

低温等离子体技术应用研究进展^{*}

孟月东^{1,†} 钟少锋¹ 熊新阳²
(1 中国科学院等离子体物理研究所 合肥 230031)
(2 新疆天业集团 石河子 832000)

摘 要 介绍了低温等离子体发生技术及原理,对近几年低温等离子体技术应用研究的一个新生的领域——高分子等离子体化学的研究进展进行了概述,内容涉及等离子体聚合、合成、接枝、纳米粒子/粉体包覆、等离子体增强沉积生物适合层及低温等离子体灭菌技术。
关键词 等离子体,接枝,聚合与合成,灭菌

Advances in applied low-temperature plasma technology

MENG Yue-Dong^{1,†} ZHONG Shao-Feng¹ XIONG Xin-Yang²
(1 Institute of Plasma Physics Chinese Academy of Sciences Hefei 230031, China)
(2 Xinjiang TianYe Group Shihezi 832000, China)

Abstract The generation of low-temperature plasma and its principle are described, and recent advances of applied low-temperature plasma technology in the emerging field of macromolecular plasma chemistry are reviewed. These applications involve plasma polymerization, synthesis, grafting, nanoparticle/powder cover, plasma-enhanced deposition of biocompatible layers, and low-temperature plasma sterilization.
Key words plasma, grafting, polymerization and synthesis, sterilization

1 引言

等离子体作为物质存在的第四态不仅已为人们所认识,而且等离子体技术已进入广泛的实际应用领域^[1-26]。等离子体指部分或完全电离的气体,且自由电子和离子所带正、负电荷的总和完全抵消,宏观上呈现中性电。

国际上将等离子体分为热等离子体(hot plasma)和冷等离子体(cold plasma)^[38]。热等离子体的电离率接近100%,电子和离子温度相当,属于(准)热平衡等离子体。如等离子体弧、火箭发动机的等离子体射流、热核聚变等离子体。冷等离子体的电离率很低(10^{-4} —10%),电子温度远大于离子温度,属于非热平衡等离子体。国内学者将等离子体划分成三类:高温等离子体(热核聚变等离子体);热等离子体(等离子体弧、等离子体炬等);冷等离子体

(低气压交直流、射频、微波等离子体以及高压介质阻挡放电、电晕放电、RF放电等)。而把热等离子体和冷等离子体归纳到低温等离子体中。从物理学的角度划分,笔者倾向于将热平衡态等离子体归为一类。本文所介绍的低温等离子体是非平衡的冷等离子体。

低温等离子体的电离率较低,电子温度远高于离子温度,离子温度甚至可与室温相当。所以低温等离子体是非热平衡等离子体。低温等离子体中存在着大量的、种类繁多的活性粒子,比通常的化学反应所产生的活性粒子种类更多、活性更强,更易于和所接触的材料表面发生反应,因此它们被用来对材料表面进行改性处理。与传统的方法相比,等离子体表面处理具有成本低、无废弃物、无污染等显著的优

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10275089)资助项目
2005—05—09收到初稿,2005—06—23修回
[†] 通讯联系人·Email: ydmeng@ipp.ac.cn

点,同时可以得到传统的化学方法难以达到的处理效果. 20世纪七八十年代起,等离子体在对金属、微电子、聚合物、生物功能材料、低温灭菌及污染治理等诸多领域的应用研究开始蓬勃发展,形成向多学科交叉的研究方向.

早期的大部分工作主要集中在低气压低温等离子体环境下的等离子体表面改性研究,为了工业应用的便利和廉价,最近几年来,大气压非平衡等离子体发生技术及其应用是目前备受关注的热点,涉及应用领域也非常宽广.正因为如此,笔者受知识面的限制,在有限的篇幅内,很难做到全面介绍等离子体技术应用研究的全貌.为了便于不同知识背景的读者对低温等离子体学科的理解,本文尽量通俗易懂地对低温等离子体技术做介绍,并扼要的介绍当前应用研究关注的几个方面.

2 低温等离子体发生技术^[1-7]

由于应用领域的不同,对等离子体的参数要求不一样,因而也就形成了低温等离子体发生技术及其物理性质的研究.描述等离子体特性的参数主要是粒子的平均自由程(mean free path)、德拜长度(Debye length)、等离子体温度和平均电子能量.对应于不同的应用,要求的等离子体参数不同,相应的等离子体发生技术也不同.

产生低温等离子体的手段很多,可用紫外辐射、X射线、电磁场、加热等方法.实验室和工业产品大都采用电磁场激发等离子体,如直流辉光放电、射频放电、微波放电和介质阻挡放电(DBD)等.

2.1 直流辉光放电(DC glow discharges)

直流辉光放电是在 10^{-2} — 10^2 Torr (1 Torr = 1.333×10^2 Pa)的低气压下,在两个导电电极(阴极和阳极)之间加上 10^2 — 10^3 V的直流电压.放电腔体中的游离电子(宇宙射线产生的)在电场的作用下,被加速而获得能量,从而与中性气体碰撞电离形成等离子体.在较低电压的情况下,主要以弹性为主.在高电压的情况下,主要以非弹性碰撞为主,电子能够获得足够能量,电离并维持放电,放电电流增大.另外,离子在电场作用下撞击阴极引起二次电子发射,电子在向阳极加速运动的过程中与气体分子碰撞,使气体电离、放电过程得以维持.击穿电压(breakdown)也称域值电压 V_T 与气压 p 和放电间距 d 的关系是:

$$V_T = \frac{C_1 (pd)}{C_2 + \ln(pd)}$$

其中 C_1 和 C_2 是与气体性质有关的常数.直流辉光等离子体的特征是具有明显的明暗区,明暗区的分布和大小与气压、放电管的形状大小、电极间距的关系十分敏感.

直流辉光放电等离子体自身的特点限制了它的实际应用,主要有三个问题:(1)放电腔体几何形状影响放电特性;(2)需要裸露的电极;(3)电极材料对等离子体污染.任何需要等离子体处理的材料置于等离子体中,都将影响等离子体的分布,导致处理的不均匀性.因等离子体轰击而溅射出的电极材料也对处理物带来污染.另外,DC辉光放电等离子体的大部分能量用于材料温度的升高,耗散功率大.参数的独立性也受到限制,处理绝缘材料困难.

2.2 低频交流放电等离子体(Low frequency AC discharges)

低频交流放电等离子体可以克服直流辉光放电等离子体的不均匀性.实际上是在两个电极上供给100 Hz以下的高压,每个半周期就是一次瞬间的DC放电.维持这样的每个半周期改变极性能再次激发放电,对正离子的寿命有一定的要求,这里定义一个离子的临界频率 $f_c = \frac{\langle v_d \rangle}{2L}$,电源的频率和临界频率

控制正离子在两个半周期的寿命. $\langle v_d \rangle$ 是离子平均漂移速度, L 是两电极的间距.电场频率高于离子的临界频率 f_c 时,在放电的半周期内,阳极附近的离子到达不到阴极.结果在放电周期变化过程中,维持住的离子增强下半周期的等离子体的再放电.电子的临界频率显然比离子的临界频率大得多,因为电子质量小,漂移速度快.因此,维持低频交流放电等离子体的关键参数是离子的临界频率.

虽然低频交流放电等离子体可以改变等离子体处理的均匀性,但是裸露的电极对等离子体的污染问题不能解决.低气压的介质阻挡放电(DBD)技术应运而生,即将裸露的电极用电绝缘材料阻挡住.而介质阻挡放电只有在高频情况下才能放电,在DC和低频交流情况下不能形成放电.

在DC情况,由于电子质量小,速度快,开始接通电源的瞬间,电子首先到达覆盖阳极的绝缘材料表面并附着其上,形成一负电位,这些负电荷吸引正离子堆积,当到达绝缘材料表面的正负离子的电荷通量为零时,一个稳定的电位在绝缘材料表面形成,

即电位鞘层·由于鞘层电位较低(10—20V),不能维持维持放电·在直流情况下,由于介质阻挡不形成回路,电源系统不能与等离子体系统交换能量·在DC介质阻挡的情况下,即使鞘层电位高到能电离气体,也不能形成放电,否则就违背了开尔文的热力学第二定律·

在低频(如100Hz)交流电容耦合情况下,由于电容充电使介质面上电位回到零的充电时间远远短于电源半周期,结果大部分时间类似于DC介质阻挡的情形,不能放电·

2.3 高频放电等离子体(kHz以上)

高频等离子体不管有没有介质阻挡,几乎都能够维持连续的、均匀的、有效的放电·在相对较低频率的情况下,用来激发和维持等离子体所消耗在电极上的功率与DC放电的情形相当·然而,在高频情况下(如RF),由于维持电子和离子在放电的半周期内到达不了电极,大大降低了带电粒子的损失·即使是很低的能量也能维持等离子体的放电状态·高频放电可以有电极的介质阻挡或不阻挡电容耦合放电,也可以是无电极的电感耦合放电·由于高频放电会对微波通信产生干扰,一般采用13.56MHz或它的倍频的工业射频电源作为供电源·

RF放电的特点是可以相当高的气压(10—500mTorr)下激发并维持等离子体·通常电离度低,属于非平衡等离子体,常常又称为RF辉光等离子体·电子从RF场中吸收功率,通过弹性碰撞和非弹性碰撞传递能量·在高气压下(~几Torr),电离度很低($<10^{-4}$),主要是电子与中性粒子的碰撞·在高电离度(10^{-2})的情形,主要是电子与粒子的碰撞变成主要的过程·在弹性碰撞中,电子不会失去能量,但会改变运动方向,如果电子方向的改变与电场一致,电子就会从RF场中得到额外的能量,所以在RF放电中,即使在较低的电场中,电子也能获得足够的能量产生电离过程·

在RF放电中,每个电子从RF场中吸收的能量是:

$$\langle P \rangle = \frac{e^2 E^2 \nu_e}{2m_e (\nu_e^2 + \omega^2)},$$

其中 ν_e 是电子与原子的弹性碰撞频率, ω 是RF频率, E 是电场强度幅值·由此可见,电子从RF场中吸收的能量与电场方向无关·在电子与原子的弹性碰撞频率远高于RF频率时,RF频率对电子吸收的能量影响不大,通常放电频率范围在50kHz—

500MHz对照DC放电的电离产生等离子体的机理,即使缺乏从壁和电极上发出的二次电子,随低频场振荡的电子也能够获得足够的能量引发电离过程并维持连续放电·由于RF场能有效地引起振荡的电子的弹性碰撞过程,放电也能够运行在很低的气压(mTorr范围)·维持放电的自偏压 V_b 由消耗在电极上的RF功率 P_{RF} 和气压 p 决定, $V_b \propto \left(\frac{P_{RF}}{p} \right)^{1/2}$ ·

与DC放电相比,RF放电具有以下优点:(1)能够在较低的气压下工作(等离子体的阻抗随频率的增大而减小);(2)有效的电离机制(电子能够在整个周期里获得能量);(3)能进行DBD放电(在沉积非金属膜时能维持放电);(4)空间分布很均匀·以上这些特点使得RF等离子体成为微电子工业应用最普遍的选择·

Druvesteyn在假设等离子体中的电场很弱,可以忽略非弹性碰撞效应,能量损失机制仅仅是由弹性碰撞引起的,认为电子温度远大于离子温度的情况下,数值模拟给出了非平衡低压等离子体电子能量分布(图1)·但是在高电离的等离子体中,电子密度对能量的分布有足够的影响·图1中可以看到,非平衡低压等离子体中高能电子(5—15eV)不多,大部分电子能量在0.5—5eV的范围·人们对用这样的等离子体来处理有机物存在着争论,怀疑处理效果不佳或效率不高·因为有机物由普通的碳、氢、氧和氮原子组成,其电离能是: $C^+ = 11.26\text{ eV}$; $H^+ = 13.6\text{ eV}$; $O^+ = 13.6\text{ eV}$; $N^+ = 14.53\text{ eV}$ ·

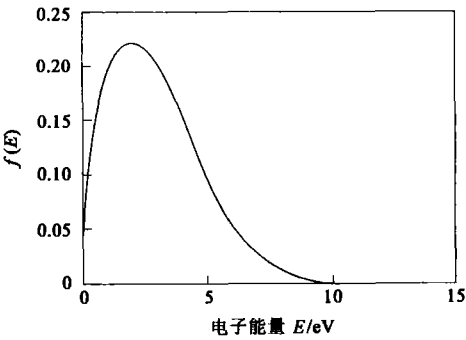


图1 Druvesteyn的冷等离子体能量分布(平均电子能量:3eV)

这些电离能位于分布的高能尾巴端·事实上,非平衡低压等离子体处理高分子有机材料的效果和效率都是无可怀疑的·化学方法最难处理的聚四氟乙烯板材,经RF低气压等离子体处理后,表面的亲水性得到有效的改性(图2)·由此可见,对非平衡低压

等离子体粒子之间相互作用过程和能量输运过程等基本的物理问题以及等离子体与高分子材料的表面相互作用的相关问题还有待进一步深入研究. 维持 RF 非平衡低压放电的电离机理主要是非弹性碰撞电离过程, 这是由电子温度决定的. 所以不考虑非弹性碰撞效应给出的电子能量分布是不完善的. 如果考虑到这一因素, 图 1 的能量分布有可能向高能区移动. 这需要进行进一步的研究.

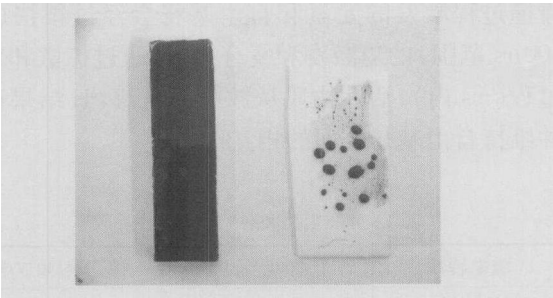


图 2 低压等离子体改性聚四氟乙烯表面亲水性 (左样品处理过; 右样品未处理)

尽管如此, 从图 1 的电子能量分布注意到, 能量在 2-5 eV 范围的电子占大部分 (表 1). 这一点非常重要, 因为这样的能量足以打断几乎所有的有机物的化学键和含有主族元素的有机结构, 从而产生能够重新组织大分子结构的自由基. 因此可以推论, 所有挥发性的化合物结构, 即使它们的单体结构不具备聚合的功能, 都能够在等离子体状态下被改变和 / 或转变成重的高分子化合物. 这就是目前高分子研究最热门的前沿课题——等离子体聚合与合成. 分解不饱和键和形成多种自由基往往需要较高的能量, 由等离子体产生的不饱和键具有很好的“存活率”. 因而等离子体增强聚合与合成新材料以及表面改性 (包括薄膜沉积、接枝、表面功能化处理、刻蚀等) 的研究越来越活跃.

由于 RF 放电的效率, 早期大量的关于等离子体增强合成与材料表面改性的研究工作都是针对低压 RF 等离子体. 然而, 这种产生等离子体的方法需要复杂而昂贵的真空系统, 这种一炉一炉的加工形式生产力很低, 该技术只适用于生产高附加值产品, 或这种等离子体技术是唯一可选的, 或良好的加工处理环境的需要. 为了利用等离子体产生高化学活性物质, 能够发展高效新颖的化学处理技术的优点, 而且又能避免真空条件的需要, 大气压等离子体是一个很好的选择. 因而大气压放电等离子体物理技术及其应用的研究在近几年成为研究热点.

表 1 形成自由基的结合能和热焓值¹⁾

结合能		热焓值		
化学成份	能量 (eV)	化学成份	焓 / (kJ/mol)	能量 / eV
二原子分子				
C—H	3.3	zCH z	596.3	6.1
C—N	7.8	CH ₂ ·	430.1	4.4
C—Cl	4.0	CH ₃ z	146.0	1.5
C—F	5.7	H C _y C z	566.1	5.8
C _y O	11.2	H C _y CH ₂ z	300.0	3.1
C—C	6.3	NH·	350.0	3.6
多原子分子				
C _y C	7.6	NH ₂ z	185.4	1.9
C ; C	10.0	·Si·	456.6	4.7
CH ₃ —H	4.5	zSiC lz	195.0	2.0
C ₂ H ₅ —H	4.3	SiC ₂ ·	2 163.0	2 1.7
CH ₂ CH—H	4.8	SiC ₂ z	2 318.0	2 3.3
CHC—H	5.7	C ₆ H ₅ z	328.9	3.4
		C ₆ F ₅ z	2 547.7	2 5.0

1)来源: Handbook of Chemistry and Physics 82nd Ed., CRC Press

2.4 非平衡大气压放电

非平衡大气压放电通常认为是局部放电 (partial discharges PD). 即使这种放电可以运行在很广的温度范围和压力范围, 都属 PD. PDs 是局域性的电场激发放电, 常常呈现出不稳定的特征——不可预见的各种等离子体模式的转换. 可以是介质阻挡放电, 也可以不是介质阻挡放电. 由于放电电极构造的差异、反应器几何形状的差异、将电极分开的电介质材料的性质和构造的差异、以及电极材料和反应器壁材料性质的差异, 都会出现非常复杂的放电现象, 表现出不同的放电模式. 因此, 介质阻挡放电 (dielectric barrier discharges DBD)、电晕放电 (corona discharges CD)、收缩辉光 (constricted glows CG)、电子雪崩 (electron avalanches EA)、局部汤森放电 (localized townsend discharges LTD) 以及流注放电 (streamers ST) 都认为是局部放电 (PDs). PDs 是冷等离子体, 平均电子能量比带电粒子能量、中性分子以及分子碎片 (离子、自由基和原子) 的能量高得多. 正象低气压冷等离子体一样, 这类放电不会产生很多热, 因而同样可以用于处理有机化合物, 进行有机材料得表面改性, 如聚合、接枝等. 最具代表性的 PDs 是介质阻挡放电和电晕放电.

2.5 介质阻挡放电

1985年, Siemens发明了介质阻挡放电 (DBD), 当时发明 DBD 技术是用来产生臭氧的. 稍后, 放电现象得到广泛的研究. DBD 放电是由大量丝状击穿通道 (微放电) 组成, 微放电通道的等离子体参数可以控制改变, 从而在应用上可以优化 DBD 技术. DBD 装置可以设计成各种各样, 平板式的、圆筒式的、单层介质、双层介质、介质位置可以是悬空的, 也可以是紧贴电极的. 电极间距 (包括介质) 从几厘米到 10 cm. 在大气压情况下, 一般是几毫米的间距, 供电电源是 10 kV 左右的交流电源. 多电极的排列构成应用需要的放电系统也是很常见的. 为了提高等离子体能够均匀处理材料, 是我们设计了四极结构的 DBD 等离子体装置 (图 3), 它是由两层电极构成, 相邻电极间距相等且极性相反. 处理材料 (适合于薄膜类和纤维类的物体) 在两层电极间进行连续处理. 图 4 是用该装置处理聚丙烯无纺布改变亲水功能的效果比较. 左边是处理过的, 其均匀性非常好.

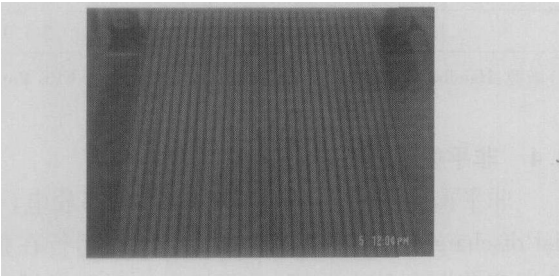


图 3 四极结构的 DBD 等离子体 (30 cm × 20 cm)

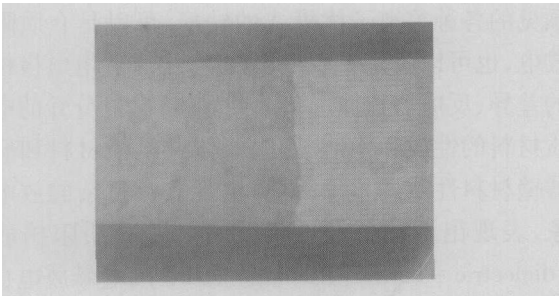


图 4 图 3 中的等离子体改性聚丙烯无纺布的亲水效果比较

为了便于理解介质阻挡放电, 将它和低压 RF 放电的特点做个比较 (表 2). 当达到击穿场强时, DBD 放电产生等离子体. 当电子附着到其他粒子上以及参与复合过程而使等离子体电导率减小时, 也会导致等离子体熄灭. 在电场强度稍低于击穿场强时, 微放电就会中断. 电场下降是由在丝状等离子体位置的电荷建立所引起的. 丝状微放电被看做弱电离等离子体通道. 传送的电荷正比于放电间距和电介质的介电常数, 而不是气压. 避开放电的频率和电

压特性不谈, 微放电性质与外部驱动回路无关, 而受气体性质、气压和电极结构有关. 但是, 在非常高的频率 (非常快的电压上升) 放电时, 电介质表面不能够吸收所有微放电的能量, 结果形成一个较弱的微放电体系. 与传统的 RF 等离子体相比, 最大的差别是在大气压下 DBD 放电中, 电场加速的电子经过了与中性的和带电的粒子大量的非弹性碰撞过程后, 在远小于纳秒的范围内, 大约 10ps 的时间内达到平衡值, 这是电场会出现变化. 在大气压条件下, 电子碰撞过程激发的元素和自由基将会经过很快 ($1\text{--}100\mu\text{s}$ 范围) 的退激发和复合过程, 通过扩散和对流过程 (ms 内), 活性物质从放电区迁移出. 结果产生并维持自由基与表面的相互作用.

表 2 介质阻挡和射频放电特性比较

放电特性	介质阻挡放电	低压射频放电
持续时间	1—10 ns	持久
放电丝半径	0.1 mm	—
峰值电流	0.1 A	—
电流密度	100—1000 A/cm ²	—
气压范围	通常 1 atm	10—1000 mT
总电荷	0.1—1 nC	—
能量密度	$10^{14}\text{--}10^{15}\text{ cm}^{-3}$	$10^9\text{--}10^{10}\text{ cm}^{-3}$
电子能量	1—10 eV	0.5—20 eV
气体温度	接近环境温度	接近环境温度
频率	10 kHz—10 MHz	40 kHz—100 MHz
运行方式	开发或密闭	密闭
等离子体鞘层	—	约 20 V

3 低气压非平衡等离子体技术的应用研究^[8—38]

近 20 年来, 高分子等离子体化学已在增强合成薄层高分子结构 (沉积和接枝)、聚合材料的表面功能化、无机或聚合物基材表面的刻蚀这三个方向得到飞快发展. 等离子体灭菌技术也得到应用.

3.1 有机和无机材料的表面功能化处理

3.1.1 不同聚合物表面的相容性增强

复合材料发展目标是创造出将各单元体的功能要素结合起来而获得需要的功能的产品. 提高双基材复合物的可加工性、先进的机械性能、化学稳定

性、生物降解性等特性是可以实现的. 为了达到必须的表面能兼容性, 需要对原材料 (其中一种或两种都要) 进行表面改性. 传统的兼容性技术是化学湿法进行材料组织的改性. 但是聚烯烃类的材料的表面改性就非常困难, 因为这些材料根本没有化学活性.

粒子填充合成: 作为石化塑料的替代品, 淀粉基和糊精基合成物有许多应用. 它们可以生物降解, 还能够通过现代处理技术保持特殊性质, 包括在熔融态的可加工性和防水抗恶劣环境. 为了满足这些要求, 必须对淀粉进行化学或物理改性后与合成的聚合体和可塑剂混合. 在聚合合成过程中, 占重量比 6%—30% 的粒状或制成胶状的淀粉通常作为功能添加剂或填充物, 等离子体技术提供了高效改性天然聚合体原料的路线. 与传统的化学湿法改性相比, 等离子体改性技术的优点有: 干法处理无污染; 能够在较宽的气压范围进行; 仅对表面改性; 对材料内部没有影响; 效能高.

3.1.2 等离子体增强表面生物适合性

生物适合性是指材料与生物系统具有很好的相容性, 没有排异行为. 研究医学和生物学问题的科学家及工程师对生物适合性进行广泛的研究. 生物适合性是一个非常复杂的现象, 其机理还不完全清楚. 主要是缺乏对活的有机体内的详细了解. 由于每年越来越多的人体部件需要更换成人造的, 生物适合性问题变得非常重要. 用来改变材料表面物理化学性质的传统化学湿法处理方法常常在应用时收到限制. 归因于该技术的复杂性、处理过程对环境不友好、高劳动强度以及经济性不好. 用等离子体改性的方法产生生物适合性表面. 对细胞与暴露在非平衡等离子体中的材料表面的响应的研究表明, 氧、空气和水蒸气等离子体气氛在各种基材表面植入了羟基 (hydroxyl)、羰基 (carbonyl)、羧基 (carboxyl) 和其他官能团, 这些活性基团对细胞粘连和生长机制起到重要作用.

3.1.3 等离子体粉体/纳米颗粒包覆

纳米材料作为提高聚合物材料的各种性能在合成挤塑过程中被添加进去. 由于分散性及相容性不好, 往往改性效果不佳. 利用等离子体对纳米材料进行包覆处理可以解决. 超细二氧化钛 (TiO_2) 是一种十分重要的无机材料. 其独特的紫外线屏蔽、光催化作用、颜色效应等功能使其一经面世即倍受青睐, 在防晒、杀菌、废水处理、环保、汽车工业等方面有着广阔的应用前景. 等离子体处理 TiO_2 粉体接枝包覆聚甲

基丙烯酸甲酯的研究表明, 无机的 TiO_2 粉体表面接枝上 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{CH}-$ 、 $\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}$ 等团 (图 5).

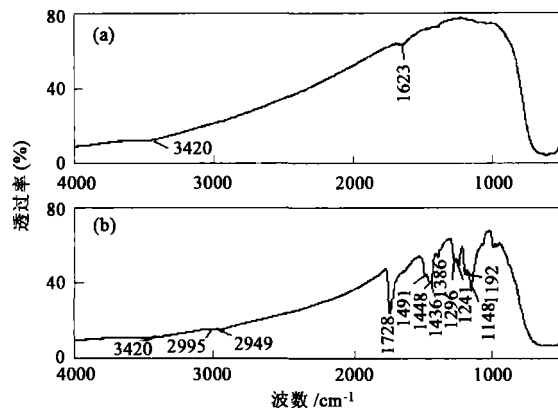


图 5 (a), (b) 分别为接枝前后二氧化钛的红外谱图

3.2 等离子体制备有机和无机纳米颗粒

粒度在 1—100 nm 范围内的颗粒称之为纳米颗粒, 该尺度范围正是原子和分子相互作用的距离. 正是由于这种相互作用, 由纳米颗粒制成的材料的基本的物理性质发生了变化, 出现新的物理特性. 在纳米级的尺度上控制颗粒的孔隙或表面结构, 达到提高分离过程、接触反应过程的选择性、磁耦合性能、硬度、展延性或光学性能. 潜在的应用是发展超高灵敏度的化学传感器、氢燃烧电池的储氢媒质、纳米结构的磁性材料合成等. 等离子体制备有机及无机纳米材料的研究是当前的热点.

3.3 等离子体灭菌

低温等离子体灭菌主要有三种: 放射线法、过滤法和化学法. 由于这些方法存在许多弊病, 诸如对环境有污染 (核辐射污染、化学污染)、药物残留、灭菌时间长等, 目前最先进的等离子体低温灭菌技术应运而生. 与通常的低温灭菌法相比较, 虽然等离子体灭菌设备比较昂贵, 但是, 等离子体低温灭菌法具有无药物残留、安全性高、灭菌时间短、无环境污染等显著优点, 不久将会成为主流灭菌技术.

低温等离子体杀灭枯草杆菌黑色变种芽孢和嗜热脂肪杆菌芽孢的实验研究表明. 在射频功率 400 W 时, 等离子体放电时间 1 分钟就能完全杀灭枯草杆菌黑色变种芽孢, 灭菌腔中的温度是 26°C, 比环境温度高 2—4°C. 而对嗜热脂肪杆菌芽孢进行灭菌, 在射频功率只在 400 W 时, 等离子体放电时间只需要 30 秒钟. 用常规的低温环氧乙烷 (E.O) 灭

菌,草杆菌黑色变种芽孢需要 180分钟,嗜热脂肪杆菌芽孢需要 26分钟.

4 结束语

低温等离子体技术应用研究涉及的领域相当宽,在有限的篇幅里很难做到全貌介绍,本文所介绍的内容只是当前等离子体应用研究的冰山一角.但是笔者认为本文介绍的这些技术的应用将会给世界经济带来革命性的变化,等离子体商机无限的预言将成为现实.读者不难发现本文介绍的当今热点研究的大部分内容是关于高分子等离子体化学的一个新生的研究领域——聚合科学.因为体现高效能、低消耗(资源)、无污染的绿色化工是当今发展的潮流,传统的高耗能、低效率的、工艺复杂且流程长的化学处理(聚合、复合、接枝等)过程对环境不友好.在新材料的合成、聚合、改性等方面,传统的化学手段无法实现,而等离子体技术可方便地实现.

由于等离子体技术的每一项应用都涉及到学科的交叉,为了让非等离子体专业而又对等离子体应用技术感兴趣的人了解等离子体发生技术,笔者也用了较大篇幅对主要的等离子体发生技术进行了浅显的介绍.

参 考 文 献

[1] Venugopalan M. Reaction under Cold Plasma conditions vol 1. New York: Wiley/Interscience 1971

[2] Nasser E. Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics New York: Wiley/Interscience 1971

[3] Heman H. Sci Am., 1988, 259(3): 112

[4] Mac Rae DR. Plasma Chem Plasma Process 1989, 9(1, Suppl): 85S

[5] Smith R W, Wei D, Apelian D. Plasma Chem Plasma Process 1989, 9(1, Suppl): 135S

[6] Leveroni E, Pfender E. Int J Heat Transfer 1990, 33(7): 1497

[7] Chang C H, Pfender E. Nonequilibrium modeling in low pressure argon plasma jet Part II: turbulent flow. Plasma Chem Plasma Process

[8] Alvarez-Blanco S, Manolache S, Denes F. Polym. Bull., 2001, 47: 329

[9] Jacobson R E, Engineer M S, Caufield D F et al Recent developments in annual growth lignocellulosics as reinforcing fillers in thermoplastics In: Proceedings of Second Biomass Conference of the Americas Energy Environment Agriculture and Industry 1995 August 21-24, Portland OR, Golden CO: National Renewable Energy Laboratory 1995. 1171-1180

[10] Jacobson R E, Rowell R M, Caufield D F et al United States based agricultural waste products as fillers in F. S. Denes S

Manolache /Prog Polym. Sci 29 (2004) 815-885 878 polypropylene homopolymer In: Proceedings of Second Biomass Conference of the Americas Energy Environment Agriculture and Industry 1995 August 21-24, Portland OR, Golden CO: National Renewable Energy Laboratory 1995. 1219

[11] Sanadi A R, Caufield D F, Jacobson R E et al Ind Eng Chem. Res., 1995, 34(5): 1889

[12] Hopkins J, Badyal J P S. J Phys Chem., 1995, 99(1): 4261

[13] Akovali G, Rzaev Z M, Mamadov D G. Eur Polym. J., 1996, 32(3): 375

[14] Ganapathy R, Wang X, Denes F et al J Photopolym Sci Technol., 1996, 9(2), 181

[15] Hopkins J, Wheale S H, Badyal H P S. J Phys Chem., 1996, 100: 14062

[16] Kiss E, Samu J, Toth A, Bertoti I. Langmuir 1996, 12: 1651

[17] Denes F. TR IP, 1997, 5(1): 23

[18] Denes F, Young R A, Samadi M. J Photopolym Sci Technol., 1997, 10(1): 91

[19] Lee S D, Samadi M, Denes F et al Plasmas Polym., 1997, 2(3): 177

[20] Mahlberg R, Niem i H E M, Denes F S et al Langmuir 1999, 15(8): 2985

[21] Röper H, Koch H. Starch/Särke 1990, 42(4): 123

[22] Inan S H, Gordon S H, Shogren R L et al J Env Polym-Degrad 1995, 3(4): 205

[23] Chiellini E, Solaro R. Adv Mater 1996, 8(4): 305

[24] Poutanen K, Forssell P. TR IP, 1996, 4(4): 128

[25] Patil D R, Fanta G F. Starch/Särke 1995, 47(3): 110

[26] Athawale V D, Rathi S C. J Appl Polym. Sci., 1997, 66(7): 1399

[27] Mostafa K H M. J Appl Polym. Sci., 1995, 56(2): 263

[28] Hebeish A, El-Rafie M H, Higazy A et al Starch/Särke 1996, 48(5): 175

[29] Athawale V D, Lele V V. Starch/Särke 1998, 50(10): 426

[30] Waly A, Abdel-Mohdy F A, Hebeish A. Polym. Polym-Compos., 1998, 6(3): 161

[31] Denes F, Young R. Surface modification of polysaccharides under cold plasma conditions In: Ed. Dumitriu S editor Polysaccharides structural diversity and functional versatility New York: Marcel Dekker 1998. 1087

[32] Inagaki K. Plasma surface modification and plasma polymerization Interaction between plasma and polymeric materials Lancaster Technomic Publishing 1996. Chapter 2, 22-28

[33] Coulson S R, Woodward I, Badyal J S P et al Langmuir 2000, 16(15): 6287

[34] Coulson S R, Woodward I, Badyal J S P et al J Phys Chem. B. 2000, 104(37): 8836

[35] Qui H. Controlled chemical and morphological surface modification via pulsed plasma polymerization: synthesis of ultrahydrophobic surfaces PhD Thesis University of Texas at Arlington 2001

[36] Wu Y J, Timmons R B, Jen S J et al Colloids Surf B Biointerf 2000, 4: 235

[37] Timmons R B, Wang J H, Savage C R. Devices with nonfouling wettable coating US. 2002. 5876753

[38] Denes F S, Manolaches Prog Polym. Sci., 2004, 29: 815