelínka P., Polášková K., Jeníček F., Jeníková Z., Dostál L., Dvořáková E., Cermane J., Šourková F.H., Buršíková V., Špatenkac P., and Zajíčková L., Effects of Additives on Atmospheric Pressure Gliding Arc Applied to the Modification of Polypropylene, *Surf. Coat. Technol.*, **372**, 45-55, 2019.
10. Roya N.C., Hafezb M.G., and Talukder M.R., Characterization of Atmospheric Pressure H₂O/O₂ Gliding Arc Plasma for the Production of OH and O Radicals, *Phys. Plasmas*, **23**, 083502, 2016.
11. Chen Zh., Wang Zh., Fu Q., Ma Zh., Fang P., and He Ch., Microstructure and Surface State of Plasma-Treated High-Density Polyethylene Elucidated by Energy-Tunable Positron Annihilation and Water Contact Angle Measurements, The Japan Society of Applied Physics, *Proc. 2nd Japan-China Joint Workshop on Positron Science, JJAP Conf. Proc.*, **2**, 011202, 2014.
12. Inagaki N., *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*, CRC, USA, Chapt. 1 and 2, 1996.
13. Ma Ch., Nikiforov A., De Geyter N., Dai X., Morent R., and Ostrikov K., Future Antiviral Polymers by Plasma Processing, *Prog. Polym. Sci.*, **118**, 101410, 2021.
14. George A., Stawski T.M., Unnikrishnan S., Veldhuis S.A., and Elshof J.E.T., Micro and Nanopatterning of Functional Materials on Flexible Plastic Substrates via Site-Selective Surface Modification Using Oxygen Plasma, *J. Mater. Chem.*, **22**, 328-332, 2012.
15. Yun J., Jeong Y., and Lee G.H., Direct Synthesis of Silicon Oxide Nanowires on Organic Polymer Substrates, *Nanotechnology*, **20**, 2009.
16. Zamani J. and Moosabeiki V., Manufacturing Method of Carbon/Phenolic Composites and Its Implication on Ablative Characteristics, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 256-243, 2013.
17. Bagheri S. and Mirzadeh H., Effect of Radio Frequency Plasma on Polystyrene Surface Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*

- (*Persian*), **19**, 395-402, 2007.
18. Biganeh A., Kakuee O., Rafi-Kheiri H., Lamehi-Rachti M., Sheikh N., and Yahaghi E., Positron Annihilation Lifetime and Doppler Broadening Spectroscopy of Polymers, *Radiat. Phys. Chem.*, **166**, 2020, 108461.
 19. Fogg J.L., Putman K.J., Zhang T., Lei Y., Terrones M., Harris P.J.F., Marks N.A., and Suarez-Martinez I., Catalysis-Free Transformation of Non-Graphitising Carbons into Highly Crystalline Graphite, *Commun. Mater.*, **1**, 1-7, 2020.
 20. Zbyszewski M. and Corcoran P.L., Distribution and Degradation of Fresh Water Plastic Particles Along the Beaches of Lake Huron, Canada, *Water Air Soil Pollut.*, **220**, 365-372, 2011.
 21. Geyter N.D., Morent R., and Leys C., Surface Characterization of Plasma-Modified Polyethylene by Contact Angle Experiments and ATR-FTIR Spectroscopy, *Surf. Interface Anal.*, **40**, 608-611, 2008.
 22. Rajandas H., Parimannan S., Sathasivam K., Ravichandran M., and Yin L.S., A Novel FTIR-ATR Spectroscopy Based Technique for the Estimation of Low-Density Polyethylene Biodegradation, *Polym. Test.*, **31**, 1094-1099, 2012.
 23. Dlubek G., Bondarenkob V., Pionteck J., Kilburnd D., Pompec G., Taeslerc Ch., Redmannb F., Pettersb K., Krause-Rehbergb R., and Asharaful Alamd M., Studies of Interdiffusion in Polymer Blends by PALS, *Radiat. Phys. Chem.*, **68**, 369-373, 2003.
 24. Tung D.H., Minh B.S., Thom V.Th., Huyen Trang L.Th., Huong C.Th., and Tuyen N.Th., Cold Atmospheric Pressure Gilding Arc Plasma Jet for Decontamination, *Commun. Phys.*, **24**, 101-106, 2014.
 25. Duan J., Lu X., and He G., On the Penetration Depth of Reactive Oxygen and Nitrogen Species Generated by a Plasma Jet Through Real Biological Tissue, *Phys. Plasmas*, **24**, 073506, 2017.
 26. Duan J., Gan L., Nie L., Sun F., Lu X., and He G., On the Penetration of Reactive Oxygen and Nitrogen Species Generated by a Plasma Jet into and Through Mice Skin with/without Stratum Corneum, *Phys. Plasmas*, **26**, 043504, 2019.
 27. Dobrynin D., Fridman G., Friedman G., and Fridman A., Deep Penetration into Tissues of Reactive Oxygen Species Generated in Floating Electrode Dielectric Barrier Discharge (FE-DBD): An In Vitro Agarose Gel Model Mimicking an Open Wound, *Plasma Med.*, **2**, 71-83, 2012.
 28. Wenzel Th., Carvajal Berrio D.A., Daum R., Reisenauer Ch., Weltmann K.D., Wallwiener D., Brucker S.Y., Schenke-Layland K., Brauchle E.M., and Weiss M., Molecular Effects and Tissue Penetration Depth of Physical Plasma in Human Mucosa Analyzed by Contact- and Marker-Independent Raman Microspectroscopy, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 42885-42895, 2019.
 29. Onodera K., Oka T., Kino Y., and Sekine T., Degradation of Electron-Irradiated Polyethylene Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, *J. Phys.: Conf. Series*, **791**, 2016.
 30. Yamawaki M., and Uesugi N., Oka T., Nagasawa N., Ando H., O'Rourke B.E., Kobayashi Y., Development of a Method for Positron Annihilation Lifetime Measurement in Thin Polyethylene Films Using a Na-22 Source, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 116504, 2020.
 31. Selim F.A., Positron Annihilation Spectroscopy of Defects in Nuclear and Irradiated Materials- A Review, *Mater. Charact.*, **174**, 110952, 2021.
 32. Makarewicz C., Safandowska M., Idczak R., Rozanski A., Positron Annihilation Lifetime Spectroscopic Analysis of Plastic Deformation of High-Density Polyethylene, *Macromolecules*, **54**, 9649-9662, 2021.
 33. Dębowska M., Baranowski A., Jeriea K., Rudzińska-Girulska, J., and Sikorski R.T., Chlorinated Polyethylene Studied by Positron Annihilation, *React. Funct. Polym.*, **33**, 337-341, 1997.