

Polymerization
Quarterly, 2023
Volume 13, Number 1
Pages 3-18
ISSN: 2252-0449

Polyethylene in Food Packaging Technology.

II. Effect of Anti-fog

Mohsen Shariati¹, Mohammad Soroush Abzan², Hasan Arabi¹,
and Shervin Ahmadi^{1*}

1. Iran Polymer and Petrochemical, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

2. Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of
Technology, P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 16 November 2021, Accepted: 21 February 2022

Abstract

Today the appearance of food packaging is very important because it has an advertising aspect and helps to sell the product better. In many cases, instead of relying on creating a beautiful color to give the appearance of a polymer package, the consumer wants the packaged product to be clearly visible in order to ensure its health and quality. Some polymers are highly transparent, however, when water molecules condense on the surface, small water droplets form. In transparent films and structures, water droplets act as a scatterer for incident light on the surface. This phenomenon, which is called fogging, makes the film appear opaque. Droplets are formed when the surface tension of the polymer is lower than the surface tension of water, and as a result, the water remains in the droplet form instead of forming a continuous layer. By increasing the critical surface tension of the polymer surface, anti-fog additives allow water molecules to spread on the surface and form a continuous layer of water that does not scatter light. Therefore, it does not interfere with the transparency of the film surface. In this article, the phenomenon of fogging, the production of polyethylene films with anti-fog capability, the types of anti-fog additives and the methods of mixing these materials with polymer have been reviewed. Also, the methods of evaluating the anti-fog properties of polyethylene films were introduced.

Key Words

packaging,
polyethylene,
fogging,
anti-fog additive,
surface tension

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sh.ahmadi@ippi.ac.ir

پلی اتیلن در صنعت بسته بندی مواد غذایی: ۲- اثر ضدمه

محسن شریعتی^۱، محمد سروش آبن^۲، حسن عربی^۱، شروین احمدی^{۱*}

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۴۰۰/۸/۲۵، پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۲

امروزه ظاهر بسته بندی های مواد غذایی از اهمیت زیادی برخوردار است، چرا که جنبه تبلیغاتی دارند و به فروش بهتر محصول کمک شایانی می کند. در بسیاری از موارد، به جای تکیه بر ایجاد رنگی زیبا برای جلوه دادن به ظاهر یک بسته پلیمری، مصرف کننده مایل است تا محصول بسته بندی شده به وضوح قابل مشاهده باشد تا بتواند از سلامت و کیفیت آن اطمینان حاصل کند. برخی از پلیمرها از شفافیت زیادی برخوردارند، با این حال هنگام چگالش مولکول های آب روی سطح قطره های کوچک آب تشکیل می شود. در فیلم ها و ساختارهای شفاف، قطره های آب برای نور فرودی به سطح، نقش پراکنده ساز را ایفا می کنند. این پدیده که مه گرفتگی نامیده می شود، باعث می شود تا فیلم مات به نظر برسد. قطره ها زمانی تشکیل می شوند که کشش سطحی پلیمر کمتر از کشش سطحی آب است و در نتیجه آب به جای تشکیل لایه پیوسته به حالت قطره باقی می ماند. مواد افزودنی ضدمه با افزایش کشش سطحی بحرانی سطح پلیمر موجب می شوند تا مولکول های آب روی سطح پخش شوند و لایه پیوسته ای از آب را تشکیل دهند که نور را پراکنده نمی کند. بنابراین، در شفافیت سطح فیلم تداخل ایجاد نمی شود. در این مقاله، پدیده مه گرفتگی، ساخت فیلم های پلی اتیلنی با قابلیت ضدمه، انواع افزودنی های ضدمه گرفتگی و روش های اختلاط این مواد با پلیمر مرور شده اند. همچنین، روش های ارزیابی خواص ضدمه فیلم های پلی اتیلنی معرفی شده اند.

چکیده



محسن شریعتی



محمد سروش آبن



حسن عربی



شروین احمدی

واژگان کلیدی

بسته بندی،
پلی اتیلن،
مه گرفتگی،
افزودنی ضدمه،
کشش سطحی

مقدمه

پدیده مه در تعریف، یک آئروسول قابل مشاهده است که از قطره‌های ریز آب یا بلورهای یخ معلق در هوا در سطح یا نزدیک سطح زمین تشکیل شده است. از نقطه نظر هواشناسی، هر پدیده در اتمسفر، به غیر از بارش که دید (افقی) را کاهش می‌دهد، به عنوان تاریکی شناخته می‌شود. دود، گردوغبار، افشانه، مه و سایر موارد همه نمونه‌هایی از تاریکی هستند. مه نیز نوعی از تاریکی است که قابلیت دید را کاهش می‌دهد. به بیانی دیگر، مه به عنوان مجموعه قابل مشاهده‌ای از ذرات ریز آب تعریف می‌شود که در سطح زمین قرار دارند، اما به زمین نمی‌افتند. این قطره‌ها به طور کلی دید افقی را کاهش می‌دهند. در این مقاله، مه گرفتگی اصطلاحی است که برای تراکم قطره‌های کوچک بخار آب در سطحی خاص (فیلم‌های پلیمری) استفاده می‌شود. هنگامی که رطوبت هوا تا دمای زیر نقطه شبنم در یک بسته سرد می‌شود، مه گرفتگی فیلم‌های پلاستیکی مشاهده می‌شود. مه زمانی شروع می‌شود که تفاوت میان دمای هوا و نقطه شبنم در کل کمتر از $2/5^{\circ}\text{C}$ باشد. این پدیده به دما و رطوبت نسبی بستگی دارد [۱].

پدیده مه گرفتگی روی سطوح به طور ویژه در کاربردهای بسته‌بندی مواد غذایی بسیار مشهود است، جایی که کاهش شفافیت، نه تنها مسائل زیبایی محصول بسته‌بندی شده را تحت تأثیر قرار می‌دهد، بلکه عملکرد بسته‌بندی را ضعیف می‌کند که در نهایت می‌تواند به کاهش کیفیت محصول منجر شود. این مشکل در فیلم‌های کشاورزی نیز وجود دارد، جایی که مه ممکن است انتقال نور را کاهش دهد و در نتیجه بر عملکرد و کیفیت محصول اثر مخرب بگذارد [۱].

برای غلبه بر این مشکلات، در دهه‌های گذشته انواع مختلفی از افزودنی‌های ضدمه ایجاد شده است. پیشنهاد مطالعه پدیده مه گرفتگی به مطالعات ناسا به منظور حل مشکل مه گرفتگی کلاه ایمنی فضانوردان بازمی‌گردد که بر دید آن‌ها در حین فعالیت در فضا اثر نامطلوبی می‌گذاشت [۲]. امروزه افزودنی‌های ضدمه به طور گسترده در بسیاری از کاربردها و مواد مختلف استفاده می‌شوند. عمده مصرف آن‌ها در صنعت پلیمر در بازار بسته‌بندی مواد غذایی انعطاف‌پذیر و فیلم‌های ساخته شده برای کاربردهای گلخانه‌ای است [۲].

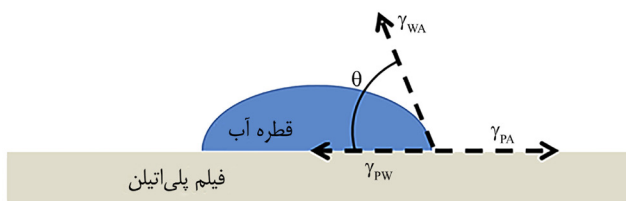
پدیده مه گرفتگی فیلم‌های پلی اتیلن

انواع مختلف پلی اتیلن به دلیل فراورش پذیری آسان، چگالی کم، خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب، مقاومت شیمیایی زیاد

و همچنین پایداری گرمایی و قابلیت عایقی الکتریکی کاربردهای گسترده‌ای در بازار بسته‌بندی‌های پلیمری دارند. ساختار زنجیرهای پلی اتیلن کاملاً هیدروکربنی بوده و فاقد گروه‌های عاملی و اتم‌های با الکترون‌کشانی بیش از کربن هستند. این مسئله باعث آب‌گریزی سطح این پلیمرها شده است. انرژی سطح کم این دسته از پلیمرها امکان رخداد پدیده مه گرفتگی را در کاربردهای مختلف فیلم‌های پلی اولفینی، به ویژه پلی اتیلن (به دلیل کاربرد بیشتر)، فراهم کرده است. از آزمون‌های مهم در بررسی انرژی سطح پلیمرها، آزمون زاویه تماس است. این آزمون، معیار مناسبی برای بررسی رفتار مایعات بر سطح جامد است. به عنوان مثال، هنگامی که مایعی مانند آب با انرژی سطح زیاد در حدود 70 dyne/cm با پلی اتیلن دارای سطح آب‌گریز با انرژی سطح در حدود 30 dyne/cm در تماس باشد، به شکل قطره درمی‌آید و روی سطح پخش نمی‌شود. این اتفاق از اختلاف تنش سطحی آب و فیلم پلی اتیلنی ناشی می‌شود. تراکم قطره‌های آب روی سطح پلی اتیلن خطی کم چگالی، زاویه تماسی در حدود 90° ایجاد می‌کند که مشخصه پدیده مه گرفتگی است. کشش سطحی مرز مشترک‌های مختلف با توجه به معادله Young [۳] با یکدیگر در ارتباط هستند. در مثال آب-پلی اتیلن، معادله Young برای آب روی فیلم پلی اتیلنی در معرض هوا را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$\gamma_{PA} - \gamma_{PW} - \gamma_{WA} \cos \theta = 0 \quad (1)$$

که در آن، γ_{PA} انرژی سطح در مرز مشترک پلیمر-هوا، γ_{PW} انرژی سطح در مرز مشترک پلیمر-آب و γ_{WA} انرژی سطح در مرز مشترک آب-هوا بوده و در نهایت زاویه θ ، زاویه تماس در حالت تعادل مطابق شکل ۱ است. بنابراین، براساس مقدار زاویه تماس می‌توان سطوح را به دسته‌های آب دوست ($0^{\circ} < \theta < 90^{\circ}$)، آب‌گریز ($90^{\circ} < \theta < 180^{\circ}$) و به شدت آب‌گریز ($180^{\circ} < \theta < 180^{\circ}$) تقسیم‌بندی کرد. یادآور می‌شود، طبقه‌بندی سطوح براساس زاویه تماس در پژوهش‌های



شکل ۱- مشخصه‌های معادله Young برای قطره آب روی فیلم پلیمری [۲].

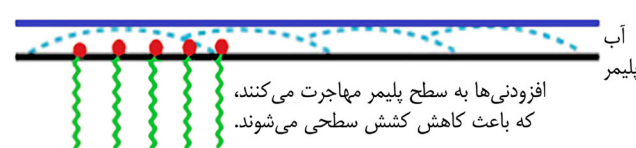
مختلف، متفاوت است. به عنوان مثال Chibowski و همکاران [۴] سطح فیلم‌های صاف را براساس زاویه تماس به گروه‌های سطح آب‌دوست ($\theta \approx 0^\circ$)، آب‌دوست ضعیف ($0^\circ < \theta < 90^\circ$)، آب‌گریز ضعیف ($90^\circ < \theta < 120^\circ$) و آب‌گریز ($120^\circ \leq \theta < 180^\circ$) تقسیم‌بندی کرده‌اند.

بررسی آب‌دوستی سطوح فیلم‌های پلیمری

همان‌طور که در قسمت‌های پیشین بیان شد، اختلاف انرژی‌های سطح پلیمر و آب باعث می‌شود تا مولکول‌های آب به محض تماس با سطح پلیمر تمایلی به پخش روی سطح نداشته باشند و در یک محل به شکل قطره جمع شوند. بدین ترتیب، با افزایش قابلیت آب‌دوستی سطح فیلم‌های پلیمری می‌توان تمایل آب را به پخش روی سطح فیلم افزایش داد. بنابراین، کشش سطحی آب را می‌توان با افزودن مقدار کمی از مواد سطح‌فعال کاهش داد. وجود مواد ضدمه روی سطح، با افزایش قطبیت سطح پلیمر، اختلاف انرژی سطح را کاهش می‌دهد و زاویه تماس بین قطره‌ها و سطح پلیمر به صفر نزدیک می‌شود. پس از افزودن این مواد به فیلم پلیمر، به‌هنگام تماس با آب، انرژی سطح پلیمر تقریباً برابر کشش سطحی آب می‌شود. در این حالت، لایه پیوسته‌ای از آب روی فیلم را می‌پوشاند و همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، اجازه عبور نور به درون فیلم را می‌دهد.

به هنگام انتخاب ضدمه و بارگذاری آن در پلیمر، عوامل مختلفی باید در نظر گرفته شوند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ماهیت پلیمر؛
 - ساختار فیلم؛
 - دمای داخل فیلم؛
 - طول عمر ماده؛
 - پارامترهای فرایندی؛
 - ماهیت فرایندهای پایین‌دستی و
 - الزامات نظارتی بر کاربردهای نهایی.
- مهم‌ترین نکته در بحث انحلال مواد برپایه تشابه ساختار شیمیایی

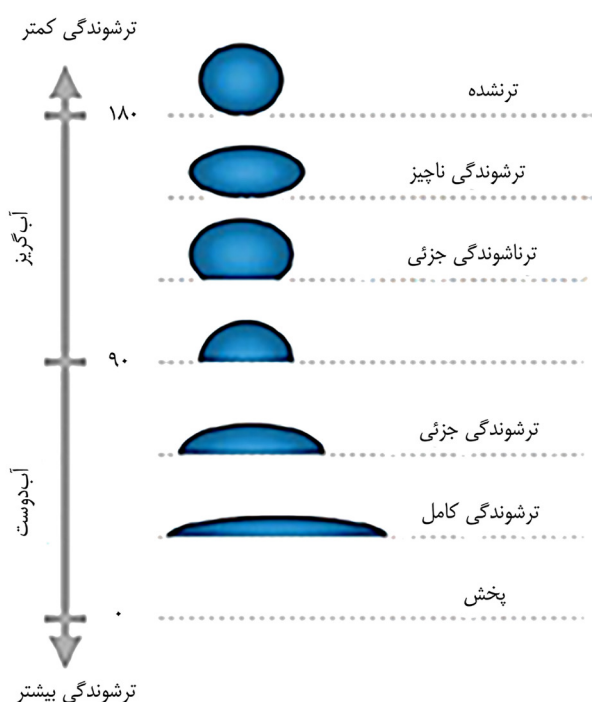


شکل ۲- سازوکار عملکرد مواد ضدمه در فیلم‌های پلیمری. دم قطعه افزودنی بخش آب‌گریز و سر آن بخش آب‌دوست را تشکیل می‌دهد [۲].

جامد و آب است که موجب حل شدن آن در آب می‌شود. به بیانی دیگر، مواد جامد قطبی می‌توانند در آب حل شوند که حلالی قطبی است. این دیدگاه به سطوح نیز تعمیم‌پذیر است. نیروهای بین‌مولکولی به دو گروه اصلی تقسیم‌بندی می‌شوند. دسته اول، نیروهای واندروالسی که میان تمام مولکول‌ها و سطوح وجود دارند. این نیروها از میدان‌های الکتریکی نتیجه می‌شوند که شامل مولکول‌های دوقطبی لحظه‌ای هستند. دسته دیگر نیروها، نیروهای برپایه برهم‌کنش‌های اسیدی است که برهم‌کنش‌های آلكالین‌ها و گروه‌های اسیدی از مولکول‌ها را شامل می‌شود.

سطوح غیرقطبی فاقد گروه‌های آلكالین و اسیدی هستند و این سطوح با سایر سطوح تنها از طریق نیروهای واندروالسی برهم‌کنش دارند. آب جذب بسترهای غیرقطبی هیدروکربنی نمی‌شود، زیرا چسبندگی بین این دو به شدت کم بوده و زاویه تماس میان آن‌ها بزرگ است. بدین دلیل، در سطوح آب‌گریز مطلوب است که با افزایش چسبندگی میان مایع و سطح جامد، نیروهای کشش مایع کاهش یابد که در این حالت مایع سطح را خیس می‌کند.

شکل ۳، حالت‌های ترشوندگی (wetting states) مختلف و مقایسه آن‌ها با حالت زاویه تماس 90° آب با سطح را نشان می‌دهد. شناسایی مواد و سطوح آب‌گریز به سادگی انجام‌پذیر است، چرا که بسیاری از مواد موجود در طبیعت آب‌دوست هستند.



شکل ۳- زوایای تماس آب روی سطوح آب‌دوست و آب‌گریز [۵].

$$W_s = \gamma_s - (\gamma_L + \gamma_{SL}) \quad (4)$$

همه مؤلفه‌های معادله (۴) یا کشش سطحی مایع یا کشش سطحی مرز مشترک مایع-مایع در صورت وجود دو مایع هستند، اما در مورد جامدات، انرژی آزاد سطحی یا انرژی آزاد سطحی مرز مشترک به راحتی اندازه‌گیری نمی‌شود. اگر مایع کاملاً پخش نشود، زاویه تماس مشخصی ایجاد می‌شود و در این صورت می‌توان معادله Young را اعمال کرد. اگر زاویه تماس بیش از صفر ($\theta > 0$) باشد، می‌توان ضریب پخش را با داشتن زاویه تماس و کشش سطحی اندازه‌گیری شده از معادله (۵) محاسبه کرد:

$$W_s = \gamma_L (\cos \theta - 1) \quad (5)$$

هنگامی که زاویه تماس صفر است، تعریف کار پخش چالش برانگیز است. زیرا زاویه تماس صفر به معنی کار صفر در صفر نیز خواهد بود ($W_s = 0$). در واقع، $W_s > 0$ نشانگر پخش کامل بوده و زاویه تماس قابل اندازه‌گیری نیست. برای مایعات که به هنگام پخش روی سطح زاویه تماس کوچکی می‌یابند و به شکل قطره تشکیل می‌شوند، $W_s < 0$ است. در نتیجه، می‌توان از ضریب پخش برای تعیین آب‌دوستی سطح جامد استفاده کرد.

سازوکار اثربخشی افزودنی‌های ضدمه بر پخش‌پذیری آب

مواد ضدمه عموماً جزء مواد سطح فعال غیریونی هستند. این دسته از مواد ساختاری دوحیط‌دوست دارند. بدین معنا که از یک سر قطبی و یک سر ناقطبی تشکیل شده‌اند. با توجه بدین ویژگی، این مواد ساختار ارزشمندی دارند که با پلیمر غیرقطبی از طریق قسمت آلی (غیرقطبی یا آب‌گریز) سازگارپذیر است. همچنین، بخش قطبی آن‌ها که عموماً از گروه‌های عاملی حاوی اتم اکسیژن تشکیل شده، با مواد قطبی واکنش‌پذیر است. شایان ذکر است، این بخش قطبی، افزایش قطبیت پلیمر را به همراه دارد.

دسته‌بندی شیمیایی اصلی این مواد به شکل زیر است [۸]:

- گلیسرول استرها؛

- پلی گلیسرول استر؛

- سوربیتان استرها و اتوکسیلات‌های آن‌ها؛

- نونیل فنول اتوکسیلات‌ها و

- الکل اتوکسیلات‌ها.

انتخاب نوع ماده افزودنی ضدمه به کاررفته در فیلم‌های پلیمری به عوامل متعددی وابسته است که عبارتند از [۸]:

تنها هیدروکربن‌های سیر شده مانند موم، پلی اتیلن، پلی پروپیلن و تک‌لایه‌های خودگردایشی با گروه عاملی هیدروکربن و پلیمرهای برپایه فلوئور آب‌گریز هستند. قطبیت پلیمرها و مولکول‌ها را می‌توان با قراردادن ناجوراتم‌ها، به‌ویژه اکسیژن در ساختار هیدروکربن‌ها افزایش داد. این در حالی است که وجود پیوند دو یا سه‌گانه، آب‌گریزی پلیمرها و مولکول‌ها را کاهش می‌دهد و آب‌دوستی سطح را افزایش می‌دهد [۵].

همان‌طور که پیش‌تر نیز بیان شد، یکی از روش‌های اندازه‌گیری میزان آب‌دوستی سطوح، استفاده از مقدار زاویه تماس است. از آنجا که سطح آب‌دوست آب را جذب می‌کند، زاویه تماس آب باید کوچک‌تر از 90° باشد و برای اینکه به‌طور کامل روی سطح آب‌دوست پخش شود، زاویه تماس آب باید صفر باشد.

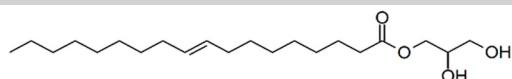
تعادل انرژی به‌شدت تحت تأثیر زاویه تماس صفر است. این موضوع را می‌توان با معادله Young که در معادله (۲) بیان شده، نشان داد. این معادله از سال ۱۸۰۵ میلادی که Young آن را منتشر کرد، کاربرد فراوانی در مطالعه جذب رطوبت جامدات داشته است. همبستگی زاویه تماس و کشش سطحی در یک سطح ایده‌آل توسط Young گزارش شد [۳، ۴، ۶، ۷]:

$$\gamma_s - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \theta \quad (2)$$

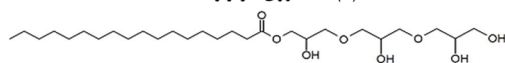
که در آن، γ_s انرژی آزاد سطح جامد، γ_L انرژی آزاد سطح مایع (کشش سطحی مایع)، γ_{SL} انرژی آزاد سطح جامد-مایع و θ زاویه تماس در حالت تعادل است. در معادله (۲) هنگامی که زاویه تماس صفر (پخش کامل) باشد، داریم:

$$\gamma_s - \gamma_{SL} = \gamma_L \quad (3)$$

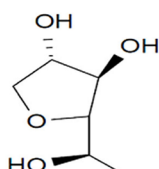
حد کاربرد معادله Young مقدار زاویه تماس صفر است. با این حال در عمل، پخش کامل تنها به‌ندرت ظاهر می‌شود. حتی اگر به‌صورت چشمی به‌نظر برسد که زاویه تماس صفر است، لزوماً بدین معنا نیست که معادله (۳) دقیق است. Chibowski و همکاران [۴، ۷] اظهار داشتند، در مطالعه این نوع سامانه‌ها بهتر است که به‌وسیله نیروی کار (W_s) پخش مایع (ضریب پخش) بررسی شود. ضریب پخش، کار انجام‌شده برای پخش مایع در سطح واحد یک جامد یا مایع تمیز و غیرواکنشی در دما و فشار ثابت و در تعادل با بخار مایع را نشان می‌دهد. معادله محاسبه این عامل، در معادله (۴) ارائه شده است:



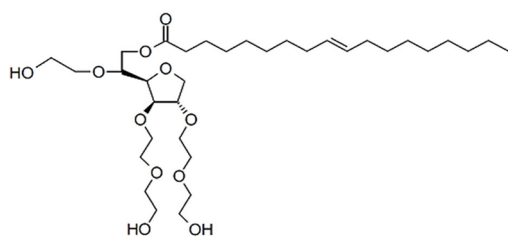
(۱) گلیسرول مونولورات



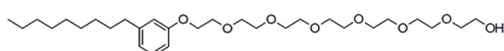
(۲) پلی گلیسرول استر



(۳) سوربیتان استر



(۴) اتوکسیلات سوربیتان استر



(۵) نونیل فنول اتوکسیلات



(۶) اتوکسیلات الکل

شکل ۴- ساختار شیمیایی برخی از کاربردی ترین افزودنی های ضدمه [۸].

این روش، جلوگیری از مهاجرت افزودنی از سطح پلیمر به درون محصول بسته بندی شده است.

پیش تر، عوامل متعدد مؤثر بر تعیین روش های پخش و پراکندگی افزودنی های ضدمه بررسی شدند. با این حال، هنگام انتخاب افزودنی های ضدمه باید آثار احتمالی آن ها بر خواص مکانیکی و ظاهر محصول در نظر گرفته شود. برخی از پلیمرها، انرژی سطح بیشتری نسبت به بقیه دارند که ممکن است مشکلاتی در سازگاری

- کاربرد نهایی فیلم محصول، بسته بندی مواد غذایی یا فیلم های گلخانه ای؛

- کشوری که از افزودنی های خاص استفاده می کند و ضوابط مربوط به آن کشور (به عنوان مثال، نونیل فنول اتوکسیلات ها در کشور آمریکا با قوانین FDA در بسته بندی مواد غذایی استفاده می شود، اما این مواد در بسیاری از کشورهای اروپایی استفاده نمی شوند)؛

- الزام به عملکرد طولانی مدت؛

- نوع پلیمر مصرفی و

- ضخامت فیلم.

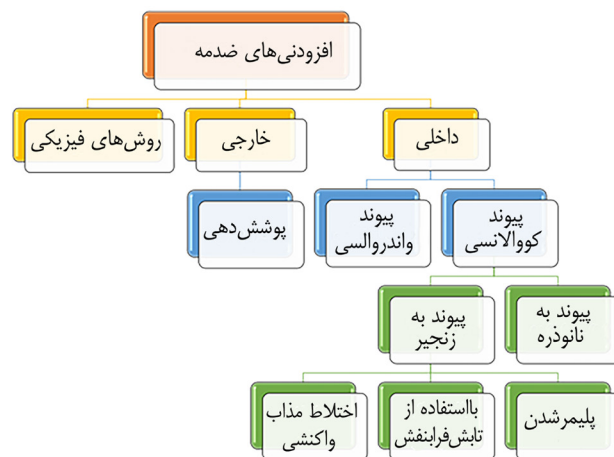
در شکل ۴، ساختار شیمیایی برخی از مواد افزودنی ضدمه نشان داده شده است.

افزودنی های ضدمه می توانند به شکل خالص یا مستریج یا ترکیبات غلیظ به پلیمر افزوده شوند. با توجه به شکل فیزیکی و دمای ذوب کم انواع مختلف افزودنی های ضدمه، تولیدکنندگان فیلم های پلیمری ترجیح می دهند تا از روش ساده تر مستریج یا ترکیب غلیظ استفاده کنند. استفاده از روش اختلاط مستریج که به طور معمول شامل مقادیر بیش از ۵۰٪ افزودنی ضدمه است، روشی با صرفه اقتصادی زیاد و اثربخشی مناسب ارائه می دهد.

نوع پلیمر، طول عمر کاربری، ضخامت فیلم و مجموع افزودنی های موجود در فرمول بندی از جمله عوامل اثرگذار بر میزان استفاده از عوامل ضدمه است. افزودنی های ضدمه به طور کلی بین ۱٪ تا ۳٪ استفاده می شوند [۱،۸].

روش های افزودن مواد ضدمه

در صنعت بسته بندی با مواد پلیمری، روش های مختلفی برای ایجاد اثر ضدمه روی سطح پلیمر استفاده می شود و بدین ترتیب تشکیل می شود. این دسته از روش ها را در حالت کلی می توان به افزودنی های داخلی، پوشش های خارجی و روش های فیزیکی تقسیم بندی کرد که خلاصه آن ها در شکل ۵ نشان داده شده است. افزودنی های داخلی می توانند با توجه به نوع برهم کنش با پلیمر به دو گروه پیوند کووالانسی (شامل برهم کنش های شیمیایی) و پیوند واندروالسی (برهم کنش های فیزیکی) تقسیم بندی می شوند. در حالت برقراری پیوند شیمیایی، افزودنی می تواند ابتدا به نانوذره یا پرکننده تقویت کننده متصل و سپس در بستر پلیمر پراکنده شود. در حالت دیگر، افزودنی ضدمه می تواند به طور مستقیم به زنجیر پلیمری پیوند زده و در بستر پراکنده شود. از مزیت های اصلی



شکل ۵- روش‌های اضافه کردن افزودنی‌های ضدمه [۹].

آن‌ها با مواد افزودنی ایجاد کند. به عنوان مثال، انرژی سطح و قطبیت پلی اتیلن ترفتالات با پلی اولفین‌ها متفاوت است که به انتخاب عوامل ضدمه مختلف و مناسب با نوع پلیمر منجر می‌شود. ماهیت قطبی تر پلی استرها، موجب سازگاری بیشتر آن‌ها با افزودنی‌های ضدمه پراکنده شده به روش داخلی می‌شود. بدین دلیل، مهاجرت کمتری به سمت سطح فیلم رخ می‌دهد.

ضخامت فیلم یکی از عوامل مهم در انتخاب روش اختلاط است. اگر فیلم پلیمری از ضخامت مناسبی برخوردار باشد، امکان استفاده از افزودنی‌های ضدمه را با روش داخلی فراهم می‌کند. بیشترین بازده از افزودنی‌های ضدمه در برقراری دو عامل سازگاری و مهاجرت از طریق مطالعات تجربی امکان پذیر است. مستریچ‌ها عموماً در لایه‌های پلی اتیلنی استفاده می‌شوند، اما در برخی موارد ضخامت لایه قابل دوخت و ساختار آن امکان استفاده از مستریچ‌ها را فراهم نمی‌کند. در برخی موارد لایه دوختی که خاصیت ضدمه برای آن در نظر گرفته شده، آن قدر نازک است که از مستریچ‌ها نمی‌توان استفاده کرد. در این صورت، استفاده از افزودنی‌های ضدمه مهاجر سودآور یا مؤثر نیست. روش‌های جایگزین در این موارد عبارت از افزودن پوشش ضدمه خارجی یا استفاده از روش‌های فیزیکی بوده که در ادامه بیشتر بحث شده است [۹].

افزودنی‌های داخلی

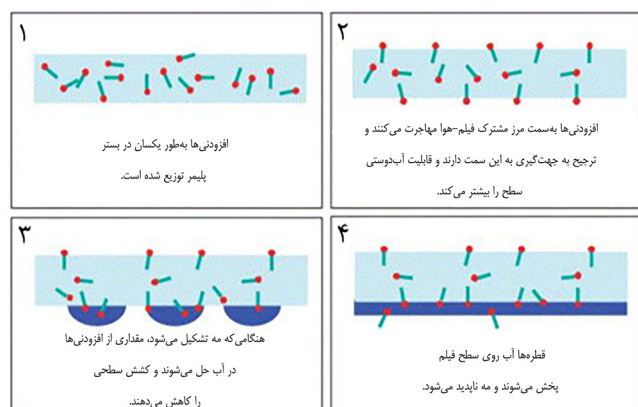
این دسته از افزودنی‌ها عمدتاً از جنس مواد سطح فعال غیریونی، شامل موادی از قبیل گلیسرول استرها، پلی گلیسرول استرها، پلی اکسی اتیلن استرها، سوربیتان استرها و الکل اتوکسیلات‌ها هستند. این دسته از افزودنی‌ها در حین فرایند اختلاط و ساخت فیلم به پلیمر افزوده می‌شوند و به طور مستقیم در ساختار مستریچ

پلیمری قرار می‌گیرند. این دسته از افزودنی‌ها با مهاجرت به سطح فیلم پلیمری یک لایه آب دوست روی سطح ایجاد می‌کنند. پدیده مهاجرت از توده فیلم (عمق فیلم) به سطح از عدم سازگاری پلیمر و افزودنی ناشی می‌شود. شایان ذکر است، اگر مهاجرت مواد افزودنی ضدمه به سطح انجام گیرد، خواص ضدمه سطح بهبود می‌یابد.

افزودنی‌های ضدمه داخلی، کاهش کشش سطحی قطره‌های آب متراکم بر سطح فیلم پلیمر و همچنین افزایش انرژی سطح فیلم را نتیجه می‌دهند. هنگامی که انرژی سطح پلیمر و آب به یکدیگر نزدیک شود، قطره‌های آب پخش شده و یک لایه آب پیوسته روی سطح فیلم ظاهر می‌شود. رویکرد افزودنی‌های ضدمه برپایه مهاجرت از توده فیلم به سطح آن است. به طور هم‌زمان، هنگامی که افزودنی‌ها به سطح مهاجرت می‌کنند، مقداری از مولکول‌های ماده ضدمه جذب قطره‌های آب می‌شوند.

تمرکز مولکول‌های افزودنی ضدمه در سطح پس از تماس با آب کاهش می‌یابد. در نتیجه، اختلاف غلظت افزودنی ضدمه بین سطح فیلم و لایه‌های درونی ایجاد می‌شود. مهاجرت مواد ضدمه از لایه‌های درونی به سطح به طور پیوسته ادامه می‌یابد و در نهایت با کاهش تمرکز مواد ضدمه، اثر ضدمه در فیلم نیز کاهش می‌یابد. همان‌طور که پیش‌تر نیز گفته شد، ماده ضدمه نوعی ماده سطح فعال است که از دو بخش سر آب دوست و دم آب گریز یا چربی دوست تشکیل شده است. سر آب دوست شامل گروه‌های قطبی هیدروکسیلی و دم آب گریز شامل زنجیر هیدروکربنی و بدون گروه عاملی است.

شکل ۶، سازوکار عملکرد یک افزودنی ضدمه را نشان می‌دهد. در مرحله ۱، افزودنی ضدمه در بستر پلیمر پراکنده شده و به طور یکسان در بستر پلیمر توزیع شده است.



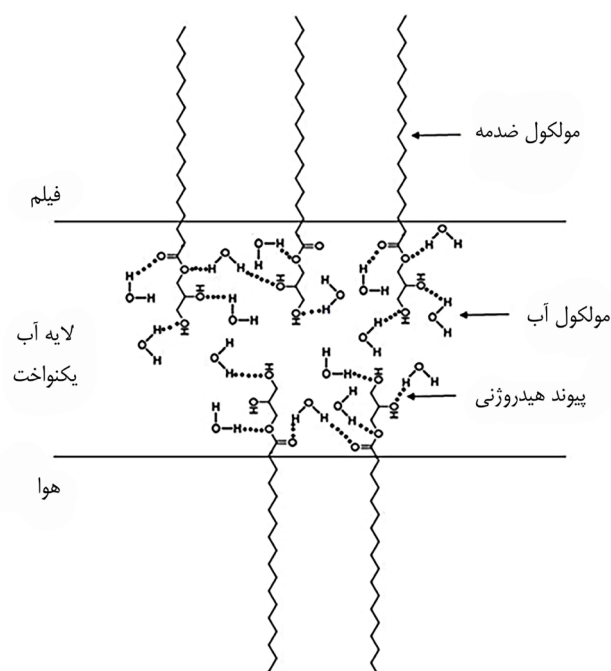
شکل ۶- سازوکار عملکرد افزودنی ضدمه [۹، ۱۰].

ضدمه به گونه ای جهت گیری می کنند که سر آب دوست به سمت مرز مشترک فیلم و هوا قرار می گیرد. بدین ترتیب، سطح فیلم آب دوست تر می شود و سازگاری بین قطره های آب و سطح پلیمر بهبود می یابد.

در مرحله ۳، بخشی از مولکول های ضدمه به وسیله آب جذب می شوند. پیوندهای هیدروژنی میان مولکول های آب (H_2O) و مولکول های ضدمه شکل می گیرد. بنابراین، قطره ها با هم ادغام شده و پخش می شوند و لایه آب شفاف و پیوسته ای را تشکیل می دهند (مرحله ۴).

در شکل ۷، مرحله ۴ با جزئیات بیشتری شرح داده شده است. مولکول های افزودنی ضدمه بین مولکول های آب نفوذ می کنند و پیوندهای هیدروژنی بین اتم اکسیژن مولکول ماده ضدمه و اتم هیدروژن مولکول آب ایجاد می شود (خط چین). وقتی تعداد مولکول های افزودنی ضدمه روی آب از حد معینی فراتر رود، کشش سطحی آب کاهش می یابد. در نهایت، آب مولکول های افزودنی ضدمه را از سطح شست و شو می دهد و با گذشت زمان، تعداد مولکول های ضدمه کاهش می یابد.

روش های مختلفی برای پخش افزودنی های ضدمه در بستر پلیمر و ایجاد خاصیت ضدمه در فیلم وجود دارد. این فرایندها عمدتاً شامل دو مرحله هستند. ابتدا ذرات ضدمه (سطح فعال های غیر یونی) با استری شدن آماده می شوند. بسته به مواد اولیه به کار رفته، فرایندهای

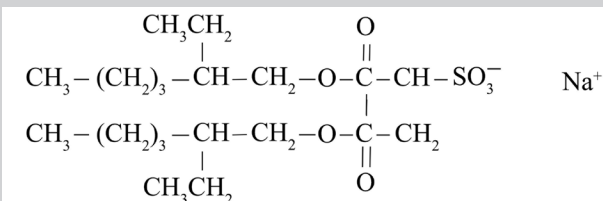


شکل ۷- طرحواره برهم کش مولکول های افزودنی ضدمه و آب [۹،۱۰].

جایگزین زیادی برای استفاده وجود دارد. همچنین، ذرات ضدمه اصلاح شده در حین اختلاط استرها با نانوذرات یا سازگارکننده ها به سامانه افزوده می شوند تا خواص بهتری حاصل شود. در مرحله دوم، مولکول های ضدمه با گرانول های پلیمری مانند گرانول های پلی اتیلن مخلوط می شوند تا سامانه پلیمر-ضدمه به دست آید.

در سال های اخیر، تولیدکنندگان فیلم های پلیمری روی روش هایی مانند پیوند زنی متمرکز شده اند که در آن مولکول های ماده ضدمه به زنجیرهای پلیمری پیوند زده می شوند. پیش سازهایی با غلظت های بیش از افزودنی های ضدمه را می توان با استفاده از روش اختلاط مذاب یک یا چند پلیمر در دستگاه مخلوط کن با اعمال برش زیاد ترکیب کرد. این کار در شرایط فراوری خاص انجام می شود که وابسته به خواص محصول نهایی مدنظر است. پس از فرایند اختلاط خوب، پلیمر ترکیب شده با ضدمه برای فراوری بیشتر آماده است. مسترچ های ضدمه را می توان با سایر پلیمرها در فرایند اکستروژن کردن فیلم ترکیب کرد. راه دیگر برای ترکیب ذرات ضدمه با پلیمرها این است که افزودنی ضدمه و گرانول های پلیمری را به طور مستقیم در اکستروژر بدون مرحله ساخت مسترچ ترکیب کرد. در این حالت، فرایند اختلاط از طریق یک فرایند اکستروژن معمولی انجام می شود. مخلوطی از رزین ها به یک اکستروژر تک پیچ یا دو پیچ تغذیه شده که در آن ذوب می شود. سپس، افزودنی های مختلف با یک سامانه کنترل شده به اکستروژر اضافه و بدین ترتیب مواد افزودنی در آمیزه نهایی پخش می شوند. مذاب به خوبی مخلوط شده، سپس به دای اکستروژر هدایت می شود. پس از عبور از دای، مذاب با هوا یا آب سرد می شود. مذاب به شکل رشته ای قالب گیری می شود، سپس سرد شده و به صورت گرانول بریده می شود تا محصول نهایی به دست آید.

همان طور که پیش تر گفته شد، افزودنی های ضدمه داخلی معمولاً سطح فعال های غیر یونی مانند استرها هستند که از واکنش استری شدن کربوکسیلیک اسید و الکل مشتق شده اند. ترکیب استرها ممکن است به دلیل استفاده از انواع مواد اولیه و فرایند تولید بسیار متفاوت باشد. نمونه هایی از افزودنی های داخلی ضدمه عبارتند از: استرهای پلی اکسی اتیلن مانند پلی اکسی اتیلن سوربیتان مونواستئرات، پلی اکسی اتیلن سوربیتان تری استئرات، پلی اکسی اتیلن سوربیتان مونولورات، پلی اکسی اتیلن سوربیتان تریولورات؛ الکل اتوکسیلات مانند الکل های چرب پلی اتوکسیل دار شده؛ مشتقات گلیسرول مانند استرهای اسیدهای چرب پلی گلیسرول، مونوگلیسیریدها، دی گلیسیریدها و گلیسرل



شکل ۹- فرمول ساختاری سدیم بیس (۲-اتیل هگزیل) سولفوسوکسینات [۲۳].

ترکیب بیشتر گروه‌های اسیدی در یک گروه الکلی یا انجام هر دو به‌طور هم‌زمان افزایش داد. روش متداول برای تأثیر بر فعالیت افزودنی‌های ضدمه افزایش تعداد گروه‌های آب‌گریز (گروه اسیدی) است. با این حال، اخیراً استرهای جدیدی متشکل از بیش از یک گروه الکل ایجاد شده‌اند. نمونه‌هایی از مولکول‌های ضدمه با زنجیر بلندتر عبارتند از: پلی‌سوربات‌ها، پلی‌گلیسرول استرها (PGE)، دی‌گلیسیریدها و تری‌گلیسیریدها. در شکل ۸، PGE دارای چند واحد گلیسرول استری شده با یک واحد استئاریک اسید ارائه شده است. همچنین به‌عنوان پلی‌گلیکول مونواستئارات شناخته می‌شود.

روش‌های ترکیب افزودنی ضدمه داخلی با پلیمر

اختلاط ساده

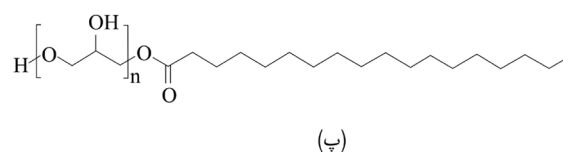
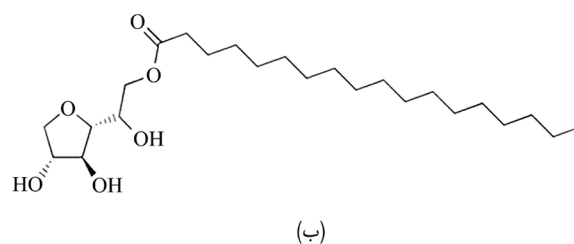
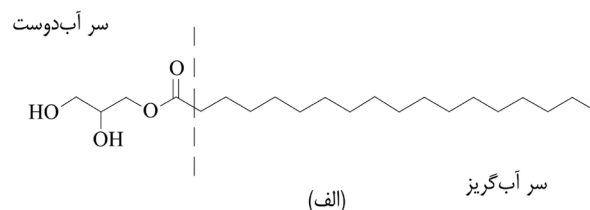
از روش‌های افزایش قطبیت و انرژی سطح پلیمرها به‌منظور بهبود خواص ضدمه فیلم‌های پلیمری، اختلاط پلیمر با افزودنی‌های ضدمه به‌صورت اختلاط مذاب و بدون استفاده از انواع پایدارکننده‌ها و عوامل اتصال‌دهنده است. به بیانی دیگر، در این حالت تنها اختلاط ساده میان پلیمر و افزودنی ضدمه انجام می‌گیرد. همچنین، می‌توان مسترچی از پلیمر پایه با درصد زیادی از افزودنی ضدمه تهیه و با نسبت‌های مختلف در مرحله تولید فیلم به پلیمر پایه اضافه کرد. در این روش نیز قابلیت مهاجرت افزودنی ضدمه از توده به سطح بر افزایش انرژی سطح پلیمر به‌منظور بهبود خاصیت مه‌گرفتگی فیلم از اهمیت زیادی برخوردار است.

Irušta و همکاران [۱۲]، در پژوهشی به بررسی اثر دو افزودنی سطح‌فعال غیریونی با خاصیت ضدمه شامل گلیسرول مونواستر اسید چرب و اسید چرب N-استئاریل دی‌اتانول آمین مونواستر بر پدیده مه‌گرفتگی در فیلم برپایه پلی‌اتیلن با کم‌چگالی-کوپلیمر پلی‌اتیلن‌وینیل‌استات پرداختند. نمونه‌های ساخته‌شده در معرض دو محیط گلخانه‌ای شبیه‌سازی شده باغبانی قرار گرفتند که شرایط آب و هوایی سرد و گرم را فراهم می‌کردند. روند تکامل اثر ضدمه به‌طور چشمی مشاهده شد و غلظت افزودنی با استفاده از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) اندازه‌گیری شد. تمام

استئارات و سایر موارد مانند پلی‌هیدریک الکل، پروپیلن تری‌ال، پروپیلن گلیکول، اتیلن دی‌ال و همه مخلوط آن‌ها.

بیشترین استفاده از افزودنی‌های ضدمه به استرهای گلیسرول مانند گلیسرول مونواستئارات (GMS) و گلیسرول مونواولئات (GMO) و مشتقات سوربیتان مانند سوربیتان مونواستئارات و سوربیتان مونواولئات (SMO) اختصاص یافته است. این سطح‌فعال‌ها برای دستیابی به اثر ضدمه در طولانی‌مدت، در سامانه‌های مختلف استفاده شده‌اند. این مولکول‌های افزودنی قطبی به‌نسبت کوچک هستند و ممکن است در پلی‌اولفین به‌سرعت به سطح فیلم پلیمری مهاجرت کنند. بدین دلیل، این عوامل در ارائه اثر ضدمه چندان مقاوم نیستند و وجود آن‌ها در سطح فیلم می‌تواند چسبندگی آن را افزایش دهد و به افزایش گرد و غبار روی سطح منجر شود [۱۱].

در شکل‌های ۸ و ۹، ساختار مولکول‌های ضدمه به‌نسبت کوچک گلیسرول مونواستئارات و سوربیتان مونواستئارات ارائه شده است. هر دو مولکول از یک واحد مشتق الکل یا الکل و یک واحد اسیدی تشکیل شده است. در شکل ۸، ساختار مولکولی به دو بخش آب‌دوست و آب‌گریز با خط‌چین تقسیم شده است. همین اصل در مورد سایر سطح‌فعال‌های غیریونی نیز صدق می‌کند. با استفاده از عوامل ضدمه به‌نسبت کوچک، استفاده از مولکول‌های ضدمه با زنجیر طولانی‌تر رایج شده است. زنجیرهای مولکول ضدمه را می‌توان با ترکیب بیشتر گروه‌های الکل با یک گروه اسیدی یا



شکل ۸- فرمول ساختاری: (الف) گلیسرول مونواستئارات که سر آب‌دوست و دم آب‌گریز با خط‌چین جدا شده است، (ب) سوربیتان مونواستئارات و (پ) پلی‌گلیسرول مونواستئارات [۱].

فیلم های مطالعه شده در این پژوهش خواص ضدمه خوبی نشان دادند. اما در همه موارد، مدت زمان اثر ضدمه در آزمایش آب و هوای گرم بیشتر بود. این پژوهشگران با توجه به داده های حاصل از آزمون FTIR نتیجه گرفتند، مواد افزودنی مطالعه شده میزان مهاجرت کمی نشان داده اند. بنابراین، هنگامی که اثر ضدمه از بین می رود، مقادیر مهمی از افزودنی در توده ماده باقی می ماند.

پیوندزنی به نانوذره

همان طور که پیش تر نیز اشاره شد، اساس سازوکار اثربخشی افزودنی های ضدمه بر وقوع پدیده مه گرفتگی در فیلم های پلیمری، برپایه مهاجرت افزودنی از لایه های درونی یا توده به سمت سطح فیلم است. بدین ترتیب، مواد افزودنی در سطح تجمع می کنند و با کاهش اختلاف انرژی سطح میان فیلم پلیمری و آب، یک لایه پیوسته از آب روی فیلم تشکیل می شود. همچنین، بخشی از مواد افزودنی در آب حل شده و از سطح خارج می شوند. اختلاف ایجاد شده از تغییر غلظت افزودنی ضدمه از لایه های درونی به سمت سطح، مهاجرت افزودنی ضدمه از توده به سطح را رقم می زند. مهاجرت افزودنی و خروج آن از پلیمر با افزایش آلودگی محیط زیست (در کاربرد فیلم های گلخانه ای) و آلودگی و فساد مواد غذایی بسته بندی شده (در کاربرد بسته بندی مواد غذایی) همراه است. افزون بر این، خروج پیوسته بخشی از مواد افزودنی ضدمه در هر بار پدیده مه گرفتگی، کاهش طول عمر و زمان کاربری فیلم پلیمری را به همراه دارد. این امر موجب شد تا پژوهشگران رویکردهای مختلفی را به منظور کاهش پدیده مهاجرت مواد افزودنی ضدمه در دستور کار خود قرار دهند [۸، ۱۳-۱۵].

Kligvasser و همکاران [۱۶]، در پژوهشی درباره ضدمه کردن فیلم های پلی اتیلنی، مونواستر اولئیک اسید را روی ذرات سیلیکا پیوند زدند و به عنوان ماده ضدمه در فیلم های پلی اتیلن کم چگالی خطی پراکنده کردند. در مرحله بعد، نانوذرات سیلیکا و نانوذرات سیلیکای حاوی گروه های افزودنی ضدمه در ترکیب درصدهای مختلف به گرانول های پلی اتیلن در دستگاه همزن داخلی مخلوط شده و آمیزه حاصل به روش پرس گرم به شکل فیلم شکل دهی شد. درجه پیوندزنی با استفاده از آزمون گرمایزن سنجی تعیین شد. براساس نتایج آزمون، دو نمونه، یکی با درجه پیوندزنی زیاد و دیگری کم، برای ایجاد خاصیت ضدمه انتخاب شدند. فیلم پلی اتیلن حاوی مونواستر اولئیک اسید پیوند یافته به سیلیکا با درجه پیوندزنی کم، اثربخشی ضدمه فوق العاده ای نشان داد و به عنوان نمونه بهینه در نظر گرفته شد. همچنین، نمونه های نانوذرات پیوند یافته با عامل

ضدمه، اثربخشی چشمگیری بر قابلیت ضدمه کردن سطح در مقایسه با ترکیب ساده نانوذرات سیلیکا و عامل ضدمه مونواستر اولئیک اسید و نمونه های حاوی افزودنی ضدمه به تنهایی، نشان دادند.

Ge و همکاران [۱۷] در پژوهش مشابهی، دو عامل قطبی گلیسرین مونواستئارات و گلیسرین آکریلیک اسید مونواستئارات را روی نانوذرات سیلیکا پیوند زدند و از آن به عنوان افزودنی ضدمه با قابلیت کنترل پدیده مهاجرت به فیلم پلی اتیلن کم چگالی خطی افزودند. آن ها نشان دادند، با افزودن تنها ۳٪ وزنی از نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با گلیسرین مونواستئارات به فیلم پلی اتیلنی و شبیه سازی فرایند مه گرفتگی، نمونه تا ۱۷ روز قابلیت ضدمه را نشان داد.

پیوندزنی به زنجیر پلیمر

پژوهش های اندکی در زمینه پیوندزنی افزودنی های ضدمه به ساختار زنجیر پلیمر انجام گرفته است. در این روش نیز افزودنی ضدمه با ایجاد برهم کنش شیمیایی و از طریق پیوند کووالانسی به پلیمر متصل می شود. بدین ترتیب با بهبود قطبیت پلیمر و افزایش انرژی سطح، فیلم های پلیمری با خاصیت ضدمه تشکیل می شود. Shlosman و همکاران [۱۱]، در پژوهشی برای افزایش قابلیت ضدمه فیلم های پلی اتیلن کم چگالی خطی از سوربیتان مونوولئات به عنوان افزودنی ضدمه و مقادیر مختلفی از پلی اتیلن کم چگالی خطی مالئیک دار شده در نقش سازگار کننده، استفاده کردند. آن ها نشان دادند، افزودن هم زمان سازگار کننده و ضدمه، میزان مهاجرت افزودنی سوربیتان مونوولئات را به میزان درخور توجهی کاهش داده است. همچنین، افزودن تنها ۳ قسمت وزنی از سازگار کننده برای کاهش شایان توجه مهاجرت افزودنی کافی است. نتایج حاصل از بررسی ضریب نفوذ نشان داد، ضریب نفوذ سوربیتان مونوولئات محاسبه شده یک مرتبه برای فیلم های حاوی سازگار کننده کاهش می یابد. افزودن هم زمان سازگار کننده و ضدمه، زاویه تماس آب-پلیمر را نیز به میزان درخور توجهی کاهش می دهد. از جمله مزایای اصلی این روش در مقایسه با روش های پیشین می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- جلوگیری از مهاجرت و خروج افزودنی ضدمه از سطح؛
- ۲- افزایش طول عمر و سرویس دهی فیلم ضدمه؛
- ۳- عدم نیاز به استفاده از نانوذرات و فرایندهای مربوط به اصلاح آن و کاهش هزینه های تولید؛
- ۴- حذف فرایندهای اضافی و ساخت پلیمر با قابلیت ضدمه در یک مرحله به طور پیوسته؛
- ۵- کاهش آلودگی محیط زیست ناشی از مهاجرت نانوذرات و

افزودنی‌ها در بازه‌های زمانی مختلف؛

۶- افزایش زمان کاربری و طول عمر نمونه و

۷- قابلیت تجاری‌سازی و تولید انبوه.

روش‌های پیوندزنی گروه‌های عاملی یا ایجاد شاخه جانبی روی زنجیرهای پلیمری

به‌طور کلی، فرایند پیوندزنی گروه‌های عاملی و شاخه‌های جانبی به زنجیرهای پلیمر از سه طریق ممکن است. در مرحله سنتز پلیمر با انتخاب کاتالیزگر مناسب یا ایجاد رادیکال فعال روی زنجیر و پیوندزنی شاخه جانبی از موضع فعال روی پلیمر به روش‌های تابش فرابنفش و در حالت دیگر افزودن عوامل تولید رادیکال در حالت اختلاط مذاب میسر است. در ادامه این فرایندها به‌طور اجمالی بررسی می‌شوند.

ایجاد شاخه جانبی در مرحله پلیمرشدن

طراحی و سنتز پلیمر با شاخه‌های بلند از طریق کاتالیزگر مناسب روش بسیار مؤثری برای رسیدن به پلیمر با خواص از پیش‌معین است. اما این روش غالباً در مقیاس‌های آزمایشگاهی انجام‌پذیر است، چرا که در مقیاس صنعتی برای دستیابی به هر میزان از شاخه جانبی متناسب با کاربردهای مختلف نیاز به ایجاد واحدهای جداگانه و پرهزینه پتروشیمیایی است [۱۸].

ایجاد شاخه جانبی با پرتوهای پرانرژی

از پرتوهای پرانرژی مانند پرتوهای الکترونی، گاما و فرابنفش در فرایند پلیمرشدن در مرحله شروع برای شکست آغازگر نوری استفاده می‌شود. همچنین، از تابش پرتو به پلیمر و ایجاد رادیکال روی زنجیر برای فرایند پخت و برقراری اتصالات عرضی و نیز پیوندزنی شاخه‌های جانبی به زنجیر اصلی استفاده می‌شود. پرتودهی به پلیمر معمولاً در حالت جامد اتفاق می‌افتد. به‌طور مشخص در یک پلیمر نیمه‌بلوری، بر اثر استفاده از پرتو پرانرژی، شاخه‌ها در نواحی بی‌نظم تشکیل می‌شوند. چرا که در این ناحیه، آزادی حرکت قطعات پلیمری و فضاهای خالی برای حرکت درشت‌رادیکال‌های ایجادشده با تابش و اتصال آن‌ها به یکدیگر و تولید شاخه جانبی فراهم است [۱۸].

ایجاد شاخه جانبی با فرایند اختلاط مذاب واکنشی

روش پیوندزنی گروه‌های عاملی یا ایجاد شاخه جانبی در حالت مذاب، برپایه روش اختلاط مذاب (استفاده از دستگاه‌های اختلاط

مذاب در مخلوط‌کن داخلی یا اکسترودرهای واکنشی) به‌همراه یک عامل ایجادکننده رادیکال مانند ترکیبات پراکسید یا آزو با بود یا نبود یک مونومر چندعاملی است. بدین ترتیب، آغازگرها در دمای اختلاط مذاب شکسته می‌شوند و رادیکال‌ها را می‌سازند. رادیکال‌های تولیدشده با حمله به زنجیرهای پلیمری آن‌ها را فعال کرده و یک زنجیر رادیکالی (درشت‌رادیکال) ایجاد می‌کنند. همچنین، رادیکال‌ها با یک پیوند غیراشباع در زنجیر پلیمر واکنش دهند و یک رادیکال آللی ایجاد کنند.

ایجاد رادیکال روی زنجیر اصلی پلیمر بدین قرار است که ابتدا آغازگر تجزیه می‌شود و رادیکال حاصل باید به اندازه کافی پرانرژی باشد تا بتواند از زنجیر، هیدروژن جذب کند. سپس، پلیمر باید هیدروژن فعال داشته باشد. درواقع، نباید همه هیدروژن‌ها به یک اندازه ناپایدار باشند. در این روش، رادیکال زنجیر می‌تواند بسته به بود یا نبود ساختار شاخه‌ای، از نوع دوم یا سوم باشد [۱۹]. واکنش‌های شیمیایی فاز پلیمری به‌منظور اصلاح شیمیایی ساختار پلیمر مانند فرایندهای عامل‌داری، شاخه‌دارکردن یا سازگارسازی واکنشی آلیاژها به‌طور معمول در حالت محلولی انجام می‌شوند. با این حال، واکنش‌های شیمیایی مزبور قابلیت رخداد در اکسترودرهای واکنشی را در یک یا دو مرحله فرایند شکل‌دهی دارند.

اختلاط خوب، انتقال گرمای مناسب و قابلیت پمپاژ خوب برای مواد با گرانروی زیاد از جمله مزایای استفاده از اکسترودرهای واکنشی به‌عنوان واکنشگاه‌های شیمیایی است. کلیه این موارد، اکسترودرهای واکنشی را برای استفاده به‌عنوان یک واکنشگاه پلیمرشدن یا یک واکنشگاه فرایند اصلاح برای مواد پلیمری بدون استفاده از مقادیر زیاد حلال معرفی می‌کند که از نقطه‌نظر زیست‌محیطی نیز به‌خوبی شناخته شده است.

افزون بر این، نبود حلال در این دستگاه به صرفه اقتصادی نیز منجر می‌شود. زیرا، مرحله جداسازی حلال حذف می‌شود که بسیار هزینه‌بر است و فرایند از لحاظ میزان مصرف انرژی سودمندتر می‌شود. همچنین، انعطاف‌پذیری با توجه به مقیاس، یکی دیگر از مزایای اکسترودرهای واکنشی است.

واکنش‌های پلیمری که در اکسترودر انجام می‌شود، عموماً می‌تواند به پنج دسته تقسیم شود:

۱- پلیمرشدن توده‌ای؛

۲- واکنش‌های پیوند یا عامل‌داری؛

۳- کوپلیمرشدن‌های بین‌زنجیری؛

۴- واکنش‌های شاخه‌دارشدن یا جفت‌شدن و

۵- واکنش‌های تخریب.

باشد. لایه پلیمر نازک شامل مقدار کمتری از افزودنی ضدمه نسبت به لایه ضخیم‌تر است که باعث کاهش سریع اثربخشی ضدمه می‌شود.

روکش‌های ضدمه شامل مواد سطح‌فعال به روش مشابه با مواد افزودنی ضدمه داخلی هستند. در مورد پوشش‌های مایع، مواد سطح‌فعال استفاده‌شده عموماً آنیونی یا غیریونی هستند. مواد سطح‌فعال غیریونی پیش‌تر بحث شد. در مواد سطح‌فعال آنیونی، گروه قطبی می‌تواند کربوکسیلات، سولفات، سولفونات یا فسفات باشد. گروه موجود در سر قطبی دارای بار منفی است. بنابراین، در صورت وجود مواد سطح‌فعال یونی، انتخاب ضدیون نقش مهمی در تعیین خواص فیزیکی شیمیایی دارد. مواد سطح‌فعال آنیونی که در پوشش‌های ضدمه استفاده می‌شوند، دارای پتاسیم یا سدیم به‌عنوان ضدیون هستند. پتاسیم یا سدیم موجب حلالیت بیشتر در حلال‌های آلی می‌شوند. دم آب‌گریز معمولاً یک زنجیر هیدروکربنی است. در شکل ۹، ساختار یک عامل ضدمه آنیونی مرسوم سدیم بیس (۲-اتیل هگزیل) سولفوسوکسینات نشان شده است [۲۳].

چسبندگی پوشش ضدمه روی سطح بستر با اتصال‌دهنده‌ها انجام می‌شود. مؤثرترین چسب‌ها، چسب‌های پلیمری هستند. اتصال‌دهنده‌ها می‌توانند به‌شکل محلول در آب یا پراکنده در آن باشند. استفاده از این نوع اتصال‌دهنده‌ها از اولویت زیادی برخوردار است، چرا که حساسیت به آب باعث عملکرد مثبت ضدمه می‌شود. عملکرد اتصال‌دهنده‌های محلول در آب به‌ویژه در ترکیب با سطح‌فعال‌های آنیونی بسیار عالی است. سطح‌فعال‌ها باعث پخش‌شدن قطره‌های آب بر سطح فیلم می‌شوند و اتصال‌دهنده حساس به آب، آب را جذب می‌کند. بدین ترتیب، آب از سطح خارج می‌شود. یکی از نمونه اتصال‌دهنده‌های محلول در آب، کوپلی‌استرها هستند. می‌توان از تمام کوپلی‌استرهای محلول در آب استفاده کرد که پوشش را به سطح پلیمر پایه متصل می‌کنند. مشاهده شد، در فیلم‌هایی که با روکش ضدمه پوشانده شده‌اند، وجود این نوع اتصال‌دهنده‌ها موجب چسبندگی بهتر به جوهرها و فلزات می‌شود. همچنین، می‌توان از چسب‌های پایه آب استفاده کرد. این جایگزین‌های ایمن به‌دلیل حذف یا کاهش حلال‌های خطرناک هستند [۲۴-۲۶].

Maechler و همکاران [۲۷]، در پژوهشی روی ضدمه‌کردن فیلم‌های پلی‌کربناتی از فیلم‌های چندلایه سیلیکونی با استفاده از هگزامتیلن‌بی‌سیلوکسان به‌منظور اطمینان از چسبندگی میان پوشش و لایه پلی‌کربناتی استفاده کردند. پوشش چندلایه حاوی عنصر سیلیسیم (Si) روی پلی‌کربنات با استفاده از فرایند اصلاح سطح

عملکرد ضدمه را می‌توان با افزودن یک پوشش ضدمه خارجی روی سطح فیلم ایجاد کرد. پوشش‌های خارجی درست مانند افزودنی‌های داخلی عمل می‌کنند و هدف از افزودن آن‌ها کمک به مرطوب‌کردن سطح بسترهاست. پوشش‌های خارجی برای کاهش زاویه تماس قطره‌های آب متراکم بر سطح فیلم پلاستیکی استفاده می‌شوند و از این رو شفافیت فیلم را بهبود می‌بخشند. روکش‌های خارجی عموماً مایعات گران‌رو هستند که با آب یا الک رقیق می‌شوند یا به‌صورت رقیق‌نشده استفاده می‌شوند. پوشش ضدمه به‌طور مداوم روی سطح فیلم پلاستیکی با پوشش‌دهی غوطه‌ای یا افشانش پخش می‌شوند. پس از افزودن پوشش خارجی، فیلم معمولاً از خشک‌کن‌ها عبور می‌کند تا محلول تبخیر شده و پوشش روی سطح فیلم پخت شود [۲۰].

پوشش ضدمه معمولاً به‌صورت خارج خط اعمال می‌شود، اما استفاده از روش داخل خط به‌دلیل صرفه‌جویی در هزینه مطلوب‌تر است. به‌هنگام استفاده از پوشش‌های خارجی همواره توجه به دو نکته مهم ضروری است. اول آنکه پوشش باید به‌صورت یک لایه یکنواخت روی سطح پلاستیک پخش شود. بدین ترتیب، بخار آب باید روی سطح پوشش پخش شود تا در اثر این فیلم، پلیمر به قابلیت ضدمه برسد. عوامل ضدمه موجود در پوشش به قطره‌های آب تشکیل‌شده در سطح فیلم مهاجرت می‌کنند. بنابراین، کشش سطحی قطره‌های آب کاهش می‌یابد و شکل کروی خود را از دست می‌دهند. در کاربردهای عملی، حتی با مقادیر کمی عوامل سطح‌فعال روی سطح آب‌گریز یا درون مایع، قابلیت مرطوب‌شدن را می‌توان به میزان درخور توجهی بهبود بخشید [۲۱، ۲۲، ۲۹].

همان‌طور که پیش‌تر نیز توضیح داده شد، افزودنی‌های ضدمه داخلی معمولاً با پلی‌اتیلن استفاده می‌شوند. این در حالی است که سازگاری این دسته از مواد با پلیمرهای قطبی مانند پلی‌اتیلن ترفتالات در بیشتر موارد بسیار خوب است. این موضوع موجب می‌شود تا مهاجرت به‌سمت سطح فیلم بسیار کند انجام پذیرد. در چنین مواردی، استفاده از پوشش‌های خارجی با قابلیت ضدمه متداول است. همچنین، دمای فراوری پلی‌اتیلن ترفتالات به‌طور درخور ملاحظه‌ای بیش از انواع مختلف پلی‌اتیلن است، بنابراین مواد افزودنی داخلی ممکن است در طول فرایند اکستروژن‌کردن و در حالت مذاب تخریب شوند. افزون بر این، استفاده از روکش ضدمه نیز زمانی رایج است که ضخامت لایه پلیمر بسیار نازک

ازون تغییر داد. اصلاح سطح با پلاسما در محیط هوا یا اکسیژن انجام می‌شود و این روش از کاربردی‌ترین روش‌های اکسایش سطوح پلیمرهاست. اصلاح کرونا و شعله از جمله سایر روش‌های پرکاربرد در اصلاح سطوح پلیمری هستند. در روش‌های پلاسما و کرونا، الکترون‌های شتاب‌دار سطح لایه پلیمری را دو تا سه بار با انرژی بمباران می‌کنند. در طول بمباران، پیوندهای مولکولی می‌شکنند و رادیکال‌های آزاد تشکیل می‌شوند که با اکسیژن اطراف واکنش نشان می‌دهند. گروه‌های قطبی تشکیل شده در سطح فیلم پلیمری به طور معمول گروه‌های هیدروکسیل، پراکسی، کربونیل، کربنات، اتر، استر و کربوکسیلیک اسید هستند.

در اصلاح با شعله، احتراق سطحی پلیمرها رخ می‌دهد، جایی که رادیکال‌های هیدروپراکسید و هیدروکسیل روی سطح فیلم تشکیل می‌شوند. عمق اکسایش در عملیات شعله بین ۵ nm تا ۱۰ nm است. در عمل‌آوری با پلاسما در هوا، عمق می‌تواند بیش از ۱۰ nm باشد. همه روش‌های پلاسما، کرونا و شعله به طور مؤثر سطح پلیمر را اصلاح می‌کنند که در نتیجه خاصیت ترشوندگی آن بهبود می‌یابد. با این حال، کارایی یک روش اصلاح وابسته به پلیمر در حال عمل‌آوری است. حتی اگر سطح پلیمر را بتوان آب‌دوست کرد، لزوماً عملکرد عالی در ضدمه شدن ندارد. گروه‌های قطبی که طی اکسایش سطح ایجاد می‌شوند، در سطح فیلم پلیمری باقی نمی‌مانند. هنگامی که فیلم به مدت طولانی در تماس با هوا قرار می‌گیرد، تمایل به نفوذ به درون آن را دارند. با این حال اگر سطح در تماس با محیط قطبی باشد، گروه‌های قطبی بهتر روی سطح باقی می‌مانند [۴].

در سال‌های اخیر، استفاده از پلاسما در اصلاح فیلم‌های پلیمری تا اندازه درخور توجهی افزایش یافته است. به عنوان مثال، پلی اتیلن از جمله پلیمرهای با هزینه تولید کم است که به راحتی فراوری می‌شود. در عین حال، این پلیمر دارای خواص مکانیکی عالی است که آن را به گزینه مناسبی برای تولید فیلم‌های پلیمری تبدیل کرده است. اما پلی اتیلن، سطح کاملاً بی‌اثر و خنثایی داشته و انرژی سطح کمی دارد. برای افزایش قابلیت چاپ و چسبندگی محصولات ساخته شده از این پلیمر عموماً از فرایند اصلاح با پلاسما استفاده می‌شود.

به طور کلی، پلاسما را می‌توان به عنوان گازی تعریف کرد که از گونه‌های باردار و خنثی تشکیل شده است. روش اصلاح با پلاسما بر خواص توده پلیمر پایه، به ویژه خواص مکانیکی آن اثر نمی‌گذارد. با خواص پلاسمای گاز می‌توان تمام سطوح پلیمری را صرف نظر از ساختار و واکنش شیمیایی آن‌ها اصلاح کرد.

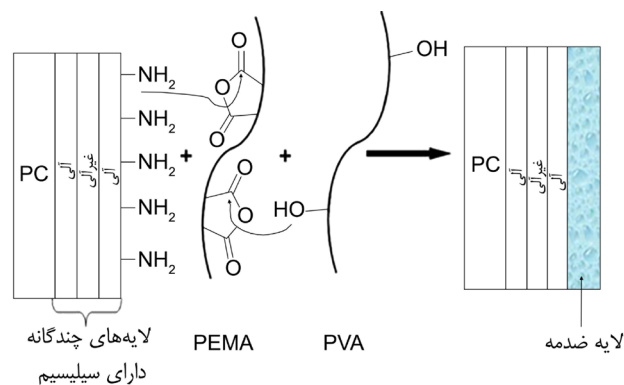
پلاسما قرار داده شد. این پوشش چندلایه از یک لایه آلی تشکیل شده بود که چسبندگی پلیمر را با لایه‌های بعدی تقویت می‌کرد. یک لایه معدنی برای محافظت از پلیمر در برابر حلال‌های مورد نیاز در مراحل بعد با پوشش‌دهی چرخشی و یک فیلم آلی دوم که امکان پیوند کووالانسی پلیمرهای آب‌دوست را فراهم می‌آورد. این فرایند رسوب‌دهی با پلاسما با پوشش چرخشی پی‌درپی با پلی اتیلن مالئیک‌دار شده و پلی وینیل الکل دنبال شد. در نتیجه نوعی پوشش بسیار آب‌دوست و منسجم ایجاد شد. نشان داده شد، این پوشش در هنگام تغییر دما و سرد و گرم شدن یا قرار گرفتن در معرض مرطوب در برابر تشکیل مه مقاوم است. فیلم تشکیل شده یک پوشش ضدمه ایجاد کرد که قابلیت کاربرد برای مدت طولانی روی عینک، عینک شنا و سایر عدسی‌ها را داراست.

گروه‌های مالئیک انیدرید از پلی اتیلن از یک سو با گروه‌های آمینی روی سطح واکنش می‌دهند و از سوی دیگر با گروه‌های الکلی موجود در ساختار پلی وینیل الکل وارد واکنش می‌شوند که از این طریق چسبندگی میان لایه‌ها افزایش می‌یابد (شکل ۱۰).

روش‌های فیزیکی

همان‌طور که تاکنون بررسی شد، روش اصلی کاهش تشکیل مه در سطح فیلم‌های پلیمری، افزایش انرژی سطح آن است. افزون بر روش‌های پیش گفته، روش‌های دیگری نیز برای افزایش انرژی سطح وجود دارد. در این قسمت، روش‌های بی‌نیاز از به کارگیری مواد شیمیایی یا افزودنی‌های خاص، بررسی و مطالعه شدند. بنابراین، روش‌های مزبور جایگزین مقرون به صرفه‌ای برای ایجاد ویژگی ضدمه در فیلم‌های پلاستیکی هستند [۴، ۹، ۲۸].

روش‌های اصلاح سطح زیادی برای عمل‌آوری سطح پلیمرها موجود است. شیمی سطوح پلیمری را می‌توان با استفاده از پلاسما، کرونا، شعله، فوتون، الکترون، یون، تابش‌های ایکس و گاما و



شکل ۱۰- فرایند پوشش‌دهی چندلایه ضدمه [۲۷].

جدول ۱- رتبه‌بندی ظاهری فیلم‌های پلیمری تحت عملکرد ضدمه [۱].

شرح	عملکرد	رتبه‌بندی	تفسیر
یک لایه مات از قطره‌های کوچک مه	خیلی ضعیف	A	عبورپذیری نور ضعیف، دید صفر
یک لایه مات یا عبورپذیر با قطره‌های بزرگ آب	ضعیف	B	عبورپذیری نور ضعیف، دید صفر
یک لایه کامل از قطره‌های عبورپذیر آب	ضعیف	C	دید ضعیف، اثر لنز و چکیدن
پخش تصادفی برخی قطره‌ها	قابل قبول	D	فیلم ناپیوسته آب
یک فیلم پیوسته و عبورپذیر بدون مه یا آب	عالی	E	عبورپذیری کامل

می‌تواند بر دوام روش اصلاح با کرونا اثرگذار باشد. به‌طور معمول، اصلاح با کرونا برای ایجاد عملکرد ضدمه مناسب کافی نیست، بنابراین روش‌های اصلاح اضافی با آن استفاده می‌شود. Han و همکاران [۳۰]، در پژوهشی ساخت فیلم ضدمه پلی اتیلن کم‌چگالی را با استفاده از تابش گاما دنبال کردند. در این پژوهش، آلایل استر تری‌فلوئوراستیک اسید با تابش گاما روی پلی اتیلن پیوند زده شد. قطبیت پلی اتیلن از طریق پیوند مونومرهای عاملی افزایش یافت. استفاده از تابش گاما دارای مزایای بسیاری است که مهم‌ترین آن سرعت زیاد تولید رادیکال‌های آزاد بدون نیاز به عوامل آغازگر است.

روش‌های ارزیابی خواص ضدمه

در روش‌های بررسی میزان ضدمه‌بودن فیلم‌های پلیمری، ظاهر نمونه‌های تحت آزمون مطابق جدول ۱، مشخصات ضدمه آن‌ها تعیین می‌شود [۱].

با توجه به کاربرد عمده فیلم‌های پلیمری با قابلیت ضدمه در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی و سامانه‌های گلخانه‌ای، روش‌های ارزیابی خواص ضدمه در دو حوزه مورد بررسی می‌شود.

آزمون‌های ارزیابی خواص ضدمه فیلم‌های پلیمری

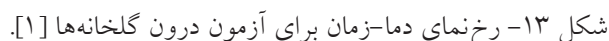
در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی

آزمون ضدمه فیلم‌های پلیمری در دو حالت سرد و گرم انجام می‌شود. بدین ترتیب مطابق شکل ۱۱، نمونه فیلم روی ظرف شیشه‌ای حاوی مقدار مشخصی آب پوشش داده می‌شود و در یک حمام آب با ظرفیت مشخص و بدون تماس با کف، قرار می‌گیرد. سامانه مدنظر برای بررسی خواص ضدمه در حالت سرد درون فریزر با دمای 4°C و در بررسی خواص ضدمه گرم در گرم‌کن با دمای 60°C قرار داده می‌شود. سطح فیلم در بازه‌های زمانی مختلف مشاهده شده و کیفیت عملکرد ضدمه مطابق جدول ۱

افزون بر این، نوع اصلاح شیمیایی نیز می‌تواند تحت تأثیر انتخاب گاز باشد. با در نظر گرفتن موارد یادشده، روش اصلاح با پلاسما جایگزین مناسبی برای سایر روش‌های مشابه ایجاد خواص ضدمه در فیلم‌های پلیمری است، زیرا اثر آن به‌طور مساوی در کل سطح فیلم پخش می‌شود [۲۹].

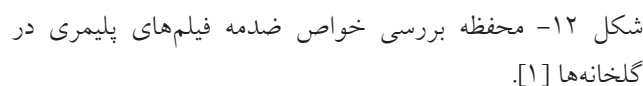
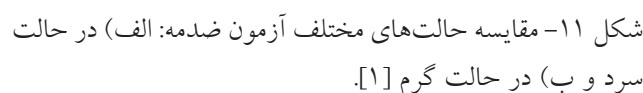
تعداد گروه‌های عاملی ایجادشده با روش اصلاح با پلاسما روی سطح پلیمر می‌تواند با توجه به محیط و دما در زمان تغییر کند. در شرایط مختلف سطح پلیمر می‌تواند جهت‌گیری مجدد داشته باشد، زیرا زنجیرهای پلیمری در آن از تحرک بسیار بیشتری نسبت به توده برخوردارند. جهت‌گیری سطحی می‌تواند به‌دلیل نفوذ مواد اکسیدشده با وزن مولکولی کم به توده رخ دهد. همچنین، مهاجرت گروه‌های عاملی قطبی به‌دور از سطح می‌تواند باعث تغییر جهت‌گیری مجدد در سطح شود. با افزایش بلورینگی و جهت‌گیری در سطح پلیمر می‌توان از پیرش سطوح پلیمری تحت اصلاح با پلاسما جلوگیری کرد. این مسئله، موجب افزایش نظم زنجیر و در نتیجه کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری می‌شود. همچنین، از تحرک زنجیرهای پلیمری با ایجاد اتصالات عرضی نیز می‌توان جلوگیری کرد. در حال حاضر، روش اصلاح کرونا بیشترین استفاده را در صنعت فیلم‌های پلاستیکی دارد. در روش اصلاح کرونا (تخلیه سد دی‌الکتریک) تخلیه الکتریکی به‌وسیله یک سد دی‌الکتریک کنترل می‌شود. بدین ترتیب، الکترون‌ها روی سطح فیلم پلاستیکی شتاب می‌گیرند که باعث می‌شود، زنجیر مولکول‌های بلند شکسته و چند انتهای باز ایجاد شود. به‌دلیل اثر اکسیژن‌رسانی، گروه‌های جدید کربونیل با انرژی سطح بیشتر تشکیل می‌شوند که به افزایش آب‌دوستی سطح منجر می‌شود.

کارایی روش اصلاح با کرونا بستگی به مواد استفاده‌شده و افزودنی‌های آن دارد. یکی از معایب این روش، کاهش اثر آن با گذشت زمان است. برخی از مواد افزودنی مانند روان‌سازها باعث ضعیف‌شدن سریع‌تر اثر کرونا می‌شوند. همچنین، شرایط نگهداری



پدیده مه‌گرفتگی سطوح فیلم‌های پلی‌اتیلن در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی موجب کاهش وضوح دید می‌شود. شفافیت فیلم‌های استفاده‌شده در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی امکان اطمینان از کیفیت و سلامت ماده غذایی را به مشتری می‌دهد. همچنین، عدم تشکیل مه روی فیلم‌های پلیمری عمدتاً از جنس پلی‌اتیلن به‌کاررفته در گلخانه‌ها اهمیت زیادی در حفظ سلامت گیاهان و رشد میوه‌ها دارد. به‌طور کلی، افزودنی‌های ضدمه موادی با یک سر آب‌دوست و سر دیگر آب‌گریز هستند که به هنگام اختلاط با پلیمر از طریق افزایش قطبیت و کشش سطحی پلیمر، موجب تشکیل لایه پیوسته‌ای از آب در حین مه‌گرفتگی می‌شوند و امکان عبور نور را فراهم می‌کنند. افزودنی‌های ضدمه با سه روش داخلی، خارجی و فیزیکی به پلیمر افزوده می‌شوند. افزودنی‌های داخلی برقراری پیوند شیمیایی با پلیمر را امکان‌پذیر می‌سازند. برقراری پیوند کووالانسی این دسته از مواد افزودنی با پلیمر از مهاجرت از سطح جلوگیری می‌کند. ارزیابی پدیده مه‌گرفتگی روی سطوح پلیمری از طریق شبیه‌سازی محیطی و عمدتاً به‌طور کیفی انجام می‌گیرد.

1. Zweifel H., Maier R.D., Schiller M., and Amos S.E., *Plastics Additives Handbook*, Hanser, Germany, 637-654, 2009.
2. Spalding M.A. and Chatterjee A. (Eds.), *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology: Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets Set*, John Wiley & Sons, USA, 865-876, 2017.
3. Young T., III. An Essay on the Cohesion of Fluids, *Philos.*



رتبه‌بندی و گزارش می‌شود [۱].

در این حالت، نمونه فیلم پلیمری روی قالبی با ساختار نشان داده شده در شکل ۱۲ پوشش می یابد. نمونه ها در حمام آب درون یک محفظه با قابلیت شبیه سازی شرایط کاربردی نمونه از قبیل دما، چرخه دمایی و زمان قرار می گیرند. به طور مشابه، سطح فیلم در بازه های زمانی مختلف مشاهده شده و کیفیت عملکرد ضدمه مطابق جدول ۱ رتبه بندی و گزارش می شود [۱].

رخ‌نمای دما-زمان برای شرایط درونی آزمون در شکل ۱۳ نشان داده شده است. شرایط آزمون کنترل شده بوده و مستقل از شرایط اقلیمی است. همچنین، آزمون‌های مقایسه‌ای می‌توانند در زمان‌های متفاوت انجام شوند.

- 47–57, 2014.
6. Ketelson H.A., Perry S.S., Sawyer W.G., and Jacob J.T., Exploring the Science and Technology of Contact Lens Comfort, *Comf. Contact Lens Spectr.*, **26**, 30–36, 2011.
7. Chibowski E., On Some Relations between Advancing, Receding and Young's Contact Angles, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **133**, 51–59, 2007.
8. Grum J., Book Review: Plastics Additives Handbook, *Int. J. Microstruct. Mater. Prop.*, **3**, 451–452, 2008.
9. Juvonen N., *Improved Antifog Properties for Polyethylene Sealable Lids*, MSc Thesis, Tampere University of Technology, May 2017.
10. Plasman V., Caulier T., and Boulos N., Polyglycerol Esters Demonstrate Superior Antifogging Properties for Films, *Plast. Addit. Compd.*, **7**, 30–33, 2005.
11. Shlosman K., Suckeveriene R.Y., Rosen-Kligvasser J., Tchoudakov R., Zelikman E., Semiat R. et al., Controlled Migration of Antifog Additives from LLDPE Compatibilized with LLDPE Grafted Maleic Anhydride, *Polym. Adv. Technol.*, **25**, 1484–1491, 2014.
12. Irušta L., González A., Fernández-Berridi M.J., Iruin J.J., Asua J.M., Albizu I. et al., Migration of Antifog Additives in Agricultural Films of Low-Density Polyethylene and ethylene-Vinyl Acetate Copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 2299–2307, 2009.
13. Gharazi S., Ershad-Langroudi A., and Rahimi A., The influence of Silica Synthesis on the Morphology of Hydrophilic Nanocomposite Coating, *Sci. Iran.*, **18**, 785–789, 2011.
14. Földes E., Study of the Effects Influencing Additive Migration in Polymers, *Die Angew. Makromol. Chemie*, **261**, 65–76, 1998.
15. Yao Z., Yin J., Song Y., Jiang G., and Song Y., Preparation and Properties of a Novel Nonionic Surfactant Grafted Linear Low Density Polyethylene, *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.*, **44**, 963–968, 2007.
16. Rosen-Kligvasser J., Suckeveriene R.Y., Tchoudakov R., and Narkis M., LLDPE Films Containing Monoester of Oleic Acid Grafted to Silica Particles as Durable Antifog Additives, *Polym. Adv. Technol.*, **28**, 931–939, 2017.
17. Ge X., Chu M., Qu L., Zhang J., Li M., Li W., Long-Lasting Intrinsic Polyethylene Antifogging Films Generated by Incorporating SiO₂ Nanoparticles into Covalently Grafted Antifog Agents, *J. Macromol. Sci. Part A*, **57**, 826–836, 2020.
18. Wang J. and Mao Q., Methodology Based on the PVT Behavior of Polymer for Injection Molding, *Adv. Polym. Technol.*, **32**, 474–485, 2012.
19. Brown M.W.R., Johnson A.F., and Coates P., Reactive Extrusion of Polymers, *Eng. Plast.*, **8**, 406–409, 1995.
20. Singh P., Saengerlaub S., Abas Wani A., and Langowski H., Role of Plastics Additives for Food Packaging, *Pigment Resin Technol.*, **41**, 368–379, 2012.
21. Mohammadi R., Wassink J., and Amirfazli A., Effect of Surfactants on Wetting of Super-hydrophobic Surfaces, *Langmuir*, **20**, 9657–9662, 2004.
22. Howarter J.A. and Youngblood J.P., Self-Cleaning and Next Generation Anti-fog Surfaces and Coatings, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 455–466, 2008.
23. Kronberg B., Holmberg K., and Lindman B., *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers*, Academic, UK, 1–47, 2014.
24. Heberger J.M., Donald R.M., Westemeier J.C., Funderburk F.G., and Rollins J.G., Anti-fog Coating and Coated Film, *US Pat.*, **6**, 455, 142, 2002.
25. Lu P.-C. and Reid L.W., Plastic Films with Surface Anti-fog Properties, *US Pat.*, **5**, 451, 460, 1995.
26. Chevallier P., Turgeon S., Sarra-Bournet C., Turcotte R., and Laroche G., Characterization of Multilayer Anti-fog Coatings, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 750–758, 2011.
27. Maechler L., Sarra-Bournet C., Chevallier P., Gherardi N., and Laroche G., Anti-fog Layer Deposition onto Polymer Materials: A Multi-step Approach, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **31**, 175–187, 2011.
28. Di Mundo R., d'Agostino R., and Palumbo F., Long-Lasting Antifog Plasma Modification of Transparent Plastics, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 17059–17066, 2014.
29. Chan C.-M., Ko T.-M., and Hiraoka H., Polymer Surface Modification by Plasmas and Photons, *Surf. Sci. Rep.*, **24**, 1–54, 1996.
30. Han Y.C., Lee S., Ahn B.H., Oh S.W., and Kang Y.S., Preparation of Anti-fogging Low Density Polyethylene Film by Using γ -Irradiation, *Sens. Actuators B Chem.*, **126**, 266–270, 2007.