



## مروری بر پوشش‌های هیبریدی (آلی-معدنی) با تراوایی کم در برابر اکسیژن و بخار آب مورد استفاده در صنایع بسته‌بندی

محمود رضایی<sup>۱</sup>، محسن محسنی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۰/۷ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۳/۲/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۳/۲/۲۰ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۳/۶/۱۷

### چکیده

اغلب پوشش‌های سطح خاصی مانند خواص مکانیکی، فیزیکی، حرارتی، شیمیایی و نوری را برای کاربردهای مختلف دارا می‌باشند. برای بعضی کاربردها مانند بسته‌بندی مواد غذایی و دارویی، کپسوله‌کردن سل‌های الکتروشیمیایی مانند سل‌های خورشیدی و دیودهای نورگسیل، علاوه بر این خواص عمومی، خاصیت ناتراوایی در برابر رطوبت نیز بسیار مهم می‌باشد، طراحی ساختار این پوشش‌ها برای چنین کاربردهایی بر مبنای چگالی اتصالات عرضی بالا، قطبیت مناسب (آب‌دوستی / آب‌گریزی) و درجه بلورینگی معین استوار است. این پوشش‌ها می‌توانند از مواد پلیمری صرفاً آلی، معدنی و یا هیبریدی (آلی-معدنی) تهیه گردند و به صورت یک یا چند لایه باشند که از طریق فرآیندهای مختلف و بر روی زمینه‌های پلیمری اعمال می‌شوند. پوشش‌های هیبریدی که در این مقاله مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، به دلیل وجود ساختار آلی و معدنی می‌توانند ترکیبی از خواص و ویژگی‌های مواد آلی مانند انعطاف‌پذیری، چقرمگی، فرآیندپذیری و خواص مواد معدنی مانند الاستیسیته، انرژی سطحی و مقاومت در برابر تراوا را در کنار همدیگر فراهم کنند. همچنین جایگاه این پوشش‌ها و روش‌های تهیه آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

### واژه‌های کلیدی

پوشش‌های با تراوایی کم، پوشش‌های هیبریدی، سرعت تراوای بخار آب، سرعت تراوای اکسیژن، بسته‌بندی مواد غذایی و دارویی.





## Review on Hybrid (Organic-Inorganic) Coatings with Low Oxygen and Water Vapor Permeation for Packaging Industry

Mahmood Rezaei<sup>1</sup>, Mohsen Mohseni<sup>2\*</sup>

- 1- MSc student, Polymer Engineering and Color Technology Department, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.  
2- Assistant professor, Polymer Engineering and Color Technology Department, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

### Abstract

Most surface coatings have properties such as mechanical, physical, thermal, chemical, and optical properties for different applications. For some applications such as food and pharmaceutical packaging, encapsulation of the electrochemical cells, such as solar cells and light emitting diodes, in addition to these general properties, impermeability to moisture is also important. These coatings are designed for such applications based on the structure of the high crosslinking density, proper polarity (hydrophilic / hydrophobic) and the degree of crystallinity. These coatings can be prepared from organic polymer, inorganic or hybrid (organic – inorganic) materials. This coverage can be a single layer or multiple layer through several processes deposited on polymeric substrates. Hybrid coatings are intended for such applications, because of the structure of organic and inorganic materials can combine the properties and features of organic materials such as flexibility, toughness, processing and properties of inorganic material such as elasticity, surface energy and resistance against permeation. In this paper a review on the properties of these hybrids have been discussed.

### Keywords

Permeability, Hybrid coatings, Water vapor transmission rate, Oxygen transmission rate, Packaging.



\*Corresponding author: [mmohseni@aut.ac.ir](mailto:mmohseni@aut.ac.ir)

۱- مقدمه

رسانده است. در این مقاله ابتدا مروری بر مبانی تراوا ناپذیری و عمدتاً بر دو نوع ماده تراواکننده یعنی اکسیژن و رطوبت تکیه خواهد شد، در ادامه مثال هایی از پوشش های تراواناپذیر با سامانه های هیبریدی آلی- معدنی برای کاربردهای متنوعی که بدان اشاره شد ذکر می گردد [۲].

۲- مبانی ناتراوایی

اغلب پوشش های سطح از خواصی مانند خواص مکانیکی، فیزیکی، حرارتی، شیمیایی و نوری برخوردارند. برای بعضی کاربردهای خاص نظیر بسته بندی مواد غذایی و دارویی، کپسوله کردن سلول های خورشیدی و فوتو ولتاییک، نمایشگرها و دیودهای نورگسیل علاوه بر این خواص عمومی، خاصیت ناتراوایی در برابر رطوبت و اکسیژن و یا سایر مواد فرآر همانند بو و اسانس نیز بسیار مهم می باشند. به عنوان مثال جلوگیری از تبادل محیطی برای بسته بندی مواد غذایی، ممانعت از جذب رطوبت و بخار آب برای سلول های خورشیدی و یا سایر ابزار الکتروشیمیایی یک نیاز مبرم محسوب می شود. در تمام این موارد استفاده از بسته بندی های ناتراوا و همچنین پوشش دهی آنها به یک امر ضروری تبدیل شده است. در خصوص بسته بندی مواد غذایی ترکیبات ناتراوا نقش مهمی در سلامت غذایی ایفا کرده و استفاده از آنها باعث جلوگیری از دستیابی عوامل بیماری زا و آلاینده های میکروبی به محصول را فراهم می آورد. جذب رطوبت در سلول های خورشیدی و دیودهای نورگسیل و یا نمایشگرها نیز باعث اختلال در عملکرد الکتریکی و نوری آنها می شود. در نتیجه بازار به سمت یافتن راه حل قابل قبولی از نظر فنی و اقتصادی برای افزایش خاصیت سدگری و حل مشکل تراوایی تمایل پیدا کرده است. طراحی ساختار این پوشش ها برای چنین کاربردهایی بر مبنای قطبیت، وضعیت ساختاری گروه های جانبی پلیمر، پیوند هیبروژنی، وزن مولکولی و توزیع آن، شاخه ای بودن یا اتصالات عرضی، میزان بلورینگی، آبدوستی و آبگریزی استوار است. قابلیت جلوگیری از عبور و تراوایی اکسیژن و بخار آب از جمله خواص مهم در اغلب این پوشش ها هستند [۳].

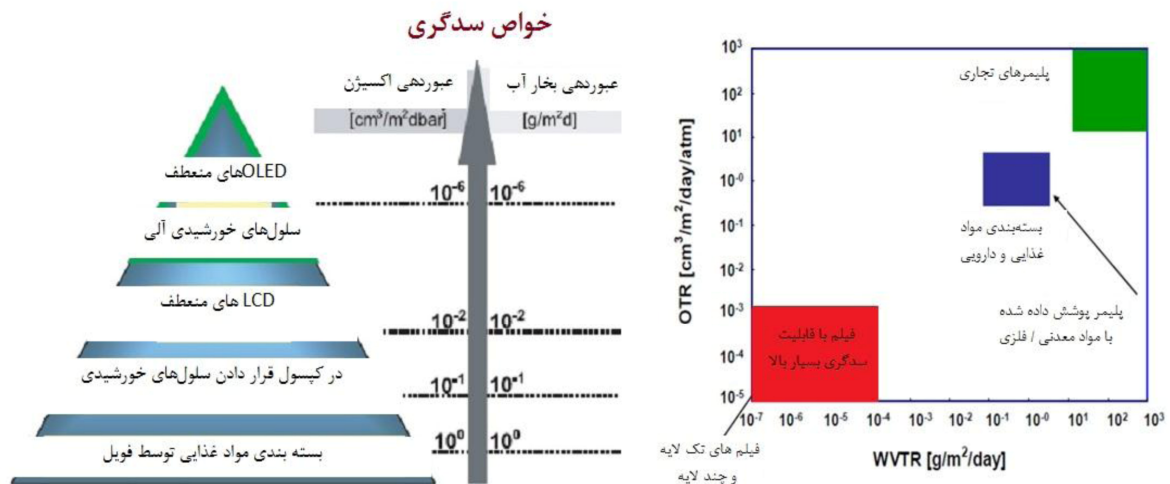
بسته بندی، فناوری محافظت از محصول برای نگهداری و استفاده از آن است. بسته بندی به طور بسیار جامعی بر زندگی ما سایه افکنده است، به طوری که ما در تمام اطراف خود آن را مشاهده می کنیم. از اقلام مواد غذایی و دارویی گرفته تا کالاهای مصرفی و لوازم خانگی و کالاهای صنعتی و استراتژیک مانند محصولات پتروشیمیایی، همه و همه با بسته بندی مرتبط هستند. در موارد دیگر تبادل محیطی با یک کالای خاص ممکن است مد نظر باشد که لزوماً کلمه بسته بندی برای آن اطلاق نخواهد شد. به عنوان مثال جلوگیری از جذب رطوبت و اکسیژن و یا سایر گازهای محیط برای کالاهایی که در حیطه اپتوالکترونیک<sup>۱</sup> کاربرد دارند بسیار ضروری است. سلول های خورشیدی<sup>۲</sup>، دیودهای نورگسیل<sup>۳</sup>، حسگرها<sup>۴</sup> و حتی باتری ها به محافظت ویژه برای جلوگیری از تبادل با محیط خارج نیاز دارند [۱، ۲]. در این موارد به منظور استفاده در انواع بسته بندی و یا درزگیر<sup>۵</sup> به موادی با تراوایی کم نیاز است. بنابراین جای تعجب نیست که پوشش ها و یا فیلم های تراواناپذیر یکی از زمینه های مهم در علم مواد در طی سال های اخیر محسوب شده اند. در این میان ترکیبات هیبریدی آلی- معدنی یکی از انتخاب های محققین برای نیل به خواص تراواناپذیری می باشد. از آنجا که در هر کاربردی تراوای یک یا چند ماده تراواکننده ممکن است قابل کنترل باشد و با توجه به طیف وسیعی از ترکیبات هیبریدی آلی- معدنی با گروه های عاملی مختلف که قابلیت تولید دارند، امروزه شاهد جایگزینی اغلب سامانه های متداول ناتراوا با هیبریدهای آلی- معدنی هستیم. تراوای اکسیژن، بخار آب، اسانس مواد غذایی و سایر مواد فرار که احتمال عبور یا نشت آنها از طریق بسته بندی وجود دارد با استفاده از فناوری سل-ژل و ترکیبات هیبریدی چالش های محققین و صنعت گران در این حوزه را به حداقل

<sup>1</sup> Optoelectronic  
<sup>2</sup> Solar cell  
<sup>3</sup> light-emitting diode (LED)  
<sup>4</sup> Sensor  
<sup>5</sup> Sealant

<sup>6</sup> Encapsulation

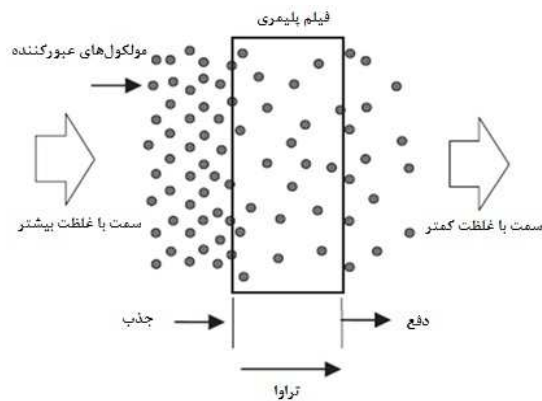


شکل ۱- کاربردهای مختلف پوشش های با تراوایی کم در مقابل اکسیژن و رطوبت.



شکل ۲- میزان متوسط تراوایی اکسیژن و رطوبت برای کاربردهای مختلف [۴].

پلاستیکی و دیگر بسته‌بندی‌های پلیمری ضروری است. از طرفی، شیشه و فلز تراوا نیستند و بسته‌بندی‌های کاغذی بسیار تراوا هستند. برخلاف پلیمرها این مواد فرصت را برای طراحی برای بهینه‌کردن خواص سدکنندگی برای کاربردهای مختلف مهیا نمی‌کند. شکل ۳ نشان می‌دهد که تراوایی یک تراواکننده در میان پلیمری از گرادیان غلظت در مسیری از غلظت بیشتر به غلظت کمتر نتیجه می‌شود [۱].



شکل ۳- تراوا از میان یک فیلم پلیمری [۶].

سازوکار تراوا شامل سه مرحله است: [۶]

- ۱- جذب سطحی تراواکننده بر روی سطح فیلم در طرف غلظت بیشتر
  - ۲- تراوایی تراواکننده در میان فیلم
  - ۳- دفع تراواکننده از سمت غلظت کمتر
- تراوا، حرکت مولکول‌ها از یک ناحیه با غلظت بالا به ناحیه با غلظت پایین است.

تراوایی یک تراواگر در یک فیلم پلیمری توسط قانون اول فیک تشریح می‌شود،

شکل ۲ میزان عبورپذیری متوسط اکسیژن و بخار آب را برای کاربردهای مختلف نشان می‌دهد [۴]. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود حساسیت به عبور اکسیژن و بخار آب در کاربردهای بسته‌بندی مواد غذایی به مراتب کمتر از کاربردهای خاص مثل دیودهای نورگسیل آلی و سلول‌های خورشیدی است. نرخ تراوایی بخار آب تحت عنوان WVTR<sup>۱</sup> برای بسته بندی مواد غذایی تا  $10^{-2} \left( \frac{g}{m^2 \cdot day \cdot atm} \right)$  و برای پوشش‌دهی دیودهای نورگسیل و سلول‌های خورشیدی تا  $10^{-6} \left( \frac{g}{m^2 \cdot day \cdot atm} \right)$  و مقدار نرخ تراوایی اکسیژن و یا OTR<sup>۲</sup> تا  $10^{-6} \left( \frac{cm^3}{m^2 \cdot day \cdot atm} \right)$  مطلوب است [۴].

### ۳- سازوکار تراوا

دو سازوکار عمده برای عبور گاز یا بخار آب به بسته‌بندی وجود دارد:

- ۱- تراوا<sup>۳</sup>، که شامل عبور گاز یا بخار آب (تراواکننده) در میان فیلم پلاستیک یا دیواره بسته‌بندی می‌شود.
- ۲- نشتی<sup>۴</sup>، که شامل عبور گاز از میان چاله‌ها یا کانال‌ها می‌شود.

### ۳-۱- تراوا

برای موادی که به تراوایی اکسیژن و رطوبت حساس هستند، باید از بسته‌بندی‌های مقاوم به گاز استفاده کرد. باید اشاره کرد که همه پلیمرها در مقابل گاز و بخار آب تراوا هستند ولی از درجه‌های مختلفی برخوردارند. این پلیمرها گستره وسیعی از تراوایی برای کاربردهای مختلف را شامل می‌شوند، بنابراین مطالعه ناتراوایی برای اطمینان از میزان سدکنندگی کافی در تولید کیسه‌های پلاستیکی، محفظه‌های

<sup>1</sup> Water vapor transmission rate

<sup>2</sup> Oxygen transmission rate

<sup>3</sup> Permeation

<sup>4</sup> Leak

را منتج می‌شود. پلیمرها با ساختار مولکولی منظم تمایل دارند درجه بلورینگی بالایی داشته باشند و جهت‌گیری در ساختار مولکول‌ها آسان‌تر است. درجه بلورینگی بالاتر هم‌چنین حلالیت تراواکننده در شبکه پلیمری را پایین می‌آورد و در نتیجه تراوایی کمتر خواهد شد. گنجاندن بلورها یا صفحه‌های معدنی نیز ممکن است بلورینگی را افزایش و تراوایی را کاهش دهد. تراوایی عموماً با افزایش افزودنی‌ها، پرکننده‌ها و نرم‌کننده‌ها در شبکه پلیمری افزایش می‌یابد.

### ۳-۱-۱-۲- طبیعت تراواکننده

تراوایی هم‌چنین به اندازه مولکولی تراواکننده و تمایل شیمیایی‌اش به شبکه پلیمری بستگی دارد. مولکول‌های تراواکننده بزرگتر عموماً تراوایی پایین‌تر و حلالیت بالاتری در مقایسه با مولکول‌های کوچک‌تر دارند. اگرچه حلالیت هم‌چنین به شباهت شیمیایی بین پلیمر و تراواکننده بستگی دارد. جالب توجه است که مقدار تراوایی کربن دی‌اکسید عموماً ۳-۷ برابر تراوایی اکسیژن در فیلم‌های پلیمری است [۶] چگونه ممکن است مولکول بزرگتر CO<sub>2</sub> سریع‌تر از مولکول کوچک O<sub>2</sub> تراوا کند؟ جواب با مراجعه به رابطه ۴ پیدا می‌شود که تراواپذیری حاصل ضریب تراوا و ضریب حلالیت است. در حالی که CO<sub>2</sub> کندتر از O<sub>2</sub> تراوا می‌کند ولی حلالیت آن بیشتر از O<sub>2</sub> است و ترکیب تأثیر این دو پارامتر نشان می‌دهد که تراوایی CO<sub>2</sub> بیش‌تر از O<sub>2</sub> است.

### ۳-۱-۱-۳- شرایط محیطی

مهم‌ترین عوامل محیطی دما و رطوبت نسبی هستند. دما عموماً طبق رابطه آربنوس (رابطه ۵)، بر روی تراوایی در برابر گازها تأثیر می‌گذارد.

$$\bar{P} = \bar{P}_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

که  $\bar{P}_0$  پیش‌ضریب‌نمایی،  $E_a$  انرژی فعال‌سازی،  $R$  ثابت گازها و  $T$  دما را نشان می‌دهند. بر اساس یک تخمین اجمالی با افزایش ۱۰ درجه‌ای دما، تراوایی با یک ضریب ۲ افزایش می‌یابد. اگرچه وابستگی تراوایی به دما در دمای شیشه‌ای شدن ( $T_g$ ) شدیداً تغییر می‌یابد که دلیل آن تغییرات انرژی فعال‌سازی در آن دماست. بسیاری از پلاستیک‌های بسته‌بندی مانند: پلی‌اتیلن ترفتالات<sup>۳</sup>، پلی‌اتیلن<sup>۴</sup> و پلی‌پروپیلن<sup>۵</sup> در محدوده بین دماهای ۱۲-۰ °C تغییر در انرژی فعال‌سازی از خود نشان می‌دهند. وقتی آب در رطوبت‌های بالا به پلیمر جذب می‌شود و با گروه‌های قطبی برای متورم کردن ساختار پلیمر وارد واکنش می‌شود، تراوایی به گاز به شدت افزایش می‌یابد. رطوبت به عنوان یک نرم‌کننده در ساختار پلیمر عمل می‌کند [۶].

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

در رابطه ۱،  $J$  (mol.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>)، شار تراوا،  $D$  (cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>)، ضریب تراوا،  $C$  (mol.cm<sup>-3</sup>)، غلظت تراواکننده و  $x$  (m)، ضخامت فیلم را نشان می‌دهند. جذب<sup>۱</sup> و دفع<sup>۲</sup> به رفتار حلالیت یا جذب مولکول‌های تراواکننده در فیلم پلیمر بستگی دارد، که توسط نسبت توانایی برهم‌کنش بین تراواگر/تراواگر، تراواگر/پلیمر، پلیمر/پلیمر کنترل می‌شود. ساده‌ترین یا ایده‌آل‌ترین ایزوترم جذب توسط قانون هنری بیان شده است.

$$C_s = S \cdot P \quad (2)$$

که  $C_s$  = (mol.cm<sup>-3</sup>)، غلظت تراواکننده در سطح فیلم،  $P$  (atm)، فشار جزئی و  $S$  (mol.cm<sup>-3</sup>.atm<sup>-1</sup>)، ضریب حلالیت را نشان می‌دهند. رابطه سرعت تراوا و معنای فیزیکی آن: یک رابطه مفید برای توضیح تراوایی گاز در یک فیلم پلیمری در حالت پایا، رابطه سرعت تراوا است:

$$Q = \frac{\bar{P}A}{L} \Delta P \quad (3)$$

که  $Q$  نرخ تراوا،  $A$  سطح فیلم،  $L$  ضخامت فیلم و  $\Delta P$  اختلاف فشار جزئی تراواکننده در دو طرف فیلم است.

$\bar{P}$  تراوایی است که از رابطه ۴ پیروی می‌کند.

$$\bar{P} = DS \quad (4)$$

که  $D$  ضریب تراوا و  $S$  ضریب حلالیت است [۵].

### ۳-۱-۱-۳-۱- عامل‌های کنترل‌کننده تراوایی در پلیمرها

اصلی‌ترین عامل‌های کنترل‌کننده میزان تراوایی به سه دسته تقسیم می‌شوند:

- ۱- طبیعت شبکه پلیمری
- ۲- طبیعت تراواکننده
- ۳- شرایط محیطی

### ۳-۱-۱-۳-۱-۱- طبیعت پلیمر

عموماً پلیمرهای مقاوم به تراوای گاز و بخار آب، با افزایش قطبیت و نظم ساختار پلیمری بهبود داده می‌شوند [۵]. گروه‌های عاملی قطبی مانند: OH، CN و Cl، تراوایی اکسیژن و کربن دی‌اکسید را تحت شرایط خشک از طریق برهم‌کنش‌های قوی پلیمری کاهش می‌دهد. قطبیت بالا انرژی چسبندگی بالا بین زنجیره‌های پلیمری و به تبع آن تراوایی کمتر

<sup>3</sup> PET (Poly Ethylene Terephthalate)

<sup>4</sup> PE (Poly Ethylene)

<sup>5</sup> PP (Poly Propylene)

<sup>1</sup> Adsorption

<sup>2</sup> Desorption



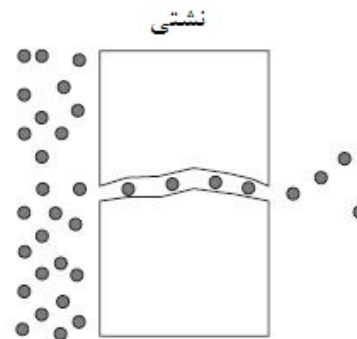
## ۳-۲- انتقال گاز در میان نشتی‌ها

پوشش‌های تراوانا پذیر. ترکیب این دو نیز برای بعضی کاربردها رایج است. در صورتیکه از فیلم استفاده شود، اتیلن وینیل الکل<sup>۲</sup> یکی از متداول‌ترین مواد شفاف با مقاومت سدی بالا است. این پلیمر با روش تزریقی به صورت لایه مجزا هم استفاده می‌شود. افزایش درصد مولی اتیلن باعث کاهش خواص سدکنندگی می‌شود. با افزایش درصد بلورینگی نیز خاصیت ناتراوایی زیاد می‌شود. ضخامت هم همین اثر را دارد. افزایش دما و درصد رطوبت خواص سدکنندگی را به شدت کاهش می‌دهد. در مورد رطوبت منظور رطوبت در فصل مشترک اتیلن وینیل الکل است نه رطوبت محیطی. این پلیمر علاوه بر خواص سدی در مقابل اکسیژن از عبور بو و طعم نیز ممانعت می‌کند. در صورتی که از پوشش استفاده شود، انتخاب‌های متعددی در پیش رو است. لازم به ذکر است که در این مورد پوشش‌های ناتراوا را به دو دسته غیرفعال<sup>۳</sup> و فعال<sup>۴</sup> تقسیم می‌کنند که در ادامه توضیح داده خواهد شد. سدکننده‌های غیرفعال شامل اکسیدهای سیلیکون، اکسید آلومینیم، پلی وینیل الکل، پلی وینیلیدن کلراید از پوشش‌های متداول می‌باشند. در این میان پلی وینیلیدن فلوراید تاریخچه مصرف طولانی دارد و هم به صورت لایه مجزا و هم به صورت پوشش استفاده می‌شود. از آنجا که این ترکیب دارای کلر می‌باشد، در شرایطی تولید اسید کلریدریک می‌کند و ملاحظات خاصی برای آن نیاز است. پلی وینیل الکل هم به صورت فیلم و هم به صورت پوشش استفاده می‌شود. این پلیمر به رطوبت حساس است و در رطوبت‌های بسیار بالا حل می‌شود که البته به وزن مولکولی آن نیز وابسته است. اکسیدهای سیلیکون و آلومینیم نیز پوشش‌های شناخته شده‌ای برای خواص سدکنندگی در مقابل عواملی مثل اکسیژن و رطوبت هستند. این پوشش‌ها به صورت رسوب‌دهی در خلاء بر روی زمینه‌های پلاستیکی همانند پلی استر و نایلون اعمال می‌شوند. دغدغه استفاده از این پوشش‌ها توانایی پوشش برای حفظ خواص تراوانا پذیری بعد از تثبیت است. اغلب این پوشش‌ها در مقایسه با ورقه آلومینیم عملکرد بسیار خوبی ارائه می‌دهند. این پوشش‌ها را به صورت کلی با ساختار  $\text{SiO}_x$  نشان می‌دهند. پوشش‌های اکسید آلومینیم نیز خواص مشابهی دارند [۱]. بر خلاف رنگ کهربایی ضعیف پوشش‌های اکسید سیلیکون، فیلم‌های تهیه شده از اکسید آلومینیم از شفافیت بیشتری برخوردار است. قیمت پوشش‌های اکسید آلومینیم و سیلیکون از ورقه‌های آلومینیومی گران تر است [۱].

## ۴-۱- پوشش‌های فعال و غیرفعال

همان‌طور که در بالا اشاره شد پوشش‌های سدکننده و ناتراوا را به دو نوع فعال و غیرفعال تقسیم می‌کنند. در پوشش‌های غیرفعال، سازوکار سدکنندگی فقط از طریق خواص ذاتی پوشش حاصل می‌شود. مهم‌ترین این خواص شامل بلورینگی، قطبیت/غیر قطبیت و درجه اتصالات عرضی است. در پوشش‌های فعال از یک ترکیب یا ماده که با اکسیژن و یا

در کنار تراوا، نشتی نیز یک سازوکار مهم انتقال گاز است. چاله‌ها و کانال‌ها دو نوع از انواع نشتی‌ها به عنوان عیب‌هایی در بسته‌بندی شناخته می‌شوند. کانال‌های نشتی، کانال‌های ریزی هستند که ممکن است در نواحی درزگیری شده ایجاد شود. شکل ۴ نشان می‌دهد که سازوکار انتقال گاز در یک چاله شامل تراوای مولکول‌های گاز در میان یک ستون بدون حرکت هوا داخل سوراخ است. بر خلاف تراوا، مراحل جذب و دفع را شامل نمی‌شود. هم چنین تراوا در میان نشتی‌ها در هوا رخ می‌دهد در حالی که تراوا در جامد رخ می‌دهد. سرعت تراوا در گازها، مایعات و جامدات عموماً به ترتیب در محدوده  $10^{-5}$ ،  $10^{-4}$  و  $10^{-10}$  ( $\frac{\text{cm}}{\text{min}}$ ) است که بنابراین انتقال گاز معمولاً در نشتی سریع‌تر از تراوا رخ می‌دهد [۶].



شکل ۴- تراوا در نشتی‌ها [۶].

## ۴- پوشش‌های تراوانا پذیر

در بسیاری از صنایع بسته‌بندی استفاده از پلیمرهای شفاف و منعطف تقاضای بسیاری دارد. هزینه و وزن کم و همچنین آسانی حمل و نقل از دیگر موارد درخواستی می‌باشد. هنگامی که شفافیت در کاربرد مدنظر باشد انتخاب‌های متعددی که خواص سدکنندگی بالایی داشته باشند وجود دارند که حتی از ورقه آلومینیم که روش معمول برای بسته‌بندی است هم بهتر جواب می‌دهد. انتخاب این پوشش‌ها به عواملی مختلف وابسته است که شامل موارد زیر می‌شود:

۱- نوع حفاظت لازم برای کاربرد مورد نظر. در این خصوص تراوایی در برابر اکسیژن، بخار آب و رطوبت، مواد شیمیایی و نور فرابنفش و یا حفاظت در مقابل عوامل میکروبی از موارد معمول هستند.

۲- سازگاری با خود محصول و یا با مواد داخل سامانه‌ای که پوشش داده می‌شود. در مواردی که محصول حاوی آب باشد انتخاب‌ها محدود می‌شود.

۳- تجهیزات پوشش‌دهی

۴- روش ضدعفونی کردن<sup>۱</sup> (در صورتی که نیاز باشد)

مواد شفاف با خواص سدکنندگی بالا معمولاً به دو صورت عرضه می‌شوند. یا از فیلم‌های سدکننده یا تراوانا پذیر استفاده می‌شود و یا از

<sup>2</sup> EVOH

<sup>3</sup> Passive

<sup>4</sup> Active

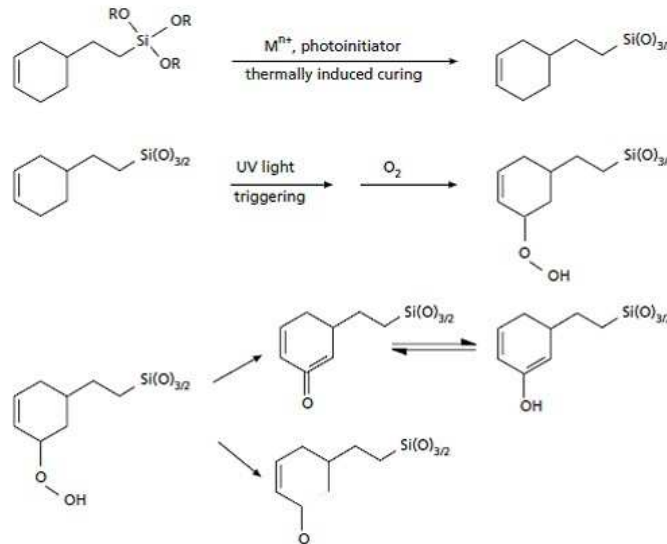
<sup>1</sup> Sterilization

کربوهیدرازید، متیل اتیل کتوکسیم و هیدروکینون اشاره کرد. که در میان این‌ها سدیم سولفیت و هیدرازین بعد از واکنش به صورت غیرفرار در سیستم باقی می‌مانند ولی کربو هیدرازید، متیل اتیل کتوکسیم و هیدروکینون را می‌توان از سیستم جدا کرد. نوع دیگر این مواد ترکیبات پلیمری حاوی یک کاتالیست فلز واسطه است که هنگام فرآیند کردن با پلیمر مخلوط شده است. از یک آغازگر نوری برای فعال‌سازی و ایجاد رادیکال آزاد نیز باید استفاده شود تا در برابر تابش پرتو فرابنفش عملکرد خود را نشان دهد. شکل ۵ نمونه‌ای از یک خوردنده/روبنده اکسیژنی را نشان می‌دهد.

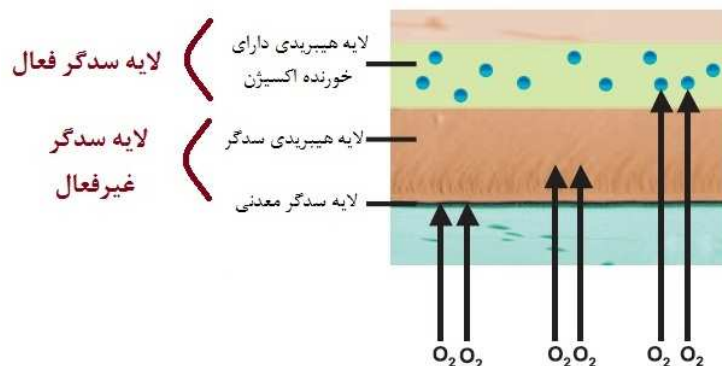
همچنین شکل ۶ نشان می‌دهد که ترکیب یک لایه غیرفعال و یک لایه فعال برای از بین بردن اکسیژن می‌تواند به عملکرد بسیار بالایی منجر شود. کنترل رطوبت در بسته‌بندی امری مهم تلقی می‌شود که از تیره‌شدن فیلم جلوگیری می‌کند.

رطوبت واکنش نماید بهره می‌برند. به این مواد نام خوردنده / روبنده<sup>۱</sup> اطلاق می‌شود. بنابراین استفاده از خوردنده/روبنده اکسیژن<sup>۲</sup> و خوردنده/روبنده رطوبت<sup>۳</sup> دو نوع معمول می‌باشند. زمانی که کالای مورد حفاظت شدیداً به اکسیژن حساس باشد، از خوردنده/روبنده اکسیژن استفاده می‌گردد. این مواد میزان اکسیژن را در بالای بسته‌بندی یا سامانه‌ای که پوشش داده می‌شود کاهش داده و باعث می‌شوند اکسیژن تراوا کرده به کالا مصرف شود. از آنجا که این مواد ظرفیت جذب محدودی دارند باید با یک لایه غیرفعال همراه با هم استفاده شوند. از انواع متداول این مواد می‌توان به ترکیبات آهن اشاره کرد که با رطوبت فعال می‌گردند و به رطوبت‌های نسبی تا ۴۰ درصد نیاز دارند تا واکنش فعال‌سازی شروع شود. بنابراین برای بسته‌بندی‌های خشک چندان مناسب نیستند. همچنین می‌توان به سدیم سولفیت، هیدرازین،

- <sup>1</sup> Scavenger  
<sup>2</sup> Oxygen scavenger  
<sup>3</sup> Moisture scavenger



شکل ۵- سازوکار پیشنهاد شده اکسیداسیون کاتالیز شده یک فلز واسطه در یک ترکیب اولفین حاوی سیلیل‌دار [۱]

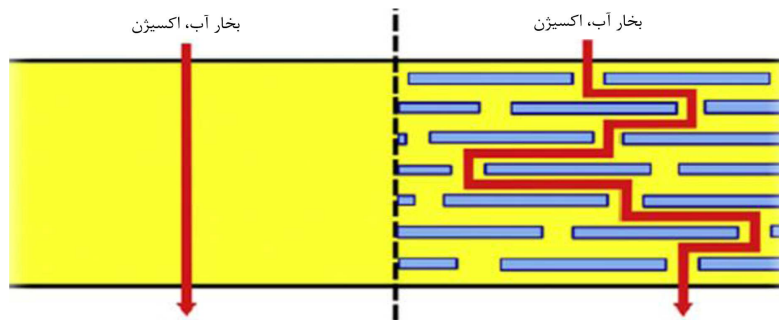


شکل ۶- ترکیب پوشش فعال به اکسیژن و پوشش غیرفعال [۱]

جدول ۱- تراوایی فیلم‌ها و پوشش‌های مختلف در برابر اکسیژن و بخار آب [۷]

پلیمر	سرعت عبور پذیری بخار آب <sup>a</sup> (gr/m <sup>2</sup> /day) (۳۷/۸-۴۰ °C)	سرعت عبور پذیری اکسیژن <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /day) (۲۰-۲۳ °C)
پلی اتیلن (PE)	۱/۲-۵/۹	۷۰-۵۵۰
پلی پروپیلن (PP)	۱/۵-۵/۹	۹۳-۳۰۰
پلی استایرن (PS)	۷/۹-۴۰	۲۰۰-۵۴۰
پلی اتیلن ترفتالات (PET)	۳/۹-۱۷	۱/۸-۷/۷
پلی اتر سولفون (PES)	<sup>b</sup> ۱۴	<sup>b</sup> ۰/۰۴
پلی اتیلن نفتالات (PEN)	<sup>b</sup> ۷/۳	<sup>b</sup> ۳/۰
پلی ایمید	۰/۴-۲۱	۰/۰۴-۱۷
Al/PET ۱۵ نانومتر	۰/۱۸	۰/۲-۲/۹
SiO <sub>x</sub> / PET	-	۰/۰۰۷-۰/۰۳
ORMOCER/PET	-	۰/۰۷
حداکثر تراوایی برای OLEDها	۱ × ۱۰ <sup>-۵</sup> - ۱ × ۱۰ <sup>-۳</sup>	۱ × ۱۰ <sup>-۶</sup>

(a) با فرض ضخامت ۱۰۰ میکرون، (b) دما داده نشده است، (c) با فرض ضخامت ۱۰۰ میکرون و گرادیان فشار اکسیژن برابر با ۰/۲ اتمسفر.



شکل ۷- مقاومت آمیزه حاوی خاک رس در برابر عبور بخار آب و اکسیژن [۸]

فیلم‌های پلاستیکی نانوکامپوزیتی این قابلیت را دارند که از تراوایی اکسیژن، دی اکسید کربن و رطوبت به داخل ظرف جلوگیری کنند. به این ترتیب ظروفی که در ساختار آنها از فیلم‌های نانوکامپوزیت استفاده شده است، باعث افزایش ماندگاری ماده غذایی می‌شوند. علاوه بر این تحقیقات گسترده‌ای در زمینه ساخت ظروف با استفاده از مواد نانوکامپوزیت زیست تجزیه‌پذیر در حال انجام است. نانوکامپوزیت‌های پلیمری سیستم‌های دوفازی هستند که یک ماتریس پلیمری و نانوذرات معدنی را شامل می‌شوند. این ذرات، پلاستیک را سبک، محکم و مقاوم به حرارت می‌کند و مانعی برای عبور گاز می‌باشند. نانوذرات خاک رس معمولاً به صورت صفحات دو بعدی با ضخامت بسیار ناچیز (حدود نانومتر) در نظر گرفته می‌شوند. هنگامی که این صفحات در بستر پلیمری پراکنده می‌شوند، مسیری را ایجاد می‌کنند که انتقال گازها را به شدت کاهش می‌دهد.

شکل ۷ نشان می‌دهد دلیل مقاومت بیشتر آمیزه‌های حاوی خاک رس که کلی هم نامیده می‌شوند مسیری طولانی است که در مسیر عبور مواد تراواکننده ایجاد می‌کنند [۸].

بخار آب به وجود آمده در داخل بسته‌بندی غذا معمولاً ناشی از تنفس محصولات تازه، تغییرات دما در تعادل بالا و رطوبت محیط می‌باشد. بخار آب تشکیل شده در داخل بسته‌بندی باعث رشد میکرو اورگانیزم‌ها و در نتیجه از بین رفتن کیفیت محصول و کاهش زمان ماندگاری می‌گردد. راه مؤثر در کنترل آب تشکیل شده در بسته‌بندی غذا استفاده از خاک رس طبیعی، اکسید کلسیم، کلسیم کلراید، نشاسته تعدیل شده یا دیگر مواد جاذب رطوبت است که مانع تشکیل شدن آب می‌شوند. ماده سیلیکاتی اکثراً خشک استفاده می‌شود زیرا نه سمی است و نه فاسد شدنی. دیگر راه جذب رطوبت استفاده از یک غشاء فوق جاذب پلیمری ورقه ورقه‌ای است که لایه جاذب رطوبت آن به شکلی از کوپلیمر پلی استر پیوندی و نوعی چسب پلی‌یورتانی، آکریلیکی و وینیلی می‌باشد. جدول ۱ میزان عبور اکسیژن و بخار آب را برای تعدادی از پلیمرها و پوشش‌ها نشان می‌دهد. برخی از پیشرفت‌های حاصل شده در صنعت بسته‌بندی مواد مرتبط با فناوری نانو ذرات است. در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی استفاده از مونت موریلونیت به عنوان جزء افزودنی نانو به انواع پلیمرها از جمله پلی اتیلن، پلی استر، نایلون و نشاسته در حال گسترش است. دلیل این توجه، ارزانی، دسترسی آسان، عملکرد و فرآیندپذیری خوب آن‌ها است.



ویژگی خاص نانورس که نقش مهمی در تولید نانوکامپوزیت‌ها ایفا می‌کنند عبارتند از:

۱) باز شدن لایه‌ها از همدیگر و پراکنده شدن آن‌ها در بستر پلیمری  
 ۲) اصلاح سطح آن‌ها جهت برهم‌کنش بهتر بین بستر پلیمری و نانوذرات.

اختلاط ساده پلیمر و خاک رس همیشه منجر به تشکیل نانوکامپوزیت می‌شود، زیرا باعث کلوخه‌ای شدن لایه‌ها می‌شود که علت آن برهم‌کنش ضعیف بین پلیمر و نانوذرات است. در غلظت‌های بسیار پایین از نانوذرات، سطح تماس بین پلیمر و لایه‌های خاک رس نسبت به کامپوزیت‌های معمولی بسیار بیشتر است. از آنجا که استفاده از این نانو ذرات سالیان طولانی است که در ساخت آمیزه‌های پلیمری و تهیه نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌گردد هدف از مطالب این قسمت تأکید ناتراوایی پوشش‌های حاوی این نانوذرات در مانع آنها در عبور اکسیژن و رطوبت و سایر مواد فرار از طریق فیلم نازک آنها و کاربرد فرآیند سل-ژل و ترکیبات هیبریدی آلی- معدنی در این خصوص است. خوانندگان برای درک بیشتر از آمیزه‌های پلیمری که حاوی این نانوذره بوده و به‌صورت توده‌ای استفاده می‌شوند (نه به‌صورت لایه نازک) و موجب افزایش خواص مکانیکی و حرارتی می‌گردند می‌توانند به مراجع [۸-۱۰] مراجعه کنند. در زیر به ذکر چند نمونه از تحقیقات انجام گرفته برای این منظور اکتفا می‌شود. جهت افزایش مقاومت به عبور آب و رطوبت سان و همکارانش<sup>۱</sup> [۱۱] به تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری پایه آب پرداختند. برای این منظور از اختلاط ساده لاتکس توسط هم‌زن فراصوت بهره برده شد. محققین اشاره کردند در شرایط خاص امکان لایه لایه شدن ذرات خاک رس وجود دارد. خواص سدکنندگی این آمیزه‌ها در برابر عبور بخار آب به مراتب بهبود نشان داده است. لاورفر و همکارانش<sup>۲</sup> [۱۲] نیز ساخت فیلم‌های نازک چند لایه حاوی پلی ساکاریدها و خاک رس را گزارش کردند. بدین منظور از کیتوسان، کاراگینان<sup>۳</sup> که یک پلی ساکارید سولفاته خنثی می‌باشد و مونت موریلونیت استفاده شد که به‌صورت لایه به لایه برای کاهش تراوایی اکسیژن عمل می‌نمایند. ده لایه سه تایی از کیتوسان/مونت موریلونیت/کاراگینان که کمتر از ۴۰ نانومتر هستند تا یک توان دهنده‌ی از عبور اکسیژن جلوگیری کرد. با افزایش یک لایه دیگر از کیتوسان به لایه‌های سه تایی و تولید لایه چهار تایی کیتوسان/ کاراگینان/ کیتوسان/ مونت موریلونیت تراوایی اکسیژن تا ۱۰۰ برابر کاهش یافت. زمینه مورد استفاده پلی اتیلن ترفتالات گزارش شده است. محققین اشاره کردند که به علت شفافیت بالای این فیلم می‌توان از آن به جای ورقه آلومینیمی استفاده کرد. استفاده از مونت موریلونیت اصلاح شده با ترکیبات آلی برای بهبود پراکنش بهتر در بخش آلی نیز توسط محققین در حال انجام است. به عنوان مثال می‌توان به گزارش پیکارد و همکارانش<sup>۴</sup> [۱۳] اشاره کرد که اثر مونت موریلونیت اصلاح شده را بر

روی بلوری شدن و سدکنندگی در مقابل اکسیژن بر روی پلی لاکتیک اسید را بررسی کردند و مقادیر نانوذره را تا ۸ درصد وزنی تغییر دادند. ناتراوایی ناشی از اثر هم‌زمان خاک رس و تغییر در نظم ساختاری آمیزه علت اصلی بیان شده است. همین روش با استفاده از رزین پلی‌یورتان و مونت موریلونیت اصلاح شده بین ۳ تا ۱۸ درصد وزنی توسط کرکینه و همکارانش<sup>۵</sup> [۱۴] گزارش گردیده است. طبق انتظار، محققین اشاره کردند که در درصدهای بالا از مونت موریلونیت امکان لایه لایه شدن کامل وجود ندارد. همان‌گونه که در تحقیق فوق نیز بدان اشاره شد یکی از مشکلات سامانه‌های حاوی خاک رس فرآیندپذیری آنها و عدم امکان پراکنش کامل است که از محدودیت‌های این روش برای تهیه پوشش‌های هیبریدی آلی- معدنی به شمار می‌رود. استفاده از دیگر نانوذرات غیرصفحه‌ای مانند سیلیکا می‌تواند این مشکل را کمتر نماید. آزمایش نانوذرات مونت موریلونیت یا دیگر ذرات معدنی نیز در افزایش برهم‌کنش پلیمر و ذره موثر است. برای مثال می‌توان به گزارشی اشاره کرد که توسط بنگ و کیم<sup>۶</sup> منتشر شده [۱۵] است استناد کرد که به کاربرد پوشش‌های هیبریدی حاوی پلی لاکتیک اسید و نانو ذرات سیلیکا پرداختند. نانوذرات سیلیکا از طریق سل-ژل به‌دست آمده و برای افزایش فصل مشترک بخش آلی و معدنی از یک ارگانو سیلان با عاملیت ایزوسیانات استفاده شد.

خواص ناتراوایی این پوشش‌های هیبریدی در مقابل آب و اکسیژن به ترتیب ۴۵/۷ و ۶۹/۷ درصد بهبود نشان داد. از دیگر نانوذرات نیز می‌توان برای همین منظور استفاده کرد. به‌عنوان مثال می‌توان به گزارش پانتانی و همکارانش<sup>۷</sup> [۱۶] اشاره نمود که از ترکیب پلی لاکتیک اسید و اکسید روی استفاده کردند. اکسید روی نقش استحکام‌دهنده، ضد میکروب و همچنین جلوگیری از عبور بخار آب را به عهده دارد. فرآیندپذیری مشکل‌تر این نانوذرات تحقیقات را به سوی استفاده از انواع دیگر ترکیبات هیبریدی آلی- معدنی هدایت کرده است و آن ترکیباتی است که بر پایه آبکافت و تراکم پیش‌سازهای سل-ژل استوار است.

#### ۵- مطالعه پوشش‌های هیبریدی

از کلمه هیبرید به‌عنوان نامی عمومی برای یک ماده آلی- معدنی استفاده می‌شود. نامی پذیرفته شده برای بسیاری از این مواد اورموسیل<sup>۸</sup> و یا نامی عمومی تر اورموسر<sup>۹</sup> می‌باشد [۱۷]. نام دیگر سرامر<sup>۱۰</sup> می‌باشد [۱۸]. همه این اصطلاحات به مواد آلی- معدنی مربوط می‌شود که میان اجزای اصلی پیوند کووالانسی برقرار است. دسته وسیع دیگری از مواد آلی- معدنی نانوکامپوزیت‌ها هستند که بر اختلاط مواد در سطح نانومتری تأکید دارد. نانوکامپوزیت اغلب به هیبریدهایی اطلاق می‌شود که میان بخش آلی و معدنی آن پیوند کووالانسی وجود ندارد [۱۹].

<sup>5</sup> Corcione

<sup>6</sup> Bang & Kim

<sup>7</sup> Pantani

<sup>8</sup> Ormosil (organically modified silicate)

<sup>9</sup> Ormocer (organically modified ceramic)

<sup>10</sup> Creamers (ceramics modified with polymers)

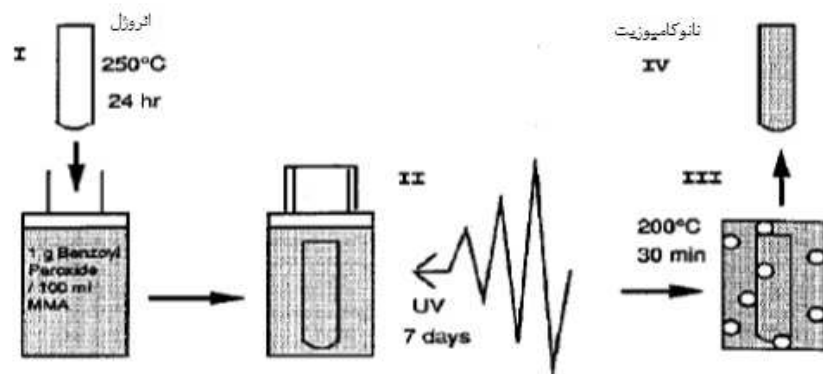
<sup>1</sup> Sun

<sup>2</sup> Laufer

<sup>3</sup> Carrageenan

<sup>4</sup> Picard





شکل ۹- ژل‌های اشباع شده از پلیمر شمایی از مراحل تراوا، پلیمریزاسیون، بازیابی و شکل‌دهی نانو کامپوزیت [۳۳].

شیمی و طول زنجیر پلیمری وابسته است. وقتی ترا اتیل اورتو سیلیکات در حضور پلیمر آلی پلیمریزه می‌شود، دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر افزایش می‌یابد یا غیرقابل تشخیص می‌شود. ساختارهای با اندازه و میزان تداخل متفاوت در این سامانه‌ها می‌تواند تشکیل شود.

### ۵-۳- هیبریدهای اشباع از پلیمر

دسته سوم اصلی را هیبریدهای اولیه سنتز شده با سل-ژل تشکیل می‌دهند که اختلاط در مقیاس نانومتر با تراوای مونومر به درون سیلیکازل از پیش تهیه شده به دست می‌آیند. وقتی یک زیروزل با مونومرها پر می‌شود، مونومر می‌تواند در محل پلیمریزه شود. وقتی مونومر اشباع در حفره‌های باز پلیمریزه شود به داخل آن تراوا می‌کند. در این روش برخی از تخلخلات باقی می‌مانند. اگر چه برخی از کوپلیمرهای متیل متاکریلات، بوتادین و استایرن جهت اشباع سیلیکا استفاده شده‌اند، بهترین سیستم شناخته شده هنوز اشباع سیلیکا با پلی متیل متاکریلات می‌باشد. مراحل توالی آن در شکل ۹ آمده است. اگر چه این روش در ابتدا بسیار مهم بود اما روش‌های ساده‌تر تهیه هیبریدها از آن پیشی گرفته‌اند [۳۳].

### ۶- بررسی پوشش‌های مورد استفاده در بسته‌بندی‌های

#### حساس به تراوای بخار آب

با مطالعه مقالات متعددی در حوزه پوشش‌های با تراوایی کم در برابر اکسیژن و بخار آب، جدول ۲ که میزان تراوایی برخی از پلیمرها و پوشش‌های معدنی و هیبریدی بر روی آن‌ها را نسبت به اکسیژن و بخار آب نشان می‌دهد، تهیه شده است. [۴۸-۳۴]. همان‌طور که مشاهده می‌شود نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که پوشش‌های هیبریدی از تراوایی به مراتب کمتری در برابر اکسیژن و بخار آب نسبت به ورق‌های پلیمری و پوشش‌های معدنی برخوردار هستند.

### ۵-۲-۱- شبکه‌های درهم تراواکننده پی در پی آلی-معدنی

پیش‌سازهای سیلیکا (ترا متوکسی سیلان، ترا اتیل اورتو سیلیکات) قادرند که برخی از پلیمرهای آلی را در خود حل کنند. این، پیش‌ساز سیلیکا را قادر می‌سازد که در محیط محلول یک پلیمر آلی پلیمریزه شود. به هر حال، تعداد پلیمرهایی که می‌توانند در فرمولاسیون سل-ژل حل شوند محدود است. برخی از پلیمرها که در ابتدا محلول هستند در طی فرآیند ژل شدن با تغییر در حلال تمایل به رسوب و جدایی فازی پیدا می‌کنند. برای این پلیمرهای انتخاب شده که محلول هستند، کار بسیار ساده است. پلیمریزاسیون آلکوکسایدی پیش‌ساز سیلیکا در اطراف زنجیرهای پلیمری تشکیل می‌شود. وقتی پلیمر آلی قبل از پلیمر معدنی تشکیل شده باشد، این مواد دقیقاً توضیح شبکه‌های پلیمری آلی-معدنی تراوایی را در بر می‌گیرند. عموماً گزارش شده است که پلیمریزاسیون ترا اتیل اورتو سیلیکات، در حضور پلیمرهای از قبل تشکیل شده، تحت شرایط اسیدی ذرات سیلیکایی با اندازه کوچک و دیسپرسیون مناسب تولید می‌کند. بسته به انتخاب پلیمر موادی با شفافیت بالا و وزن پائین حاصل می‌شود.

از میان پلیمرهای مورد استفاده جهت تولید شبکه‌های تراوایی پی در پی، آن‌هایی مواد هیبریدی شفاف تولید می‌کنند که قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی با گروه‌های هیدروکسیل بخش معدنی باشند [۳۱]. برهم‌کنش‌های قوی میان سیلانول‌ها، مشخصه اسیدهای برونشده آن را دارد و گروه‌های ویژه روی پلیمر که پذیرنده هیدروژن هستند مسئول اختلاط دو فاز می‌باشند. پلیمرهای خطی با گروه‌های پذیرنده هیدروژن مانند، آمید، کربونیل و کربینول در شبکه‌های تراوایی آلی-معدنی پی در پی استفاده شده‌اند [۳۱، ۳۲]. این پلیمرها عبارتند از: پلی‌ان، ان‌دی متاکریلامید، پلی ۲-متیل-۲-اکسازولین، پلی متیل متاکریلات، پلی وینیل پیرولیدون، پلی آکریلیک اسید، پلی وینیل استات و پلی وینیل الکل. خواص این هیبریدها به نسبت بخش معدنی به پلیمر و همچنین

<sup>1</sup> TMOS (Tetramethoxysilane)

<sup>2</sup> Brönsted

جدول ۲- تراوایی پذیری پلیمرها و پوشش‌های معدنی و هیبریدی بر روی آن‌ها.

مرجع	سرعت عبورپذیری بخار آب (gr/m <sup>2</sup> /day/atm)	سرعت عبورپذیری اکسیژن (10 <sup>16</sup> cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> /s/Pa)	پوشش	پلیمر
۳۴ و ۳۵		۲۵۰۰		پلی اتیلن، چگالی کم (LDPE)
۳۴ و ۳۵		۵۰۰		پلی اتیلن، چگالی بالا (HDPE)
۳۴	۱/۵_۵/۹	۵۳۰_۱۷۰۰		پلی پروپیلن (PP)
۳۴	۷/۹_۴۰	۲۰۰۰		پلی استایرن (PS)
۳۴		۱۰۵۰		پلی (کربنات) (PC)
۳۴		۳۶۷		پلی (وینیل استات) (PVAC)
۳۴	۳/۹_۱۷	۱۰_۳۰		پلی (اتیلن ترفتالات) (PET)
۳۴		۵/۹		پلی وینیل کلراید
۳۴ و ۳۵	۰/۴_۲۱	۵_۲۵		پلی آمید ۶ (PA6)
۳۴ و ۳۵	۰/۵	۱۵_۵		پلی (اکر نیتریل) (PAN)
۳۴ و ۳۵	۰/۰۰۴_۰/۱	۰/۳۸_۴		پلی وینیلیدن کلراید (PVDC)
۳۴ و ۳۵	۳	۰/۰۵_۶/۶۵		پلی (اتیلن وینیل الکل) (EVOH)
۳۶		۸۵	SiO <sub>x</sub> 40nm (PECVD)	پلی اتیلن
۳۶		۰/۰۷	SiO <sub>x</sub> 40nm (PECVD)	پلی آمید
۳۷		۳	SiO <sub>x</sub> C <sub>x</sub> H <sub>z</sub> /TiO <sub>2</sub> 100nm (PECVD)	پلی کربنات (PC)
۳۸		۵۰	SiO <sub>x</sub> ( React Sputter Si)	پلی پروپیلن، جهت یافته (OPP)
۳۸		۵۰	SiO <sub>x</sub> ( React Sputter SiO)	
۳۹		۲	SiO <sub>x</sub> (PECVD)	
۴۰		۳۷	ORMOCER	
۴۰		۰/۱۲	SiO <sub>x</sub> / ORMOCER	
۴۱		۰/۱۵	Al < 15nm React. Evap	پلی (اتیلن ترفتالات) (PET)
۴۲		۱	سیلیکا- پلی وینیل الکل	
۴۳		۰/۱	سیلیکون نیتريد (PECVD)	
۴۴		۱/۲	ZnO (Reactive Sputtering)	
۴۵		۰/۳	SiO <sub>x</sub> 70nm (React. Evap)	
۴۶		۰/۱۵	SiO <sub>x</sub> 12nm (PECVD)	
۴۷		۰/۱۲	SiO <sub>x</sub> (PECVD)	
۴۸		۰/۰۴	SiO <sub>x</sub> (PECVD)	
۴۰		۰/۰۶۹	ORMOCER/ SiO <sub>x</sub>	

ساختار غیر قطبی خود اگر چه مقاومت خوبی در برابر تراوایی رطوبت دارند ولی در برابر تراوایی اکسیژن مقاومت خوبی از خود نشان نمی‌دهند. به همین دلیل دانشمندان به استفاده از اکسیدهای مواد معدنی روی آوردند که تا حدودی به اهداف خود رسیدند ولی این روش هم به دلیل مشکل بودن اعمال آن مورد قبول نبود. با توجه به جدول ۲ می‌توان دریافت که این پوشش‌ها خاصیت تراوایی پذیری بسیار کمتری نسبت به پوشش‌های صرفاً آلی یا معدنی دارند. این نوع پوشش‌ها به دلیل وجود ساختار آلی و معدنی می‌توان ترکیبی از خواص ویژگی‌های مواد آلی مانند انعطاف پذیری، چقرمگی و فرآیندپذیری و خواص مواد معدنی مانند الاستیسیته، انرژی سطحی و مقاومت در برابر تراوایی را در کنار هم دیگر فراهم کرد. همچنین روش تهیه این مواد توسط فرآیند سل-ژل صورت می‌گیرد که به دلیل فرآیندپذیری در دمای پایین، هزینه‌های تولید را کاهش می‌دهد.

که این مسئله باعث می‌شود صنایع بسته‌بندی به استفاده از آن‌ها روی بیاورد. جدول ۲ نشان می‌دهد پوشش‌های هیبریدی با ساختار آلی- معدنی که با فرآیند سل-ژل تهیه می‌گردند خواص نانو تراوایی بهتری در مقایسه با سایر پوشش‌ها دارا هستند. علت این امر را همان‌گونه که در این مقاله بدان اشاره شد می‌توان در فشردگی ساختاری این ترکیبات به واسطه حضور هم‌زمان فاز آلی و معدنی در کنار یک دیگر بر شمرد. تلفیق پوشش هیبریدی و رسوب شیمیایی فاز بخار اصلاح شده با پلاسما<sup>۱</sup> نانو تراوایی بهتری را نشان داده است.

## ۷- نتیجه‌گیری

در سال‌های دور برای بسته‌بندی مواد غذایی و دارویی صرفاً از ورق‌های پلیمری مانند پلی اتیلن یا پلی پروپیلن استفاده می‌شده است که این پلیمرها به دلیل

<sup>۱</sup> PECVD (Plasma-enhanced chemical vapor deposition)

1. S. Amberg-Schwab, U. Weber, A. Burger, S. Nique, R. Xalter, "Development of passive and active barrier coatings on the basis of inorganic-organic polymers", *Monatsh. Chem.* 137, 657. **2006**.
2. K. Vaško, K. Noller, M. Mikula, S. Amberg-Schwab, U. Weber, "Multilayer coatings for flexible high-barrier materials", *Cent. Eur. J. Phys.* 7(2), 371-378, **2009**.
3. A. Jitianu, L. Gambino, L. C. Klein, "Sol-Gel Packaging for Electrochemical Devices, In Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy", 375-392, Springer US. **2012**.
4. G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, A. Labouret, A. Flexible, "Conjugated polymer-fullerene-based bulk-heterojunction solar cells: basics, encapsulation, and integration", *J. Mater. Res.*, 20, 3224-3233, **2005**.
5. D. H. Chung, S. E. Papadakis, K. L. Yam, "A model to Evaluate transport of Gas and Vapors through leaks". *Packag. Technol. Sci.* 16, 77-86, **2003**.
6. D. S. Lee, K. L. Yam, L. Piergiovanni, "Food packaging science and Technology", CRC Press, Boca Raton, FL, 85-86, **2008**.
7. J. S. Lewis, M. S. Weaver, "Thin-film permeation-barrier technology for flexible organic light-emitting devices", *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 10(1), 45-57, **2004**.
8. Y.C. Ke, P. Stroeve, "Polymer-Layered silicate and Silica nanocomposites", (2005) Elsevier. ISBN: 978-0-444-51570-4.
9. م. ح. یوسفی، ع. ه. ریسی، ن. هوشیار، ف. اتابکی، "نانوکامپوزیت‌های خاک رس- پلیمر"، دانشگاه مالک اشتر، **۱۳۹۰**.
10. G. Sargeant, C. Fago, L. McRee, "Polymer clay: Exploring new techniques and New materials", Rockport Publishers, **2002**.
11. Q. Sun, F. J. Schork, Y. Deng, "Water-based polymer/clay nanocomposite suspension for improving water and moisture barrier in coating", *Composites science and Technology*, 67, 1823-1829, **2007**.
12. G. Laufer, Ch. Kirkland, A. A. Cain, J. C. Grunlan, "Oxygen barrier of multilayer thin films comprised of polysaccharides and clay", *Carbohydrate Polymers*, 95, 299-302, **2013**.
13. E. Picard, E. Espuche, R. Fulchiron, "Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties", *Appl. Clay Sci.*, 53, 58-65, **2011**.
14. C. Esposito Corcione, P. Prinari, D. Cannoletta, G. Mensitieri, A. Maffezzoli, "Synthesis and characterization of clay-nanocomposite solvent-based polyurethane adhesives", *Int. J. Adhes. Adhes.* 28, 91-100, **2008**.
15. G. Bang, S. W. Kim, "Biodegradable poly (lactic acid)-based hybrid coating materials for food packaging films with gas barrier properties", *J. Ind. Eng. Chem.*, 18, 1063-1068, **2012**.
16. R. Pantani, G. Gorrasi, G. Vigliotta, M. Murariu, Ph. Dubois, "PLA-ZnO nanocomposite films: Water vapor barrier properties and specific end-use characteristics", *European polymer journal*, In Press, Accepted manuscript, In press, **2013**.
17. H. Schmidt, H. Wolter, "Organically modified ceramics and their applications", *J. Non-Cryst.Solids*, 121, 428, **1990**.
18. H. H. Hung, B. Orlerand, G. L. Wilkes, "Ceramers: Hybrid materials incorporating polymeric/oligomeric species with inorganic glasses by a sol-gel process", *Polym. Bull.* 14, 557, **1985**.
19. A. B. Wojcik, L. C. Klein, "Transparent organic/inorganic hybrid gels: A classification scheme", *Appl. Organomet. Chem.*, 11(2), 129-135. **1997**.
20. Y. Chujo, T. Saegusa, "Organic polymer hybrids with silica gel formed by means of the sol-gel method", In: *Advances in Polymer science*, vol. 100, springer, Berlin, 12-29, **1992**.
21. C. Sanchez, F. Ribot, "Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry" *New J. chem.* 18. 1007, **1994**.
22. U. Schubert, N. Husing, A. Lorenz, "Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides", *chem. Mater.* 7(11). 2010-2027, **1995**.
23. B. wang, G. L. wilkes, J. C. Hedrick, S. C. Liptak, J. E. McGrath, "New high-refractive-index organic/inorganic hybrid materials from sol-gel processing", *Macromol.* 24, 3449, **1991**.
24. H. H. Hung, G. L. Wilkes, J. G Carlson, "Structure-property behaviour of hybrid materials incorporating tetraethoxysilane with multifunctional poly (tetramethylene oxide)", *Polym.* 30(11), 2001-2012, **1989**.
25. Y. Chujo, E. Ihara, H. Ihara, T. Saegusa, "A novel silane coupling agent. 1. Synthesis of trimethoxysilyl-terminated poly (N-acetyethyleneimine)", *Macromol.* 22 (5), 2040-2043 **1989**.
26. J. M. Boulton, J. Thompson, H. H. Fox, I. Gorodisher, G. Teowee, P. D. Calvert, D. R. Uhlmann, "Non-linear organic dyes in polyceram hosts", In *MRS Proceedings*, 180, 987, Cambridge University Press, **1990**.
27. D. xu, S. H. Wang, J. E. Mark, "Polymer based molecular composites symposium", *Materials Research Society; Pittsburgh, PA (USA), MRS symp.proc.* 171, 456, **1990**.
28. Y. Wei, R. Baktharatachalam, C. K. Whitear, "Synthesis of new organic-inorganic hybrid glasses", *Chem. Mater.* 2, 337-339, **1990**.
29. L. Robeson, "Interpenetrating polymer networks and related materials: by LH Sperling", Plenum Press, New York, 1981, 265, **1982**.
30. C. J. Landry, B. K. Coltrain, J. A. Wesson, N. Zumbuluyadis, J. L. Lippart, "In situ polymerization of tetraethoxysilane in polymers: chemical nature of the interactions", *Polym.* 33(7), 1496-1506, **1992**.
31. C. Beaudry, L. C. Klein, R. A. McCauley, "Thermal weight loss of silica-poly (vinyl acetate) (PVAc) sol-gel composites", *J. Thermal Anal. Calorimetry*, 46(1), 55-65, **1996**.
32. E. J. A. pope, M. Asami, J. D. Mackenzie, "Transparent silica gel-PMMA composites", *Int. J. Mater. Res.*, 4(04), 1018-1026. **1989**.
33. L. C. Klein, "Sol-gel optical materials", *Annual Review of Materials Science*, 23(1), 437-452, **1993**.
34. L. B. Ryder, "Oxygen-barrier containers-their design and cost", *Plastics engineering*, 40(5), 41-48, **1984**.
35. J. Brandrup, E. H. Immergut, A. Abe, D. R. Bloch, "Polymer handbook", 89, New York: Wiley, **1999**.
36. J. T. Felts, A. D. Grubb, "Commercial scale application of Plasma processing for Polymeric substrate: From laboratory to Production", *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10(4), 1675-1681. **1992**.
37. M. Walther, M. Heming, M. Spallek, "Multilayer barrier coating system produced by Plasma-impulse chemical vapor deposition (PICVD)", *Surf. Coat. Technol.*, 80(1), 200-202, **1996**.
38. C. Misiano, E. Simonetti, P. Cerolini, F. Staffetti & Fusi, "A. Silicon oxide barrier improvement on plastic substrate", In *Soc. Vac. Coaters, Proc. Annu. Tech. Conf.* 34, 105, **1991**.
39. L. Agres, Y. Segui, R. Delsol, P. Raynaud, "Oxygen barrier efficiency of Hexamethyldisiloxane/oxygen plasma-deposited coating", *J. Appl. Polym. Sci.*, 61(11), 2015-2022, **1996**.
40. K. H. Haas, S. Amberg Schwab, K. Rose, G. Schottner, " Functionalized coatings based on inorganic-organic polymers (ORMOCERs) and their



- combination with vapor deposited inorganic thin films, Surf Coat Technol., 111(1), 72-79, **1999**.
41. E. H. H. Jamieson, A. H. Windle, "Structure and oxygen-barrier properties of metallized polymer film", Int. J. Mater. Sci., 18(1), 64-80, **1983**.
  42. K. Azuta, K. Tadanaga, T. Minami, "Water and oxygen permeability of silica thin films containing organic polymers coated on poly (ethylene terephthalate) substrate by the sol-gel method. Nippon seramikusu kyokai gakujutsu ronbunshi (Journal of the Ceramic Society of Japan) 107 (3), 293-296, **1999**.
  43. J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, O. M. Ku<sup>ttel</sup>, M. R. Wertheimer, "Transparent gas barrier coatings by Dual frequency PECVD. In proceedings of the annual technical conference-society of vacuum coaters", 445-445, society of vacuum coaters, **1993**.
  44. P. F. Stratton, C. Moore, "Sputtered PET bottles for High barrier", In Proc. Int. Packaging Conf, Bristol, **1986**.
  45. T. G. Krug, K. Rübsam, "Transparent barriers for food packaging."Transparent barriers for Food packaging. In Soc. Voc. Coaters, Proc. Annu. Tech. Conf., 33, 163, **1990**.
  46. M. Izu, B. Dotter, S. R. Ovshinski, "High performance clear coatTM barrier film", Proc. 36th society of vacuum coaters annual conference, SVC, 333, **1993**.
  47. A. G. Erlat, R. J. Spontak, R. P. Clarke, T. C. Robinson, P. D. Haaland, Y. Tropsha, "SiO<sub>x</sub> gas barrier coatings on Polymer substrates-morphology and Gas-transport considerations", J Phys. Chem. B **1999**, 103:6047.
  48. N. Inagaki, S. Tasaka, H. Hiramatsu, "Preparation of Oxygen gas barrier poly (ethylene terephthalate) films by Deposition of Silicon-oxide films plasma-polymerized from A mixture of Tetramethoxysilane and Oxygen", J. Appl. Polym. Sci., 71 (12), 2091-2100, **1999**.