

درس گفتارهای فناوری پیشرفته بسته بندی

دکتر مهدی کدیور
استاد گروه صنایع غذایی

پاییز ۱۴۰۲



شناسنامه درس

درس گفتارهای فناوری پیشرفته بسته بندی



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده کشاورزی
گروه صنایع غذایی

نام درس: بسته‌بندی مواد غذایی پیشرفته (۲ واحد نظری)
مدرس: دکتر مهدی کدیور
محل و زمان تشکیل کلاس: کلاس ۸، دانشکده کشاورزی، شنبه ۱۲:۰۰-۱۰:۰۰
ساعات رفع اشکال: یکشنبه ۱۲:۰۰-۱۰:۰۰
کتاب مرجع:

Robertson, G. H. 2006. Food Packaging, Taylor & Francis, ERC

محتوای درس:

مواد بسته‌بندی و خصوصیات آنها، خصوصیات پلیمرها و بیوپلیمرها، چگونگی تولید و استفاده از آنها جهت تهیه لایه‌های مختلف بسته‌بندی و ظروف بسته‌بندی، انتقال ترکیبات مواد غذایی به درون بسته بندی و جذب ترکیبات بسته‌بندی به درون ماده غذایی، تهیه بسته‌های خوراکی و نحوه تولید و استفاده از آنها، خصوصیات فیزیکوشیمیایی آنها، چگونگی اثر محافظتی آنها بر مواد غذایی

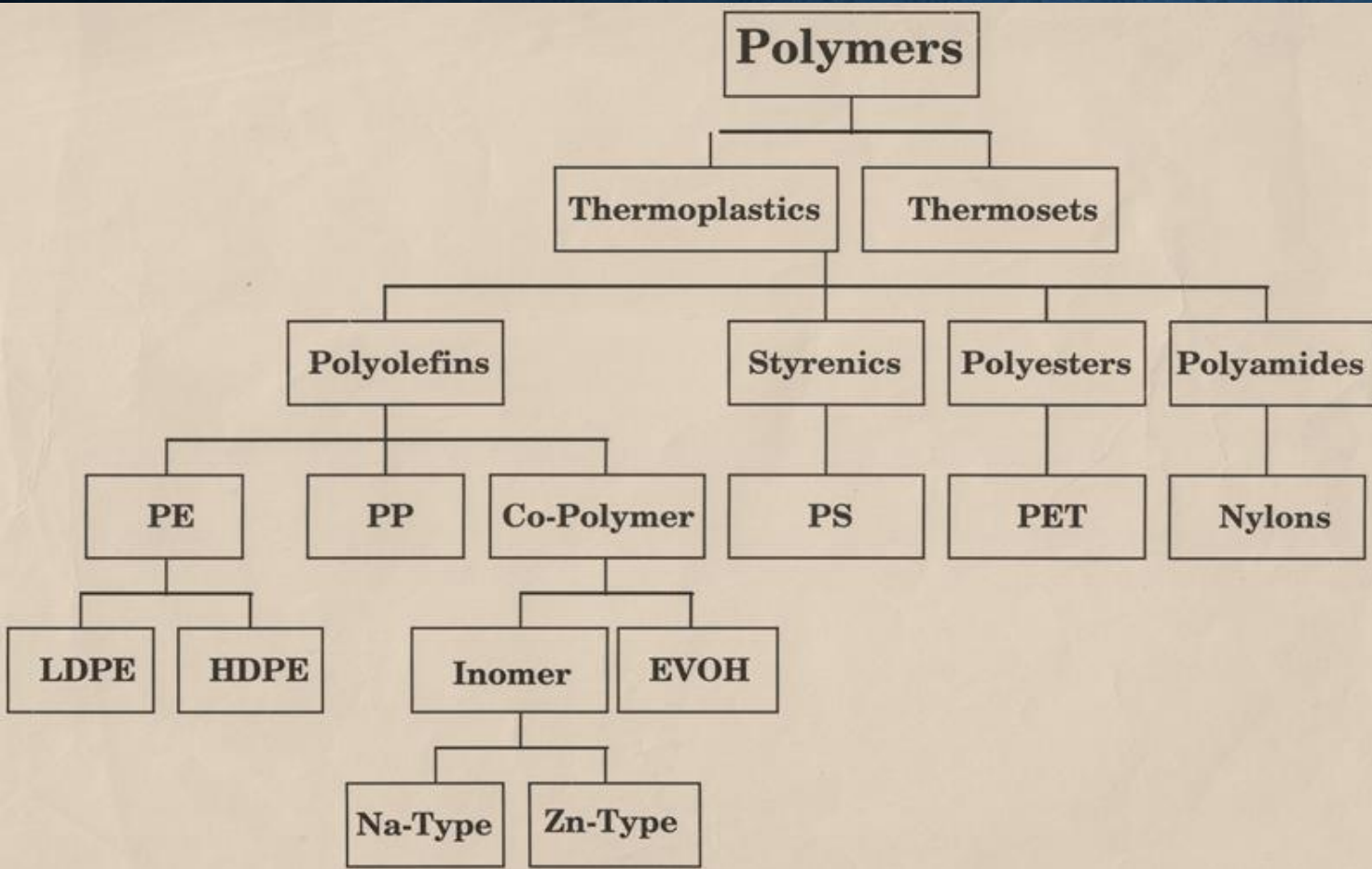
نحوه ارزیابی:

مقاله مروری: ۵ نمره.
میان ترم ۵ نمره
پایان ترم: ۱۰ نمره.



- همه ساله ۲۱ تیر ماه روز بدون پلاستیک.
- به صورت نمادین کمک در کاهش مصرف محصولات پلاستیکی (سنتزی) در کشور.
- ساماندهی فعالیت‌ها توسط سمن‌ها و گروه‌های زیست محیطی برای آگاهی مردم به آسیب‌های استفاده از پلاستیک.
- چهار درصد از ذخایر نفتی صرف تولید محصولات پلاستیکی.
- ظروف پلاستیکی، بطری، کیسه و...
- مصرف و تولید کیسه دارای بیشترین سهم مصرف.
- تولید سالانه ۵۰۰ میلیارد کیسه پلاستیکی در جهان و رها شدن ۳۰۰ میلیون تن از آن.
- در ایران تولید حدود ۵-۳ میلیون تن پلاستیک در سال.
- لزوم توجه به آسیب‌ها و صدمات وارده توسط پلاستیک‌ها به طبیعت، حیوانات و انسان‌ها.
- خطر واکنش‌های متقابل مواد غذایی با پلیمرهای سنتزی و ورود آنها به بدن همراه با غذا.
- احتمال جذب مواد غذایی به درون پلیمرها، کاهش کیفیت مواد غذایی.

- انواع مواد مورد استفاده جهت بسته بندی مواد غذایی:
- کاغذ، شیشه، فلزات (فولاد، آلومینیوم)
- چرخش صنعت بسته بندی مواد غذایی به مواد پلیمری سنتزی.





• مزایای استفاده از پلیمر های سنتزی:

- ۱-قابلیت شکل دهی
- ۲-سبک وزن بودن
- ۳-قابلیت ترکیب با هم
- ۴-فوم پذیری
- ۵-در بندی سریع و راحت
- ۶-مقاوم به شکستن

• معایب استفاده از پلیمر های سنتزی:

- ۱-نفوذ نور (امواج ماوراء بنفش)
- ۲-نفوذ پذیری به گازها، بو، رطوبت و ...
- ۳-مهاجرت
- ۴-قابلیت جذب مواد (عطر و بو)

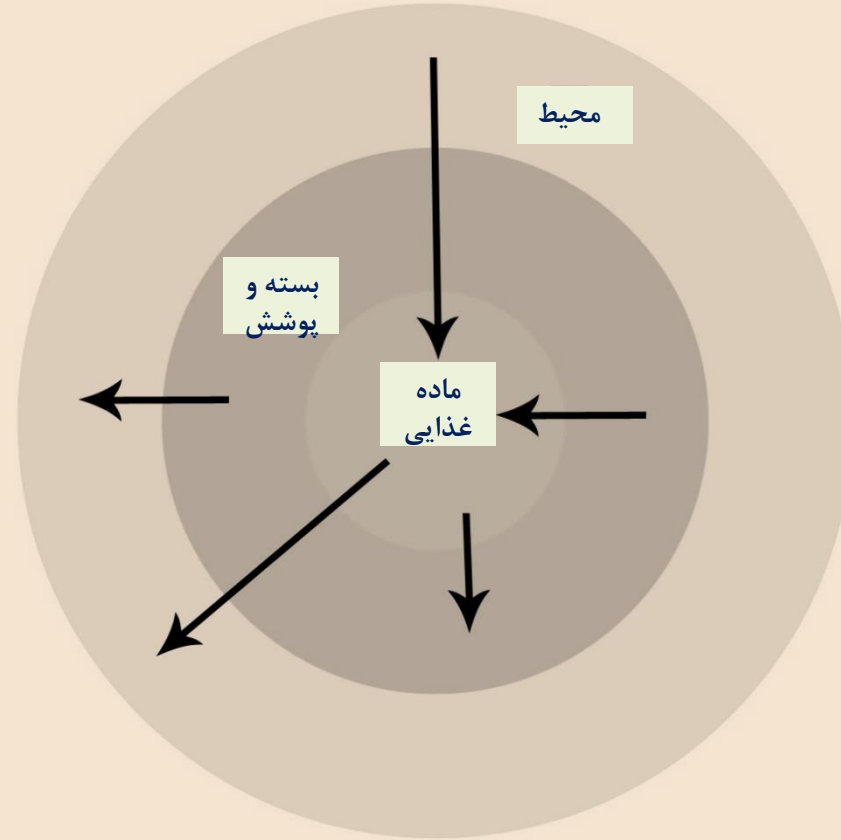
تعریف همه این موارد تحت عنوان واکنش های متقابل بسته و پوشش با ماده غذایی.



پلیمرهای سنتزی که برای بسته بندی مواد غذایی کاربرد دارند

جنس بسته	ماده غذایی
Laminated polyethylene-fibreboard-printed polyethylene	Milk carton
Laminated aluminum polyethylene	Chip bag, soup pack
Polystyrene	Yogurt tub, cheese tray, biscuit inner tray
Printed polyethylene	Biscuit, ice cream, bread and chocolate bar wrappers, chip bag, milk shake cup, milk thick shake straw, soy milk tetra pack, pasta, noodles, shredded cheese, outer cheese, carrot slice, coffee, lecithin, green beans, and brown rice packs
Printed fibreboard	Ice cream, biscuit outer, rolled oats, cereal outer, cocoa outer, tea, apricot pie, and jelly outer packs
Polyethylene	Cheese wrapper, cereal contents pack
Polyethylene terephthalate	Ice cream lid, juice container, soft drink bottle
High-density polyethylene	Ice cream tub, milk jug
Low-density polyethylene	Food-freeze and ice bags
Cellophane	Biscuit contents pack, cocoa, and jelly inner packs
Polyvinyl chloride	Lemon squeeze container
Polypropylene	Ketchup bottle

Source: data from Balafas et al. (1999), *Food Chem.*, 65, 279–287.



نمای رابطه ماده غذایی با بسته و پوشش
و محیط اطراف خود و برعکس



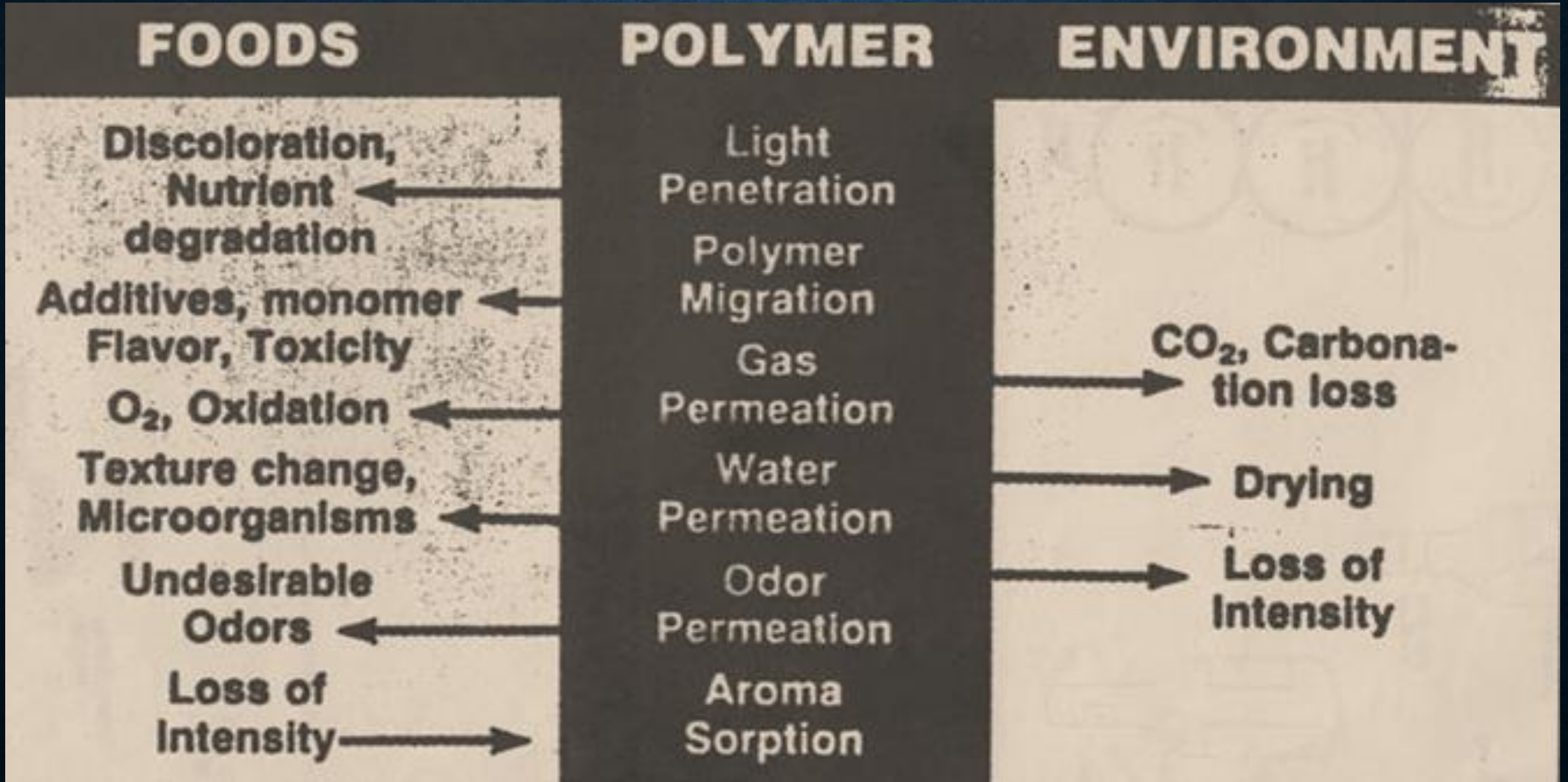
اگر کیفیت را تابعی از ترکیب (شیمیایی) ماده غذایی بدانیم آنگاه:

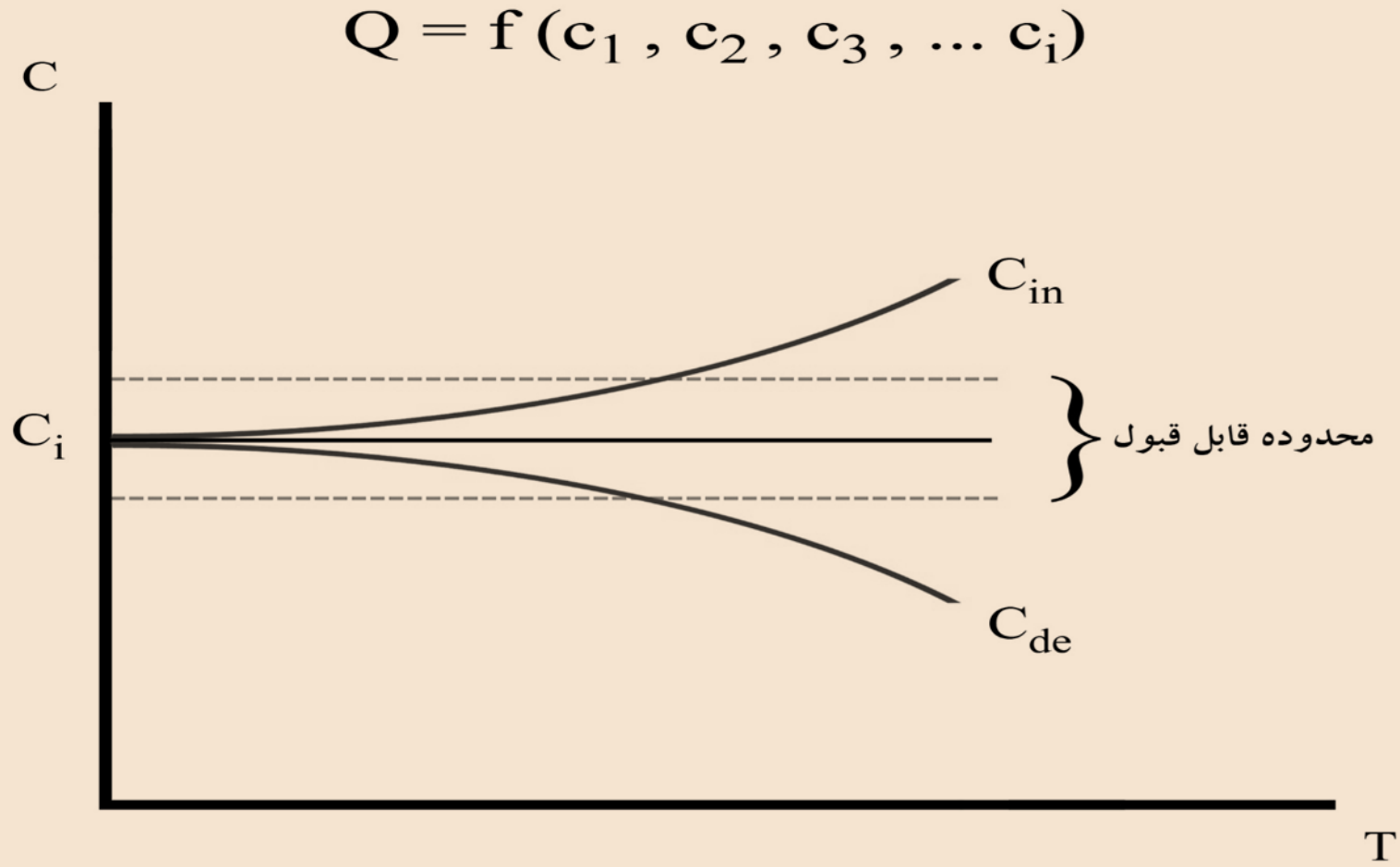
$$Q=f(C_1, C_2, C_3, \dots, C_i, \dots, C_n)$$

در این حالت C_i غلظت یک جزء خاص و n تعداد این اجزاء می باشند.

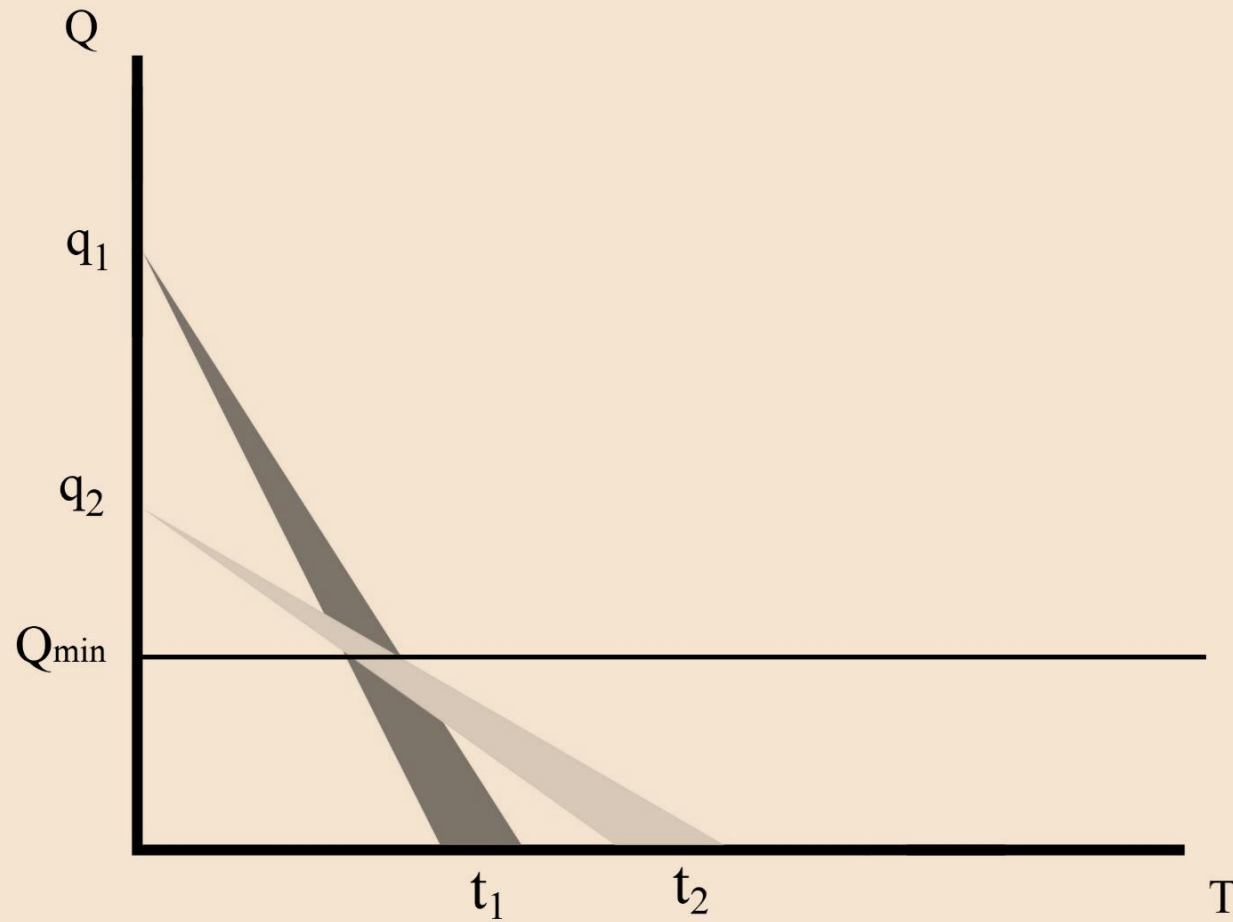
هر گونه تغییر در کیفیت (ΔQ) در یک فاصله زمانی (Δt)

تابعی خواهد بود از تغییر در غلظت (ΔC_i)

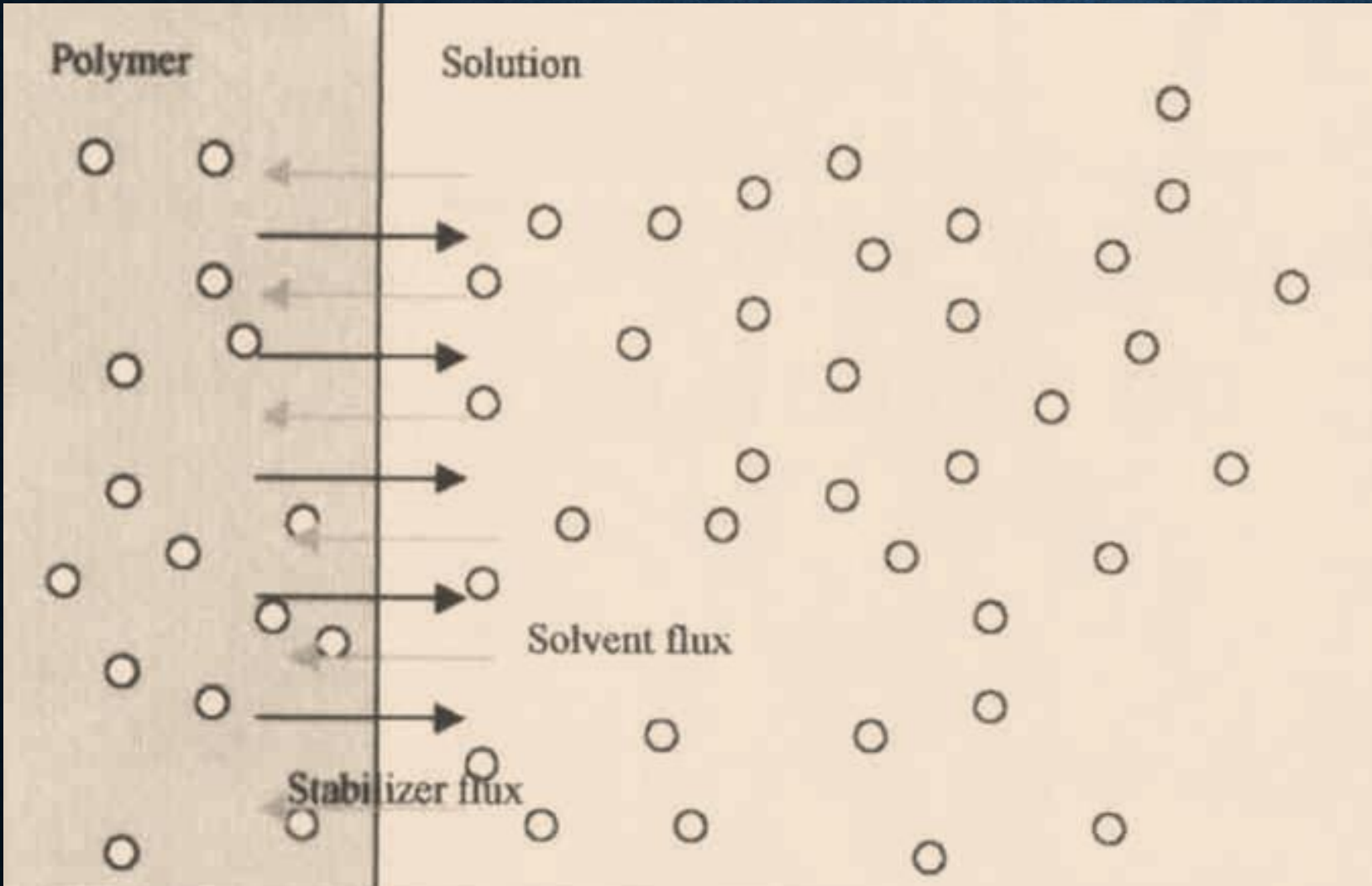




نمای تاثیر غلظت اجزا بر کیفیت فرآورده غذایی



نمای اثر فرآیند (به عنوان مثال بسته بندی) بر عمر نگهداری و کیفیت فرآورده غذایی



فضای تقابل (INTERFACE) بین پلیمر
و محلول (ماده غذایی) و بروز انواع نشر

تغییر غلظت ماده مهاجر میلی گرم/گرم

ضریب نشر ماده مهاجر سانتی متر مربع/ثانیه

مقدار ماده منتقل شده به هر واحد از سطح پلیمر

$$\text{Fick's first law: } N_A = -D_p \frac{\partial C_p}{\partial x} \quad (1)$$

سطح تقابل بین پلیمر و ماده غذایی سانتی متر

تغییر غلظت ماده مهاجر میلی گرم/گرم

ضریب نشر ماده مهاجر سانتی متر مربع/ثانیه

$$\text{Fick's second law: } \frac{\partial C_p}{\partial t} = -D_p \frac{\partial^2 C_p}{\partial x^2} \quad (2)$$

تغییر زمان (ثانیه)

قانون اول فیکز: تغییر در غلظت ماده مهاجر نسبت به سطح تقابل پلیمر و ماده غذایی

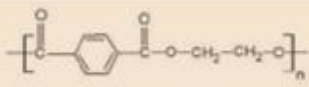
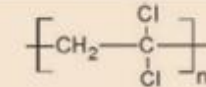
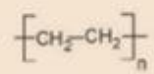
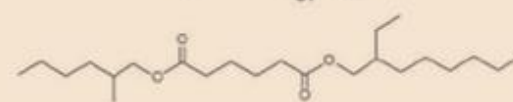
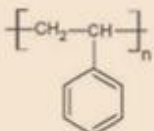
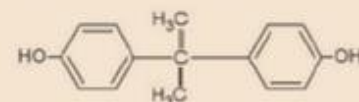
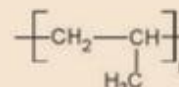

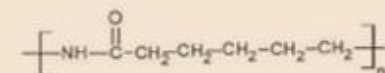
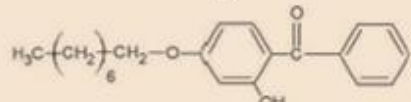
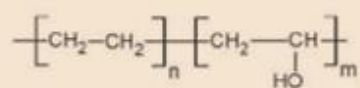
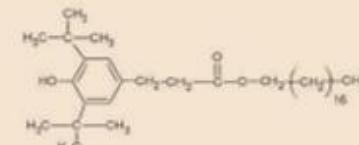
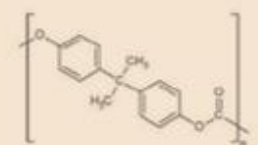
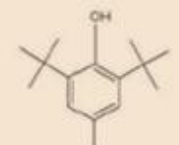
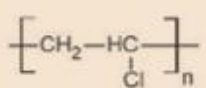

- در این حالت مهاجرت بصورت خطی.
- محاسبه ضریب نشر بر اساس آزمونهای تجربی کینتیکی.
- قانون دوم فیکز: تغییر در غلظت ماده مهاجر.
- تغییرات غلظت بصورت مشتق دوم.

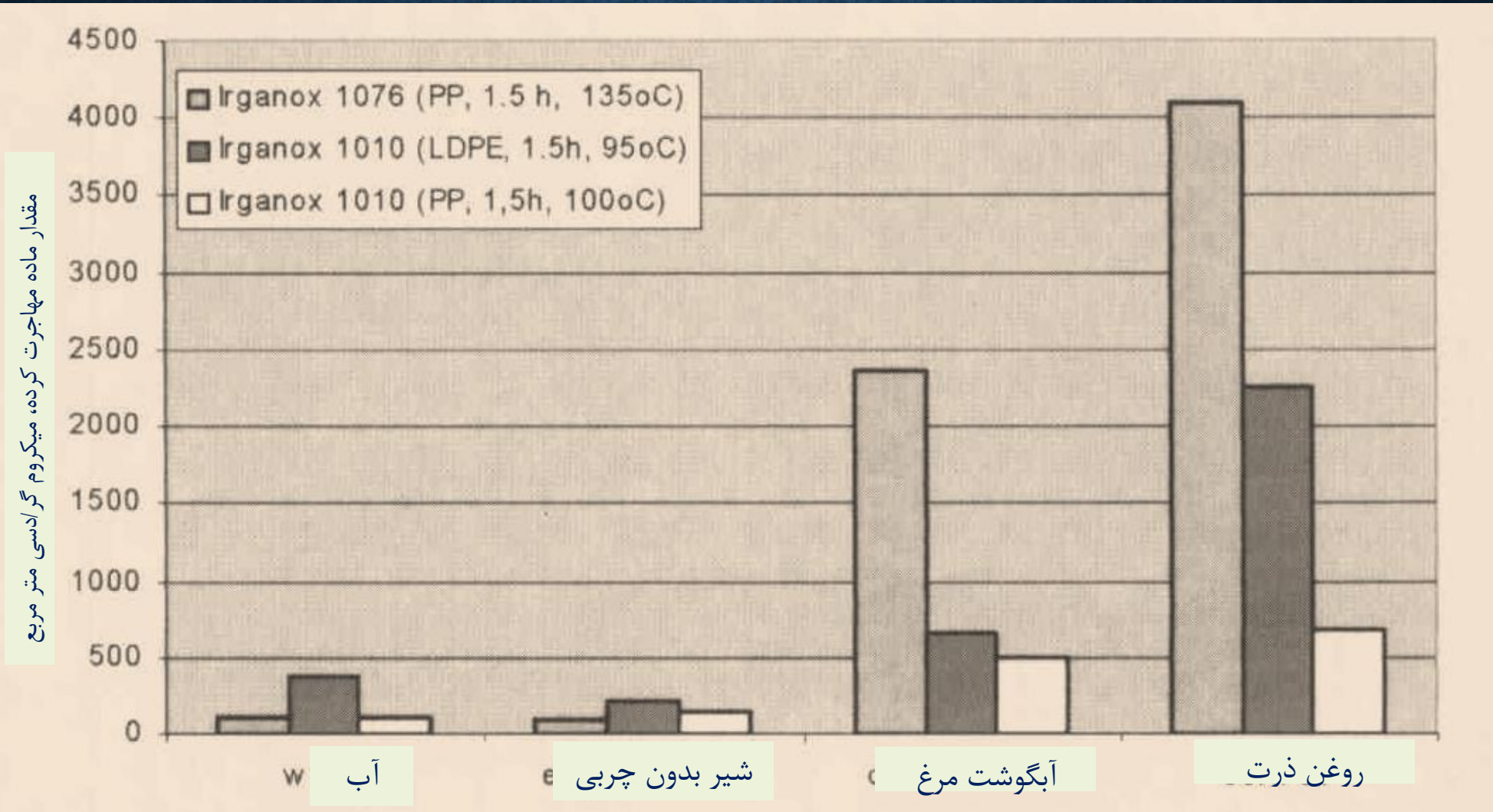


- فراورده درون هر بسته (ماده غذایی)، محیطی حساس با ترکیبی شیمیایی پیچیده.
- لزوم حفاظت از فراورده در مقابل آلودگیها، اکسیژن، نور و ... با استفاده از پوشش مناسب، پوشش حفاظتی.
- بسته بویژه بسته های پلاستیکی منبعی برای انتقال بخشی از ترکیب خود (ماده تشکیل دهنده یا مواد افزوده شده به آن).
 - بسته های پلیمری سنتزی دارای لایه های متعدد هر یک دارای ویژگی خاص خود، هر یک دارای ترکیب شیمیایی منحصر به فرد.
 - ترکیباتی بشدت بی ثبات، حاوی انواع افزودنی با وزن مولکولی کم، حلالیت بالا بویژه در چربی.
- در نظر گرفتن انتقال جرم از بسته به ماده غذایی یا از ماده غذایی به بسته نوعی انتشار مولکولی، نوعی فرایند نشر.
 - در حالت اول: انتقال جرم از بسته به محتوای خود----> مهاجرت (migration).
 - در حالت دوم: انتقال یک یا چند جز از ماده غذایی به بسته ----> کنده شدن (scalping).
 - گاهی مشاهده مورد سوم مانند عبور از بسته از محیط پیرامونی به ماده غذایی یا عبور از بسته به محیط پیرامونی (نشر، diffusion).

پدیده مهاجرت مواد پلیمری
به درون ماده غذایی

ساختار شیمیایی تعدادی از انواع پلیمرهای قابل مصرف جهت بسته بندی مواد غذایی

Polymer/chemical substances	Structure	Polymer/chemical substance	Structure
PET		PVDC	
PE		DEHA	
PS		BPA	
PP		Caprolactam	
Nylon 6		Chimassorb 81	
EVOH		Irganox 1076	
PC		BHT	
PVC		ESBO	

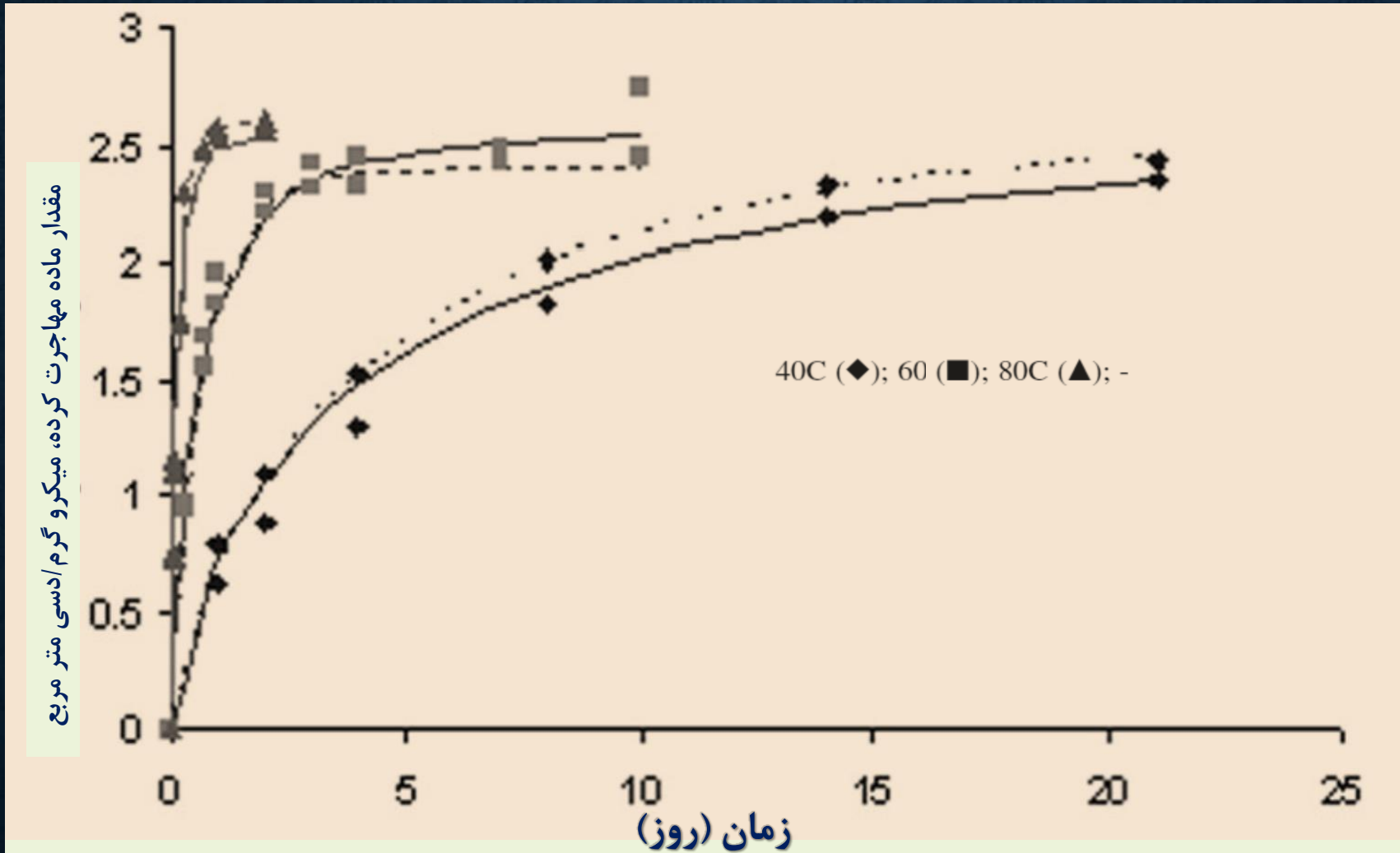


مقدار ماده مهاجرت کرده، میکرومتر گرادسی متر مربع

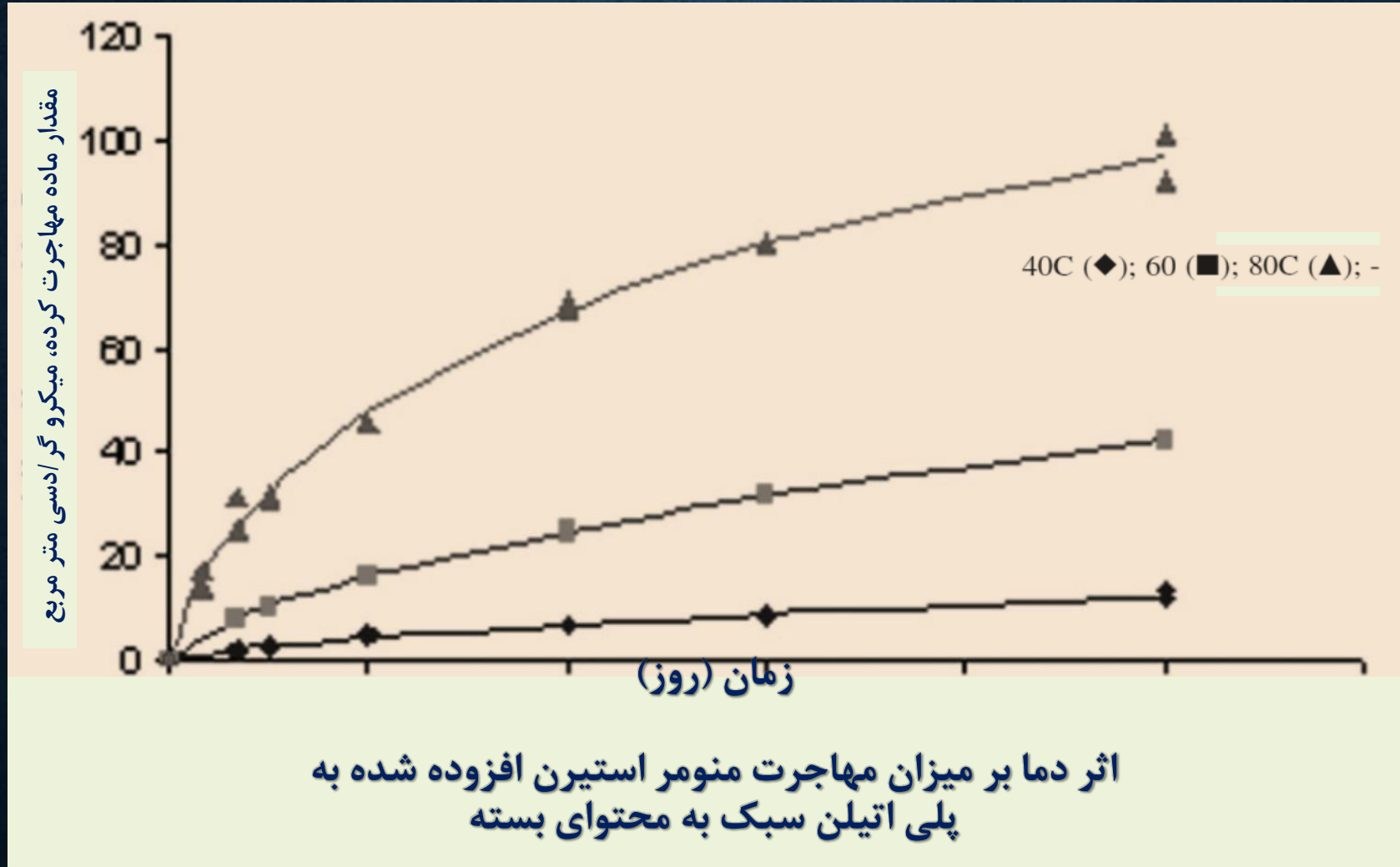
مهاجرت دو آنتی اکسیدان بکار رفته در پلی اتیلن سبک و پلی پروپیلن به درون مواد غذایی مختلف (تاثیر دما و نوع ماده غذایی)

منو و الیگومرهای مهاجر از مواد پلیمری به ماده غذایی و روش تعیین مقدار آنها

Packaging material	Food	Monomer/oligomer	Methods of determination	Ref
PS	Instant foods	Styrene dimmers/trimmers	GC + GC mass spectrometry	128
PS cups	Yoghurt	Styrene	Purge & trap GS + MS	103
PS	Water, milk, cold & hot beverages, olive oil	Styrene		129
Polyester cookware	Olive oil	Benzene	Head space analysis	130
PVC films	Cheese	DEHA		131
LDPE	Food simulating	Irganox 1010 (I-1010)		99
HDPE	Liquids (FSL)	Irganox 1076 (I-1076)		
PP				
Microwave packaging		cPET		109
PVC film	Cheese sausages	Diocyladipate		94
PVC films	Cheese	DEHA		132
Coating material (poly(vinyl alcohol) based liquid plast emulsion		Monomers of HA-LA plast		133
Polymeric materials	Dairy products	Styrene		20
PVC film	Cheese	DEHA		10
PP cups	Dairy products			134
R-PP				
Polystyrene	Dairy products	Styrene/ethylbenzene	Dynamic purge & trap GS	18
PP cups	Cheese sauce	2-decanone		135
PS (+ recycled material)	Dairy products	Monostyrene		136
PS + ABS + waxed paperboard	Dairy products	Mineral hydrocarbons	GS	137
Wax coatings	Cheese sausages	Mineral hydrocarbons	GS	138
Polymer	Milk	Diocylphthalate	Chromatography	139
PS	Milk	Monostyrene		101
PP	yoghurt	monomers		140
PE	Cream fruit juices			
PS	Food oil	Styrene		141
PS	Cheese desserts meat products	Styrene	GS + headspace injection + MS	142
PVC	Cheese	DEHA		91
LDPE	Milk	Naphthalene		143
ABS	Dairy products	Mineral hydrocarbons		144
PC	FSL	Bisphenol-A (BPA)	HPLC	96
PVC films	Bread, olive oil, cheese, meat	DEHA		98
PVC	Microwave fatty foods			145



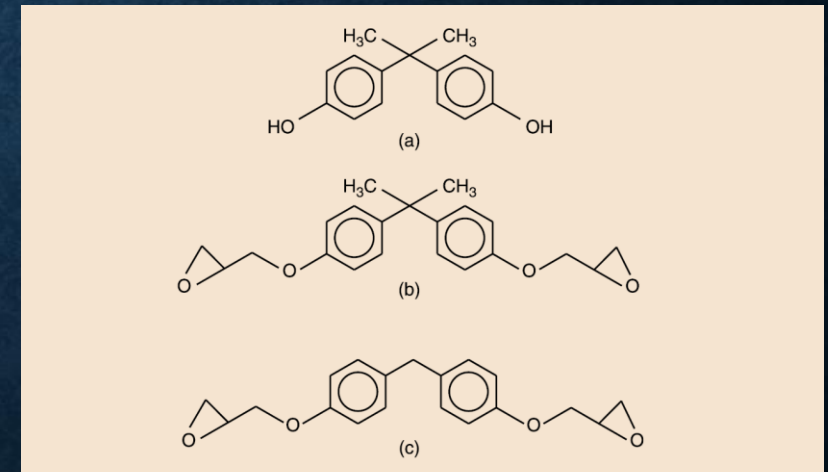
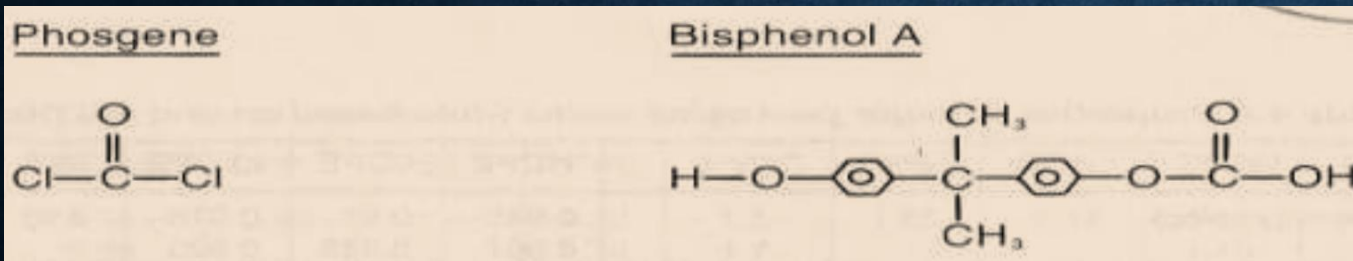
اثر دما بر میزان مهاجرت آنتی اکسیدان کیموزورب ۸۱ افزوده شده به پلی اتیلن سبک به محتوای بسته





- با توجه به خطرات احتمالی، لزوم در نظر گرفتن حدود برای هر گونه انتقال جرم در بسته ها.
- **QM** (Quantity in Material): «مقدار کل مواد موجود در یک ماده بسته بندی (پوشش)».
- **SML** یا (Specific Migration Limit): بیشینه **غلظت مجاز** مواد مهاجر از بسته (پوشش) به درون ماده غذایی.
- تعیین آن بر اساس سمی بودن هر یک از اجزا قابل مهاجرت درون پلیمر.
- تهیه فهرستی از انواع منومرها و مواد افزودنی و محدودیت استفاده از آنها (تعیین **SML**)
- **OML** (Overall Migration Limit): کل مواد موجود در بسته قابل مهاجرت به درون ماده غذایی صرف نظر از سمی بودن یا نبودن.
- در اروپا در نظر گرفتن **OML** در حد ۶۰ میلی گرم به ازای هر کیلوگرم ماده غذایی.
- حتی در صورت کمتر بودن **OML** از حد فوق به معنای بی خطر بودن بسته نیست زیرا:
- آزمون وزن سنجی ماهیت ماده مهاجر و واکنشهای آن را نشان نمی دهد.

- در نظر گرفتن حدود ویژه برای سه دسته از مواد پلیمری سنتزی:
- وجود منومر وینیل کلراید در PVC.
- وجود نیتروزوآمینها در پستانک کودکان.
- وجود بیسفنل A و F در پلیمرهای ترموست (لاک قوطی) یا ترمو پلاست (بطریهای پلی اتیلن ترفتالات و بطریهای پلی کربنات ویژه شیر دادن به کودکان).
- لاک یا اپوکسی رزین حاصل واکنش بیسفنل و اپی کلروهیدرین.
- پلی کربنات حاصل واکنش بیسفنل با فسژن



ساختار بیسفنل A، ساختار بیسفنل اتری A و بیسفنل F



مُنومرهای مورد استفاده جهت تهیه پلی اتیلن ترفتالات و کوپلیمرهای آن جهت تولید بسته های مواد غذایی

Monomer	SML ^a (mg/kg)
1,4-Bis(hydroxymethyl) cyclohexane	No SML
Diethyleneglycol	30 (alone or with ethyleneglycol or stearic acid esters of ethylene glycol)
Ethyleneglycol	30 (alone or with diethyleneglycol or stearic acid esters of ethylene glycol)
Isophthalic acid	5
Isophthalic acid dimethyl ester	0.05
Terephthalic acid	7.5
Terephthalic acid dimethyl ester	No SML



ویژگیهای شیمیایی و فیزیکی تعدادی از مواد شیمیایی مهاجر از بسته به ماده غذایی یا برعکس

Migrant	CAS no.	SML (mg/kg)	Formula	Molecular weight	Density (g/cm ³)	Bp/Fp (°C)	Mp (°C)	Solubility	Water solubility (mg/L)	Application
Styrene (ethenylbenzene)	100 to 42 to 5	NA	C ₈ H ₈	104	0.90	145 to 146/32	-31	Slightly soluble in water, soluble in ether, alcohol, acetone, and carbon di-sulfide	310	Monomer for HIPS and GPPS
Lauro lactam (aza-2 cyclotridecanone)	947 to 04 to 6	5	C ₁₂ H ₂₃ NO	197	NA	-	149 to 153	Water	290	Monomer
Limonene (1 methyl-4-(1 methylethenyl) cyclohexene)	138 to 86 to 3	NA	C ₁₀ H ₁₆	136	0.84	178/46	-95	Insoluble in water; soluble in carbon tetrachloride; miscible in ethanol and diethyl ether	7.6	
1-Octene	111 to 66 to 0	15	C ₈ H ₁₆	112	0.71	121	-101	Insoluble in water; slightly soluble in carbon tetrachloride; soluble in diethyl ether, acetone, benzene; very soluble in organic solvents; miscible in ethanol	4.1	Monomer
Bisphenol A (2,2'-bis(4-hydroxyphenyl) propane)	80 to 05 to 7	0.6	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228	NA	250	153	slightly soluble in water; soluble in acetic acid; very soluble in ethanol, diethyl ether; benzene, alkali	120	Monomer
BHT (2,6-di-tertbutyl-p-cresol)	128 to 37 to 0		C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.89	265	71	Insoluble in water, alkali; soluble in ethanol, acetone, benzene, petroleum ether	0.6	Antioxidant
Di-isopropyl naphthalene bis (1-methylhexyl) naphthalene (DIPN)	38640 to 62 to 9	NA	C ₁₆ H ₂₂	212	NA	NA	NA	insoluble in water	0.11	-
Triacetin (glycerol triacetate (GTA))	102 to 76 to 1	NA	C ₉ H ₁₄ O ₆	218	1.16	259/138	-78	soluble in water, ligroin; very soluble in acetone; miscible in ethanol, diethyl ether, benzene, chloroform;	58000	Antifungal agent
ATBC	77 to 90 to 7	NA	C ₂₀ H ₃₄ O ₈	402	1.05	170	>330	Soluble in ethanol, acetone, DMSO and Toluene	20	Plasticizer
Iganox 1076	2082 to 79 to 3	6	C ₃₅ H ₆₂ O ₃	531	NA	273	50 to 55	g/100g solution: Benzene: 57 Acetone: 19 Methanol: 0.6C: 57 Toluene: 50 Ethanol: 1.5 Cyclohexane: 40 Ethyl acetate: 38 n-Hexane: 32	<0.03	Antioxidant and thermal stabilizer blend
DPBD	538 to 81 to 8	NA	C ₁₆ H ₁₄	206	-	350	153	Very soluble in Benzene, ethanol, and ether	0.5 to 1.2	Fluorescent additive
Chimassorb 81	1843 to 05 to 6	6	C ₂₁ H ₂₆ O ₃	326	-	>400/>200	48 to 49	g/100mL solution: Acetone: 43 Benzene: 72 Chloroform: 61 Ethanol: 3.5 Ethyl acetate: 44 n-Hexane: 12 Methanol: 1.7 MEK: 65 Methylene chloride 67 Toluene: >50	<0.03	UV absorber /stabilizer
ε -Caprolactam	105 to 60 to 2	NA	C ₆ H ₁₁ NO	113	1.022	267/125	70 to 72	Soluble in ethanol, benzene, cyclohexane, chloroform, and dimethylsulfoxide	4560000	Monomer in PA

آنتی اکسیدان موجود در بسته پلی اتیلنی سبک خطی و مشتقات حاصل از آن پس از قرار گرفتن بسته در معرض اشعه گاما

Residues ($\mu\text{g/g}$)	Irradiation dose (kGy)							
	0	5	10	30	60	100	200	
Irgafos 168 ^b	857.69 \pm 59.79a	ND ^c b	NDb	NDb	NDb	NDb	NDb	NDb
Irganox 1076 ^d	606.94 \pm 32.31a	543.74 \pm 180.13a	394.72 \pm 14.61b	243.13 \pm 27.84c	126.43 \pm 10.73cd	59.30 \pm 9.34d	34.06 \pm 9.73d	
2,4-DTBP ^e	NDd	9.74 \pm 1.09c	13.16 \pm 3.09c	21.66 \pm 3.79b	26.66 \pm 4.25ab	29.25 \pm 1.99a	27.28 \pm 7.59ab	
1,3-DTBB ^f	NDf	2.01 \pm 0.16e	3.08 \pm 0.73e	5.99 \pm 0.21d	8.35 \pm 0.65c	9.64 \pm 1.45b	12.95 \pm 0.08a	
Toluene	278.36 \pm 61.17e	331.93 \pm 121.10de	491.79 \pm 146.89cd	634.05 \pm 18.01bc	699.01 \pm 60.81b	786.26 \pm 91.06b	1029.00 \pm 173.43a	

Different letters within the same row differ significantly ($P < 0.05$).

^aEach value is the mean \pm standard deviation of triplicate analysis.

^bIrgafos 168: tris-(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite.

^cND: not detected.

^dIrganox 1076: octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate.

^e2,4-DTBP: 2,4-di-tert-butylphenol.

^f1,3-DTBB: 1,3-di-tert-butylbenzene.

میزان مهاجرت آنتی اکسیدان موجود در بسته پلی اتیلنی سبک خطی به درون مواد مختلف پس از قرار گرفتن بسته در معرض اشعه گاما

Migration level (ng/cm ²)	Irradiation dose (kGy)							
	0	5	10	30	60	100	200	
<i>Distilled water</i>								
Irgafos 168 ^b	ND ^c	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Irganox 1076 ^d	142.34±23.45a	131.20±16.35a	70.95±8.44b	60.70±14.70bc	61.09±2.84bc	41.36±6.05c	39.42±4.06c	
<i>Acetic acid^e</i>								
Irgafos 168	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Irganox 1076	178.67±12.25a	150.53±32.31ab	134.71±12.70b	76.22±20.42c	66.52±5.48c	48.62±14.69c	42.91±15.08c	
<i>Ethanol^f</i>								
Irgafos 168	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Irganox 1076	197.63±28.37a	175.95±5.01a	134.67±14.54b	75.52±27.54c	55.73±10.89cd	28.24±8.37de	ND	

Different letters within the same row differ significantly ($P < 0.05$).

^aEach value is the mean±standard deviation of triplicate analysis.

^bIrgafos 168: tris-(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphate.

^cND: not detected.

^dIrganox 1076: octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate.

^e4 ml/100 ml distilled water.

^f20 ml/100 ml distilled water.



■ مهدی کدیور / استاد گروه صنایع غذایی، عضو قطب علمی سلامت مواد غذایی، دانشگاه صنعتی اصفهان

حکایت ما و مجنون

که بی هیچ استتار تیغه‌های تند آفتاب نیمروز تیر ماه را در آغوش گرفته‌اند و به آرامی به مقصدی که نمی‌دانم کجاست، روانند. در این میان اما از تاثیر نور بر بسته‌ها تقریباً مطمئن هستم.



«چهار سخنگوی وجدان ایران» دکتر اسلامی ندوشن را می‌خوانم. علاقه‌ای خاص به نثر روان و پر و پیمان او دارم. در دیباچه کتاب از مأموریت شعر در زبان فارسی و تفاوت آن با دیگر زبان‌ها سخن می‌راند که اگر در همه جا برای تلذذ است، در اینجا ما از مسیر شعر می‌آموزیم که و چه بوده‌ایم. این بیان به ویژه آنگاه که بر اشعار همان چهار سخنگوی وجدان ایرانی نگاهی می‌اندازم، بر دلم می‌نشیند و بر این سیاق یاد تقریر زیبای مولوی در بیان حکایت مجنون و ناقه (شتر ماده) از خاطرم می‌گذرد. مجنون که فرسنگ‌ها دور از لیلی زندگی می‌کند، هر روز ناقه‌اش را سوار شده، به دیدار معشوق می‌رود. در راه از فکر لیلی بی‌طاقتی غالب شده و لاجرم مهار شتر از دستش رها. ناقه از قضای اتفاق کراهی داشت، پس چون خود را رها شده از مهار می‌دید، روی برگردانده و به همان مکان اول به سوی فرزندش بازمی‌گشت. مجنون و ناقه هریک مطلوب خود را می‌طلبند که در دو نقطه مخالف قرار دارند. هر روز همین بازی بود. مجنون به منزل لیلی عازم می‌گشت، در راه از خود بی‌خود شده و ناقه سر برمی‌گرداند. سرانجام مجنون طاقتش تمام شد، از پشت شتر، خود را به زیر افکند... گاه چنان می‌شود و شده که مصداق این حکایت از برابر چشم دور نماند. من معلم به راهی می‌روم و دیگری به راهی؛ علم به راهی عازم است و تحصیل مال به راهی دیگر، و از این نوع... در این صورت چگونه می‌توان به مقصد رسید؟ نتیجه‌اش تن آس و لاش مجنون در یک نگاه و به خطر افتادن سلامت جامعه ما از منظری دیگر خواهد بود. ■

وارد کلاس که می‌شوم، شش نفر دانشجوی دکتری منتظر هستند. همه چیز مرتب است و قرار است برای آنها درباره ارتباط و واکنش بین پوشش‌های مورد استفاده جهت بسته‌بندی مواد غذایی با محتوی آنها و مهاجرت ترکیبات پوشش به ماده غذایی سخن بگویم و می‌گویم. این بار نوبت به بسته‌های PET رسیده که شناخته‌شده‌ترین پلیمر مورد استفاده برای بسته‌بندی آب‌های معدنی، انواع روغن‌های گیاهی، نوشابه‌ها و... است. در جلسه قبل شاخصی به نام SML که به اجمال «حداکثر غلظت مجاز یک پلیمر، منومر آن و یا حتی افزودنی‌های به آن در ماده غذایی» است را تعریف کرده‌ام. از مهاجرت آنتیموان تری‌اکساید نامی به میان می‌آید که کاتالیزوری است جهت تولید PET و شاخص برای آن ۰/۲ میلی‌گرم برای هر کیلوگرم ماده غذایی است. مهاجرت ترکیبات کربونیل‌دار مانند فرمالدئید، استالدئید و حتی استون هم گزارش شده است. جریبات تک‌به‌تک بیان می‌شود تا به اینجا می‌رسم که مطالعات اخیر نشان داده که بطری‌های حاوی آب معدنی (و البته سایر نوشیدنی‌ها) اگر در معرض تابش نور مستقیم آفتاب قرار گیرند، با توجه به همین مهاجرت‌ها ممکن است باعث بروز تغییرات نامناسب وراثتی شده و بر کروموزوم‌ها تاثیر سوء بگذارند. به خوبی آثار نگرانی را در چهره دانشجویانم می‌بینم.



در آستانه سالگرد درگذشت مادرم همراه با همسر و دو فرزندمان سفری را آغاز کرده‌ایم. در میانه راه و لحظه‌لحظه آن یاد و خاطره مادر را مرور می‌کنم. در دو سال آخر عمر، راه خویش را در رنج بیماری پیمود و بعد هم در صبحدمی دعوت حق را پذیرا شد. در این حال و هوا هستم که به ناگاه بارکشی بزرگ حامل ده‌ها هزار لیتر نوشابه در قالب چند هزار بطری پت (PET) در پس حلقه‌های اشک چشمانم می‌نشیند و همچون خاری در چشم ترم فرو می‌رود



• بسته بندی یک جزء لاینفک در فرایند تولید مواد غذایی.

- سهم بالای پلاستیکها در صنعت غذا.
- توانایی غیر قابل انکار پلاستیکها در حفاظت از محتوای خود در مقابل تغییرات مخرب.
- مقاومت نسبی و قابل توجه در برابر نفوذ اکسیژن، نور و میکروارگانیزمها.
- کاهش محسوس از دست رفتن رطوبت، عطر و طعم و ...
- استفاده از مواد مختلف و انواع افزودنیها با ویژگیهای عملکردی متناسب با اصل حفاظت از محتوای بسته.
- در کنار آن نگرانی در باره انتقال ترکیبات مورد استفاده در تهیه بسته به ماده غذایی.
- وجود و ضرورت استفاده از ترکیبات با وزن مولکولی پایین در پلاستیکها:
- منومرها و الیگومرها، افزودنیها مانند، نرم کننده، تثبیت کننده، آنتی اکسیدان، صیقلی کننده.
- عدم برقراری پیوند شیمیایی بین منو و الیگومرها و مواد افزودنی با مولکول پلیمر و بنابراین:
- امکان حرکت آزاد این دسته از مواد از بسته به فرآورده.
- وابستگی سالم بودن مواد مورد در یک پوشش به:
- عدم وجود مواد سمی و خطرناک در بین آنها.
- عدم امکان مهاجرت در صورت وجود.



- تعریف عوامل ایجاد مهاجرت، تعیین حدود قانونی و قابل تحمل، روشهای اندازه گیری و راه های کنترل بر اساس:
- چهارچوب های کلی، موارد ویژه و بالاخره موارد خاص.
- نظر به استفاده از طیف گسترده مواد پلاستیکی، لزوم بررسی تک تک آنها.

• پلی اتیلن تری فتالات:

- کوپلیمری از اتیلن گلیکول با تری فتالیک اسید یا دی متیل تری فتالات.
- استفاده جهت بسته بندی نوشابه ها و انواع آب، ظروف سینی مانند و ...
- این ماده به تنهایی (itself) از نظر بیولوژیکی خنثی (inert) و بی خطر در صورت تماس با پوست.
- عدم وجود شواهد دال بر ایجاد عوارض جانبی بویژه استروژنیک (هورمونی) در انسان.
- بی ضرر بودن در صورت استنشاق نیز در بررسی های حیوانی.
- در هر حال لزوم در نظر گرفتن SML برای منومرها و افزودنیهای بکار رفته در تولید آن.
- عامل مهم نگرانی در این پلیمر، وجود آنتیموان تری اُکساید با SML برابر با ۰/۰۲ میلی گرم به ازای هر کیلوگرم ماده غذایی.
- استفاده از آن به عنوان کاتالیزور.
- شواهد موجود، انتقال ۵ میلی گرم از آن به ازای هر کیلوگرم ماده غذایی.
- عدم وجود سمیت قابل تشخیص حتی تا سطح ۲۰ گرم به کیلوگرم.



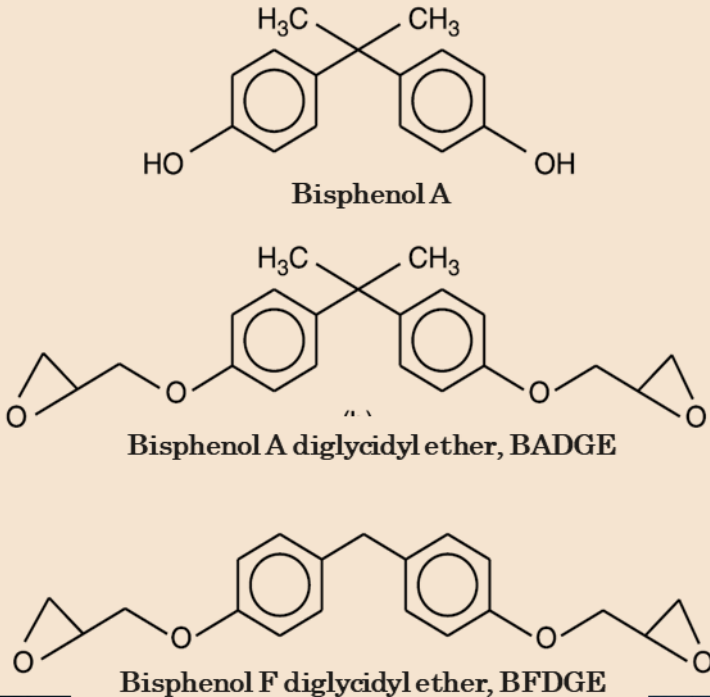
- گزارش مهاجرت دی ۲-اتیل هگزیل فتالات و ترکیبات کربونیل دار مانند فرمالدئید، استالدئید و استون از بطری پت به آب بسته بندی شده در آن.
- گزارش تشخیص مواد سرطان زا در بطری پت مورد استفاده جهت بسته بندی آب معدنی.
- ایجاد اثر مخرب سیتوژنتیکی و بر کروموزوم توسط نمونه های آب بسته بندی شده در بطری پت.
- **بویژه بطریهای در معرض تابش مستقیم نور آفتاب**، نشان دهنده اهمیت نحوه انبار نمودن این نوع بسته ها.
- ظرف پت ویژه مواد غذایی (food grade pet)، حاوی مولکولهای دارای وزن مولکولی بالا.
- امکان حضور الیگومرها و تریمرهای حلقوی قابل نشت به محتوای بسته از جمله پت های متالیزه شده.
- وجود گزارش مهاجرت الیگومرهای حلقوی از فیلمهای پت متالیزه حاوی سیب زمینی سرخ شده، پف فیل، پیتزا، وافل و تکه های ماهی سرخ شده.

• نایلون یا پلی آمید:

- پلی آمید، مشهور به نایلون، دارای کاربرد وسیع جهت بسته بندی مواد غذایی.
- تهیه به روش کندانس نمودن هگزا متیلن دی آمین و آدیپیک اسید (نایلون ۶ و ۶) یا سباسیک اسید (نایلون ۶ و ۱۰).
- روش دیگر پلیمریزه کردن ω-لورالاکتام (نایلون ۱۲) یا ε-کاپرولاکتام (نایلون ۶).
- گزارش رها شدن ترکیبات فرار از این دسته مواد به هنگام حرارت دادن بسته حاوی مواد غذایی در مایکروویو.
- ترکیباتی مانند منومر های حلقوی نایلون ۶ و ۶، منومرهای نایلون ۶ و الیگومرهای حلقوی تا ۷ مورد منومر. (اُگتامر).
- استخراج فرم غیر فرار همین مواد از محتوای بسته.
- کاهش وزن بسته های boil in bag تا ۱/۵ درصد وزن آن و مهاجرت کاپرولاکتام و الیگومر حلقوی به درون فاز آبی محتوای بسته.

• منومرها، الیگومرها و سایر ترکیبات آغازین در ساخت یک پلیمر:

• بیسفنل:



• پوشاندن سطح داخلی قوطی های نوشابه یا مواد غذایی با مواد پلیمری

• جهت جلوگیری از انجام واکنشهای نامطلوب بین فلز قوطی و محتوای بسته.

• مقاومت بسیار بالای پلیمر بکار رفته بدلیل استفاده از رزینهای دارای اتصال عرضی (ترموست).

• استفاده از انواعی مانند اپوکسی فنولیک، وینیل ارگانوسلها (نوولاک) و پلی استرهای فنولیک.

• استفاده غالب از دو مورد اول در تهیه لاک قوطیها.

• بیسفنل A (BPA)، ماده آغازین در تهیه انواع رزین های اپوکسی.

• پس از ایجاد اتصال عرضی در آنها قابل استفاده برای پوشاندن سطح داخلی قوطی.

• کاربرد دیگر آن در تهیه **پلی کربنات**.

• استفاده از آن به عنوان آنتی اکسیدان در ساخت پلیمرهایی مانند پلی وینیل کلراید (PVC).

• بیسفنل F (BPF)، خود ترکیبی از سه ایزومر ۲،۲ و ۴،۴ دی هیدروکسی دی فنیل متان.

• تهیه رزین های اپوکسی از آن

• دارای اتصالهای عرضی بطور کامل، بندرت قابل استفاده در بسته های مواد غذایی.

• وجود باقیمانده آن در صورت استفاده به عنوان گیرنده فلزی هیدروژن کلراید در زمان تولید پوشش از نوع PVC.



درس گفتارهای فناوری پیشرفته بسته بندی

- امکان نشت همه انواع بیسفنل از بسته به درون ماده غذایی.
- وجود گزارش در زمینه انتقال و مهاجرت بیسفنل A به غذا.
- اثبات حضور آن در قوطیهای حاوی سبزیجات ، ماهی و گوشت و حتی از قوطی لاک دار به قهوه.
- فیلمهای قابل کشش تهیه شده از کو پلیمر PVC و PVDC (با نام تجاری ساران) از دیگر منابع مهم نشت بیسفنل.
- امکان نشت این منومر به غذا در صورت استفاده از درجه حرارت بالا برای فرایند ماده غذایی کنسرو شده در قوطی.
- گزارش مهاجرت بیسفنل از قوطی به ماده غذایی فرایند شده در دمای بیش از ۱۰۵ درجه سانتیگراد.
- گزارش آلودگی کنسرو ماهی به مشتقات بیسفنل مانند (BADGE) و (BFDGE).
- تعیین SML برابر با ۳ میلی گرم برای بیسفنل و ۱ میلی گرم برای مشتقات آن.
- بر اساس مطالعات انجام شده برخی مواد شیمیایی و از جمله بیسفنل:
 - با تداخل در فعالیت هورمونهای استروئیدی، باعث اختلال در تولید مثل.
 - توانایی بیسفنل در تحریک رشد سلولی و بیان ژنهای پاسخ استروژن در محیط غیر زنده.
 - **در محیط زنده**، باعث افزایش آزاد شدن **پرولاکتین** و تحریک، رشد و تکثیر سلولها در اندام های تناسلی.
 - این **هورمون** در انسان اثر محرک و افزایش دهنده تولید شیر در پستان و زیادی ترشح آن **موجب ناباروری**.
 - شباهت بیسفنل از نظر ساختار، متابولیسم و عملکرد با دی اتیل استیل بسترول، یک تراژون انسانی و سرطان زا.
 - بنابراین در معرض بیسفنل قرار داشتن مداوم انسان بدلیل وجود ترکیبات این ماده در ظروف مورد استفاده جهت بسته بندی.

• ایزو سیاناتها:

- استفاده از آنها در تهیه انواع چسب مورد نیاز جهت به هم پیوستن لایه های پلیمری.
- امکان تولید آمینهای آروماتیک اولیه (PAA) از ایزو سیاناتهای حلقوی بکار رفته به عنوان چسب در بین لایه های پلیمری.
- انتقال و مهاجرت این نوع آمین ها به ماده غذایی.
- قرار گرفتن برخی از این آمینها مانند ۲ و ۴ دی آمینو تولوئن و ۴ و ۴ متیلن دی آنیلین به عنوان «احتمال سرطان زای بودن برای انسان»
- بر اساس مقررات اتحادیه اروپا غلظت نهایی این آمین ها در ماده غذایی با استفاده از روشهایی با قدرت تشخیص ۲۰ میکرو گرم در هر کیلو گرم، نباید قابل اندازه گیری باشد.
- ارائه گزارشاتی در زمینه مهاجرت این آمینها به آب، هر چند در حد کمتر از مقدار تعیین شده در اروپا.



• استایرن:

- منومر رایج جهت تهیه رزینهای پلی استایرن و کوپلیمرهای آن با اکریلونیتریل و ۱ و ۳ بوتادیان (HIPS)
- امکان مهاجرت منومر در صورت تماس ماده غذایی با پلیمرهای حاوی آن.
- احتمال سرطان زا بودن این منومر، تا به حال بدون SML.
- وابستگی میزان مهاجرت منومر به ماده غذایی به چربی موجود در غذا و درجه حرارت نگهداری ماده غذایی.
- میزان مهاجرت آن به آب بمراتب کمتر از مهاجرت آن به فراورده های حاوی چربی



- مقدار متوسط مهاجرت آن در جهان کمتر از OML.
- بر اساس آزمایشات انجام شده بر روی حیوانات، دادن ۰/۵ گرم منومر استیرن به ازای هر کیلو گرم وزن حیوان:
- ایجاد اختلال در عملکرد دوپامین، عامل شروع و کنترل حرکت در برخی نواحی مغز حیوان.
- اثر موقتی آن و امکان بازگشت به حالت عادی با قطع ورود استیرن به بدن.
- عامل مرگ موش های آزمایشگاهی در صورت ورود ۵۰۰ پی پی ام.
- در انسان باعث تحریک چشم، گلو و پوست در مقادیر بالا.
- تبدیل آن به استیرن اکساید در فعالیتهای متابولیکی بدن، شواهدی دال بر ایجاد موتاسیون.
- در فرم اپوکسی مشکوک به سرطان زایی.
- استیرن دارای بوی نافذ، عامل ایجاد بوی نامطبوع در فراورده هایی مانند ماست و پنیر.
- با کاهش اندازه بسته، افزایش بوی نامطبوع در آن (افزایش نسبت سطح به حجم).
- در موارد ایجاد تولید بو، تشخیص ۰/۱۸ تا ۰/۲ درصد منومر در ماده غذایی (حد مجاز ۰/۵ درصد).



• وینیل کلراید:

- منومر وینیل کلراید ماده مهم و اساسی در تهیه انواعی از پلیمرها (PVC).
- سرطان زا بودن قطعی منومر برای انسان، لزوم کنترل دقیق مقدار آن در فیلم یا بسته.
- حد مجاز آن ۱ میلی گرم به ازای هر کیلوگرم ماده مورد استفاده برای پوشش.
- عدم ورود آن به ماده غذایی (تحمل صفر).

• مواد افزودنی به پلیمرها:

• آنتی اکسیدانها، تثبیت کننده های نوری و حرارتی.

- امکان تخریب سریع پلیمر در معرض اشعه ماوراء بنفش و یا اکسیژن.
- امکان کاهش اکسید شدن با بکار گیری آنتی اکسیدانها و تثبیت کننده های نوری.
- مانند عملکرد آنها در مواد غذایی، تقسیم آنتی اکسیدانهای مورد استفاده در پلیمرها بر حسب عملکرد به دو دسته اولیه و ثانویه.
 - نوع اولیه یا گیرنده رادیکالها، دهنده هیدروژن یا شکننده زنجیره واکنش (اکسیداسیون).
 - نوع دوم انواع تجزیه کننده پراکسیدها.
- برای اثر گذاری بهتر، استفاده از هر دو نوع بصورت همزمان.



- mixtures of the isomers 3-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole and 2-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole (BHA)
- 2,6-di-*tert*-butyl-4-methyl-phenol (BHT)
- 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole (Tinuvin P)
- 2-(5-chloro-2*H*-benzotriazole-2-yl)-6-(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol (Tinuvin 326)
- bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate (Tinuvin 770 DF)
- 2-[2-hydroxy-3,5-bis(1-methyl-1-phenyl)phenyl]benzotriazole (Tinuvin 234)
- 2-hydroxy-4-*n*-octyloxybenzophenone (Chimasorb 81)
- octadecyl-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate (Irganox 1076)
- 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate (Irganox 1330)
- pentaerythryl-tetrakis-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate (Irganox 1010)
- tris-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphite (Irgafos 168)
- tetrakis(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-4,4'-biphenylene diphosphonite (Irgafos P-EPQ)

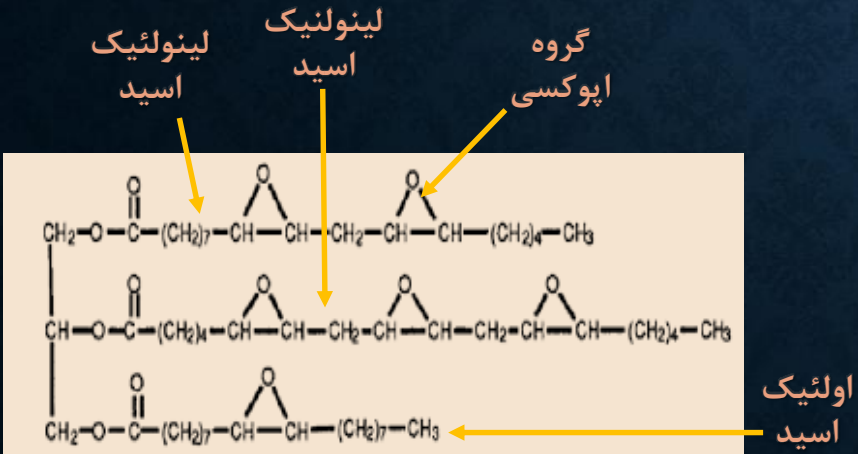
• آنتی اکسیدانهای رایج شامل:

• استفاده از برخی از این آنتی اکسیدانها در پلیمرهای در تماس با ماده غذایی و بدون دارا بودن SML.

• مانند Irganox 1010, Irgafos 168.

• Tinovin P, Tinovin 234 دارای SML ۳۰ میلی گرم و Irganox 1076 دارای SML ۶ میلی گرم به ازای هر کیلو گرم پلیمر.

- امکان مهاجرت آنتی اکسیدانهای هیدروفوب مانند Irganox 1010, Irgafos 168 به روغن.
- انتقال محسوس آنها بویژه از بسته های پلی اتیلن سبک دارای نواحی آمورف.
- عدم امکان مهاجرت آنها به روغن در صورت استفاده از بطریهای تهیه شده از پلی پروپیلن.
- مهاجرت سریعتر BHT در مقایسه با Irganox 1010 در بسته های تهیه شده از LDPE.
- استفاده از تثبیت کننده های نوری جهت افزایش دوام پلیمرها بویژه انواع پلی اولئوفینها.
- Tinovin 622 و Chimasorb 944 دو نمونه از تثبیت کننده های نوری مورد استفاده در پلیمرها.
- PVC ضعیف ترین پلیمر شناخته شده از نظر مقاومت به فرایند حرارتی.
- نیاز به افزودن تثبیت کننده حرارتی به در حین تولید و شکل دهی این پلیمر.
- اثر این افزودنی در دی هیدروکلره شدن (آزاد شدن هیدروکلریک اسید) و بد رنگی پلیمر.
- رایج بودن استفاده از افزودنیهای بر پایه سرب یا کادمیوم به عنوان تثبیت کننده حرارتی.
- در حال حاضر جایگزین نمودن آنها با مواد کمتر خطرناک.
- استفاده از روغن نباتی (سویا) اپوکسی شده (ESBO)
- به عنوان تثبیت کننده حرارتی در برخی پلیمرهای در تماس با مواد غذایی.
- به عنوان نرم کننده در لایه های PVC بین در و ظرف شیشه ای ویژه بسته بندی ماده غذایی (جار)





• نرم کننده ها:

• استفاده از نرم کننده برای بهبود انعطاف پذیری، قابلیت شکل دهی و ... پلیمر.

- Dibutyl sebacate and phthalates, dibutyl phthalate, diethyl phthalate, dicyclohexyl phthalate, butylbenzyl phthalate, diphenyl-2-ethylhexyl phosphate

• رایج ترین نرم کننده ها در کوپلیمر وینیلیدن کلراید، فیلم های سلولزی پوشیده شده با نیترو سلولز، استات سلولز.

• در مورد PVC استفاده فراوان از di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) و di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA).

• موارد دیگر کمتر سمی مانند بوتیل استئارات، استیل تری بوتیل سیترات و الکیل های سباسیت و ادیپیت.

• شواهدی دال بر ایجاد سرطان در موشهای نو و ماده در معرض مقادیر بالای DEHP و DEHA.

• عدم اتصال کووالانسی نرم کننده ها به پلیمر و بنابراین نشت آنها از بسته به مواد غذایی و نوشیدنیها.

• گزارشهایی مبنی بر مهاجرت DEHA از لایه های PVC به پنیر، گوشت پخته شده، کیک و ...

• مقدار DEHA یافت شده در برخی مواد غذایی:

• ۱ تا ۷۵ میلی گرم در هر کیلوگرم گوشت قرمز و مرغ خام بسته بندی شده در لایه های پی وی سی.

• ۹/۵ تا ۵۰ میلی گرم در هر کیلوگرم گوشت مرغ پخته.

• ۳۰ تا ۱۳۵ میلی گرم در هر کیلوگرم پنیر.

• کمتر از ۲ میلی گرم در هر کیلوگرم در میوه ها و سبزیها.

• ۱۱ تا ۲۱۵ میلی گرم در هر کیلوگرم در فراورده های قنادی و انواع ساندویچها.



- تأیید حضور مشتقات فتالات در بسته های تهیه شده از پلی اتیلن، پلی استیرن، پلی اتیلن تری فتالات.
- لزوم اجتناب از استفاده از لایه های PVC در تماس مستقیم با مواد غذایی و درج نام این پلیمر بر روی بسته.
- منع استفاده از آون های میکروویو جهت گرم کردن مواد غذایی بسته بندی شده در ظروف PVC.

• لوبریکانت ها و صیقل دهنده ها:

- استفاده از نرم کننده جهت تغییر ویژگیهای فیزیکی پلیمر.
- استفاده از لوبریکانت ها برای تغییر ویژگیهای مورد انتظار از پلیمر در حین فرایند.
- کاربرد فراوان آنها در صنعت پلیمر به منظور بهبود فرایند پذیری و حرکت سطحی آنها.
- تقسیم بندی لوبریکانت ها بر اساس ماهیت شیمیایی این مواد.
- تقسیم بندی دیگری بر اساس کاربرد بیرونی یا درونی آنها.

Lubricant	Examples of use
Saturated hydrocarbons	Paraffin waxes, microcrystalline wax, earth wax, polyethylene waxes, oxidized polyethylene waxes
Fatty acids	Stearic acid
Metallic soaps	Zinc and calcium stearate
Fatty acid esters	The butyl stearate, octyl stearate, fatty acid glyceryl esters
Fatty acid amides	Stearamide, erucamide, ethylene bisstearamide (EBS), ethylene bisoleamide (EBO)



درس گفتارهای فناوری پیشرفته بسته بندی

- به منظور کاهش اصطکاک استفاده از افزودنیهای لغزاننده (slip additives) بر روی سطح پلیمر.
- آمید های تهیه شده با اسیدهای چرب از جمله این نوع افزودنی، قابل استفاده در پلی اتیلن، پلی استیرن، پلی پروپیلن و پی وی سی.
- افزودن اولئوآمید، استئاروآمید، اروسوآمید، اولئوپالمیتامید به پلیمر.
- خروج تدریجی آنها از پلیمر و ظاهر شدن بر سطح آن (blooming).
- جلوگیری از به هم چسبیدن لایه های پلیمر و در کنار آن ایجاد بار ساکن.

• نتیجه گیری:

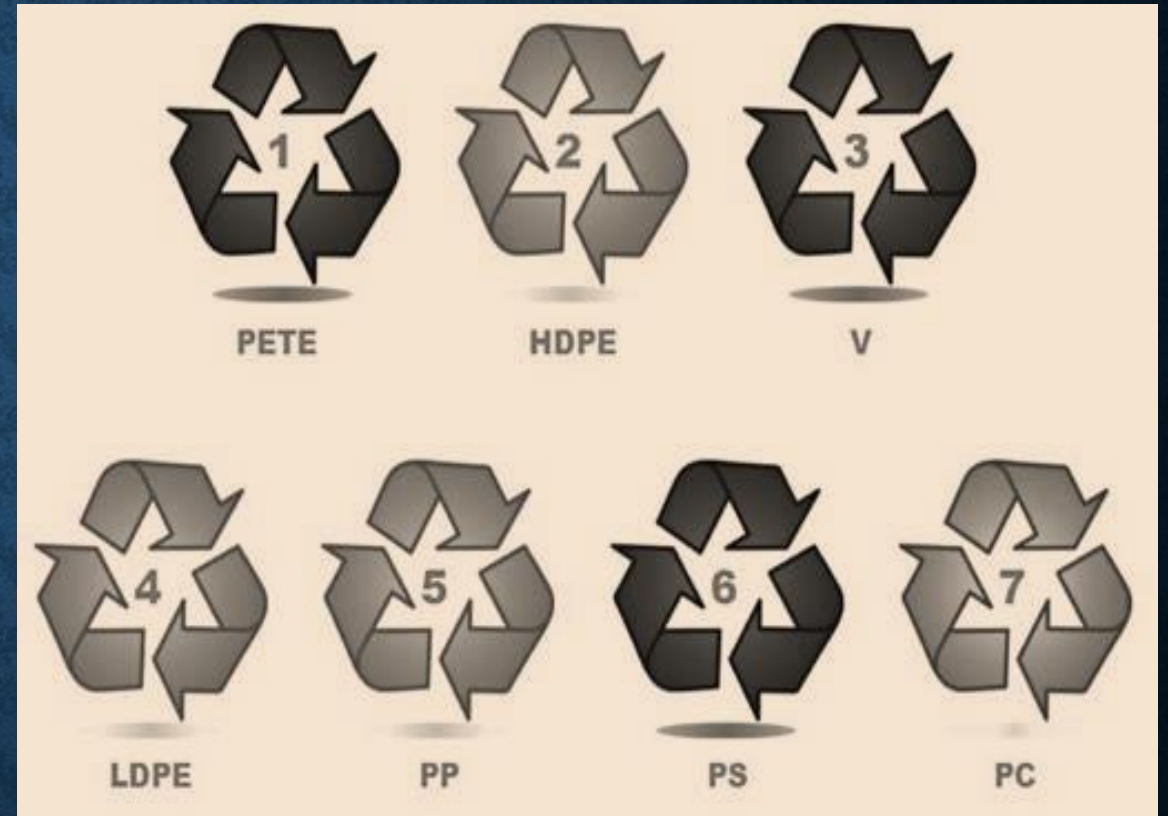
- آنالیز نحوه و میزان مواد مهاجر از پلیمر به ماده غذایی پیچیده، هزینه و زمان بر.
- مقدار مواد مهاجر به ماده غذایی کم و در عین حال پیچیده بودن واکنش آن با ماده غذایی.
- تاثیر پذیری شدت و میزان مهاجرت به یکسری از عوامل:
 - غلظت و ویژگیهای ماده مهاجر موجود در بسته.
 - غلظت و ویژگیهای ماده مهاجر موجود در جوهر چاپ مورد استفاده در بسته.
 - ویژگیهای اختصاصی هر پلیمر مورد استفاده جهت بسته بندی مواد غذایی.
 - حداکثر حلال جذب شده توسط پلیمر.
 - مدت زمان نگهداری بسته و محتوای آن، درجه حرارت نگهداری
 - میزان چربی موجود در ماده غذایی، سطح تماس ماده غذایی و پلیمر.



درس گفتارهای فناوری پیشرفته بسته بندی

- با توجه به همه خطرات حاصل از مهاجرت اجزایی از پلیمر به ماده غذایی و بویژه اثر آنها بر تولید مثل:
- لزوم تهیه مقررات دقیق و محکم جهت حفظ سلامت مصرف کنندگان.
- لزوم دادن هشدار و پیام های ضروری در این مورد به مصرف کنندگان.
- تلاش برای کاهش یا منع استفاده از پلیمرهای سنتزی جهت بسته بندی مواد غذایی.
- تجهیز آزمایشگاهها به وسایل لازم جهت ردیابی و نظارت بر بحث مهاجرت.

بطری های حاوی آب در معرض آفتاب



نشانه گذاری پلیمرهای سنتزی

SCALPING

یا جذب مواد معطر ماده
غذایی به درون پلیمر

• جدا شدن و ورود ترکیبات ماده غذایی بویژه مواد معطر به درون پلیمر (Scalping).

- کاهش کیفیت ماده بسته بندی شده.

- جذب مواد معطر توسط بسته

- جذب مواد معطر بسته توسط ماده غذایی.

• لزوم مدیریت عطر و طعم در بسته های حاوی مواد غذایی معطر.

- جذب مواد معطر باعث بروز تغییر در ویژگیهای پلیمر و ماده بسته بندی شده.

- اطلاق scalper به پوشش های دارای این اثر.

- انتقال بصورت مستقیم (تماس ماده غذایی با پلیمر) و غیر مستقیم (مواد فرار موجود در head space).

• انتقال جرم در این حالت بصورت absorption یا permeation.

- حالت اول دارای دو مرحله، حالت دوم سه مرحله ایی.

- در هر دو مورد شروع انتقال با برخورد مولکولهای ماده غذایی با سطح پلیمر.

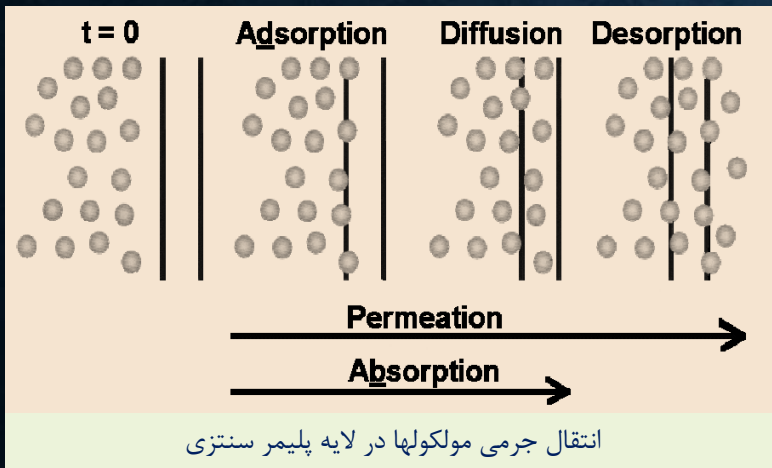
- جذب و حل شدن مولکولهای جذب شده در توده پلیمری.

- نفوذ و حرکت آهسته مولکولها بصورت تصادفی و با استفاده از انرژی کینتیکی خودشان.

- حرکت از یک حفره در پلیمر به حفره دیگر به دلیل وجود جنبش در زنجیره پلیمر.

• Flavor Management

- good taste
- free of alien odors
- retain original flavors



- وابستگی نوع حرکت مولکولهای ماده غذایی به میزان دسترسی آنها به حفره های درون پلیمر.
- لغزیدن زنجیره های پلیمر بر روی یکدیگر عامل اصلی ایجاد حفره.
- شروع حرکت از بخش دارای غلظت بالا و در تماس با ماده غذایی
- ادامه حرکت به بخشهای دارای غلظت کمتر.
- در permeation وجود مرحله سوم یا جدا شدن و تبخیر مولکولها از پلیمر، ورود به فضای بیرون.

• عوامل موثر بر جذب مواد معطر توسط پلیمر شامل:

- ویژگیهای ماده معطر، ویژگیهای پلیمر، ویژگیهای بیرونی.

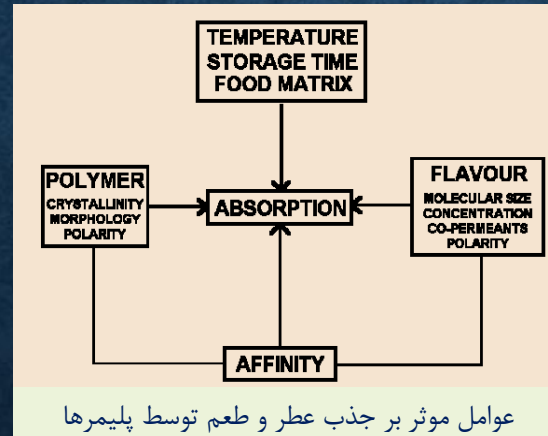
۱- ویژگیهای ماده معطر:

• الف: غلظت:

- مقدار ماده جذب شده دارای نسبت مستقیم با غلظت آن.
- تاثیر ناچیز مقادیر کم ماده معطر بر ساختار پلیمر.

• تخریب پلیمر و متورم شدن آن بدلیل جذب مقادیر بالای مواد معطر.

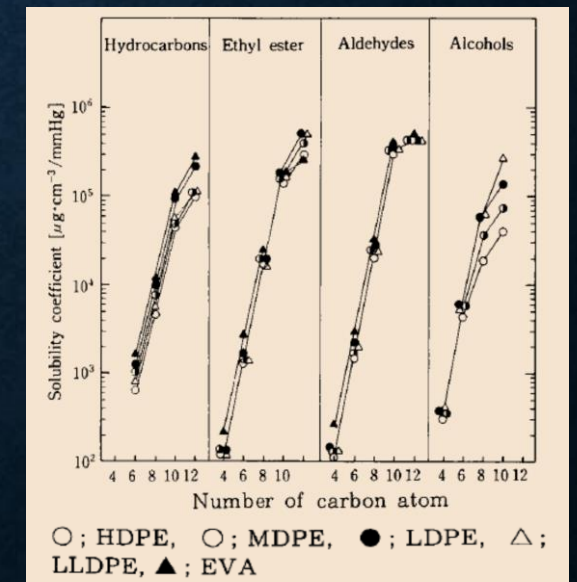
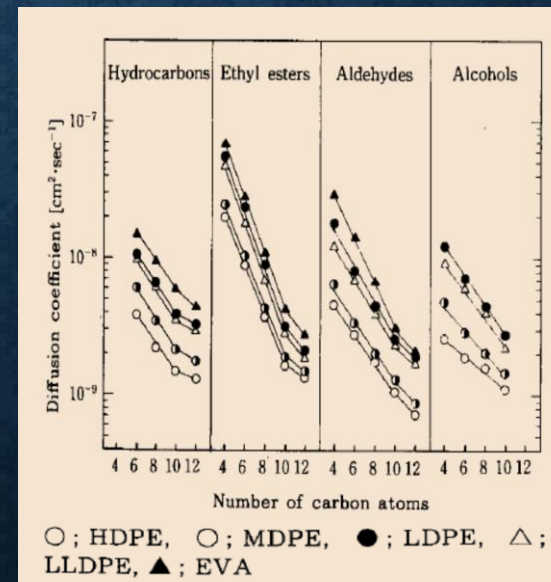
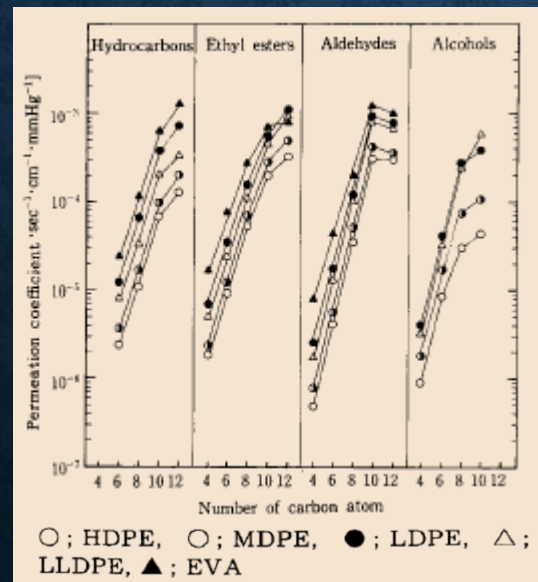
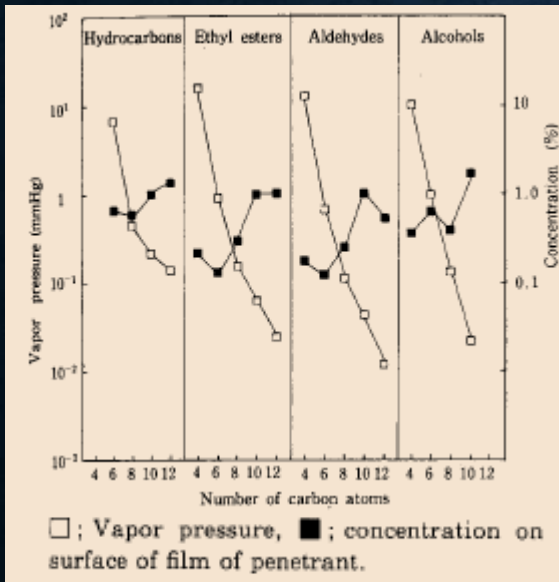
- انجام آزمونها در غلظت بالای مواد معطر به منظور بهتر دیده شدن تاثیر آنها.



ساختار یکنواخت پلی اتیلن سبک قبل از تیمار با لیمونن (الف) و بعد از آن (ب) و ایجاد تورم و شکافهای قابل توجه در سطح پلیمر.

• ب: طول زنجیره، نقطه جوش و پولاریته ماده معطر:

- ارتباط مستقیم و تنگاتنگ طول زنجیره کربنی با نقطه جوش یک مولکول.
- ارتباط بین حلالیت و نقطه جوش ماده جذب شده.
- تاثیر طول زنجیره کربنی بر حلالیت یک مولکول (مواد معطر) در حال جذب به درون یک پلیمر.
- افزایش جذب آلکانها، اتیل استر های خطی، آلدئیدها و آلکلها دارای زنجیره کربنی بین ۴ تا ۱۰ عدد همگام با افزایش طول زنجیره.
- با افزایش طول زنجیره، افزایش جذب و ضریب حلالیت ماده معطر.
- کند شدن سرعت جذب زنجیره های ۱۱ کربنی و بیشتر و حتی منفی شدن در مورد آلدئیدها.





• تعریف نسبت توزیع یا **Distribution ratio** برای مقایسه رفتار جذبی انواع مولکولهای موجود در مواد معطر.

• هر چه این نسبت بالاتر، جذب بیشتر مولکولها توسط پلیمرها.

• افزایش نسبت توزیع (DR) با افزایش هر گروه متیلن در زنجیره.

• جذب بیشتر هیدروکربنها در مقایسه با استرها، آلدئیدها و الکلها. توسط PE.

• ارتباط نحوه جذب آلدئیدها با ساختمان آنها، تاثیر طول زنجیره لیپوفیلی بر جذب.

• جذب کمتر آلدئید کوتاه زنجیر دکانال در مقایسه با آلدئید ۱۲ کربنه (لیپوفیل).

• بنابراین جذب بیشتر انواع اشباع (لیپوفیل بیشتر) در مقایسه با جذب کمتر آلدئیدهای غیر اشباع (مانند ژرانیال).

• در مورد استرها، افزایش طول زنجیره مترادف با پولاریتی کمتر (بیشتر شدن حالت لیپوفیل) و در نتیجه جذب بیشتر توسط پلی اولفینهای لیپوفیل.

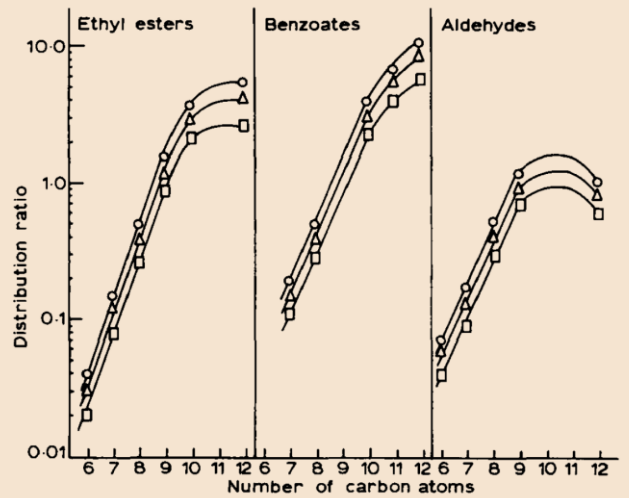
• در مورد الکلها جذب کمتر بدلیل وجود پیوند های هیدروژنی زیاد در آنها.

• در فاز آبی DR تحت تاثیر گروههای عامل و بدلیل انجام واکنش نزدیک به هم پلیمر و مواد معطر.

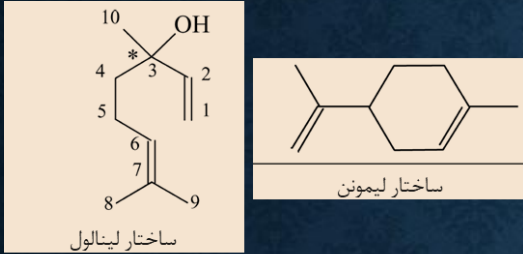
• در فاز بخار و گاز تاثیر بیشتر وزن مولکولی و نقطه جوش در مقایسه با گروه های عامل بر جذب مواد.

Distribution Ratio = $\frac{\text{amount sorbed into the polymer}}{\text{amount remained in the solution}}$

Components	D.R.
Alcohols	0.01 - 0.1
Aldehydes	0.03 - 1.23
Aliphatic esters	0.02 - 5.77
Hydrocarbones	0.11 - 11.6



Relationship between distribution ratio and carbon number in homologous series. □, MDPE (30 μm); △, MDPE 50 μm); ○, MDPE (70 μm).



- همبستگی **نقطه جوش** استرها، آلکانها و کتونها با ضریب حلالیت برخی پلیمرها.
- تفاوت حلالیت و جذب لینالول در مقایسه با لیمونن در پلیمر PE, تحت تاثیر نقطه جوش.
- لینالول دارای ساختار خطی تر در مقایسه با لیمونن، مولکول کم حجم تر، ورود آسانتر به درون پلیمر.
- لینالول دارای نقطه جوش بالاتر (۱۹۸ درجه سانتی گراد) در مقایسه با لیمونن (۱۷۵ درجه سانتی گراد).
- شاخص توانایی بهتر لینالول در کندانس شدن بهتر و باقیماندن در ماتریکس غذایی.

- گرچه در آب مرکبات غلظت لینالول یک دهم غلظت لیمونن، اما جذب بیشتر توسط پلیمر.
- اثر گذاری بیشتر بر تغییر پروفیل عطر و طعم ماده غذایی.

• پولاریته دیگر عامل مهم در رابطه با جذب مواد معطر.

- مشابهت هر چه بیشتر پولاریته ماده معطر با پلیمر، جذب بیشتر آن به درون پلیمر.
- در مقایسه کارون (C₁₀H₁₄O) با لیمونن (C₁₀H₁₆)، هر دو ترین اما دارای پولاریته متفاوت.
- لیمونن دارای پولاریته کمتر اما امکان جذب بیشتر و نشر سریعتر در پلیمر.

• اجزاء هیدروکربنی و غیر قطبی موجود در اسانس مرکبات دارای بیشترین میل ترکیبی (affinity) با **پلی اولفینهای غیر قطبی**.

• پلی اولفینها (PP, PE) دارای پلاریته کمتر، تمایل زیاد به جذب مواد معطر با پولاریتی کم.

• وضعیت جذب در بین مواد معطر و بر اساس پولاریته: ترپنها < سسکویی ترپنها < استرها < آلدئیدها < الکلها.

• به همین دلیل جذب بیشتر آلدئیدهای اشباع (غیر قطبی) در مقایسه با نوع غیر اشباع آنها.

Table 1.2 Characteristics of the polymers used in this thesis.^a

Polymer	Type / Manufacturer	Polarity	Tg ^b (°C)	Crystallinity (%)	Thickness (µm)	Density (g/cm ³)
LLDPE film	Dowlex 5056E / Dow Benelux	Apolar	-75	45	50	0.921
LDPE film	LDPE 300R / Dow Benelux					
PP film	Sticor® MB200 / Mobil Plastics Europe	Apolar	-5 to 0	80	30	0.916
PC film	Lexan® 8B35 / General Electric Plastics	Polar	+145	0	75	1.20
PET film	Melinex® 800 / DuPont Teijin Films	Polar	+78	45	12, 50 and 75	1.40
PET bottle	- / Schmalbach-Lubeca	Polar	+78	22 to 25	300	1.37
PEN film	Kaladex® 1000 / DuPont Polyester Films	Polar	+120	45	75	1.36



• پارامتر حلالیت (Hildebrand solubility parameter)

- تعامل جذبی/غیر جذبی بین پلیمر و مولکولها، شاخصی برای پیش بینی حلالیت مواد بویژه غیرقطبی ها.
- هر چه تفاوت بین مقادیر δ (پارامتر حلالیت) پلیمر و مولکول ماده معطر کوچکتر، جذب آن ماده بیشتر.
- ترکیبات دارای پارامترهای حلالیت (δ) شبیه به هم قادر به انجام واکنش با یکدیگر.
- نتیجه آن حل شدن، امتزاج و متورم شدن.

• الکلها دارای پارامتر حلالیت بزرگتری نسبت به PE, PP و LLDPE.

• دلیل عدم امکان جذب الکل توسط این نوع پلیمرها (پلی اولفینها).

• PET دارای پارامتر حلالیت نزدیک به الکل.

• امکان تئوریک جذب آن توسط این پلیمر، در عمل عدم جذب الکل توسط PET.

• بجز پولاریته، اهمیت شاخص پیوند هیدروژنی (hydrogen-bonding character) دو مولکول.

• شاخص برای پلی استر معتدل اما برای الکلها قوی، عدم امکان جذب الکل توسط پلی استر.

- Solubility parameters (δ values)

Compound/ polymer	δ values (H)	Hydrogen-bonding character
Ethyl butyrate	8.5	Moderate
Butyl acetate	8.5	Moderate
Isopentyl acetate	7.8	Moderate
Ethyl-2-methyl butyrate	8.3	Moderate
Butyl propanoate	8.8	Moderate
Hexyl acetate	8.6	Moderate
Hexanal	8.3	Moderate
Trans-2-hexenol	8.5	Moderate
Isopentyl alcohol	10	Strong
Hexanol	10.7	Strong
Low-density polyethylene	8	Poor
Linear low-density polyethylene	8	Poor
Polypropylene	9.2	Poor
Polyamide	11.1	Strong
Polyester	10.7	Moderate



• ۲-ویژگیهای پلیمر:

• الف: سطح پلیمر.

• ارتباط مستقیم میزان جذب مولکول مواد معطر توسط پلیمر.

• ب: پولاریته:

• تفاوت پولاریته در بین انواع پلیمرها و در نتیجه تفاوت میل ترکیبی آنها با مواد معطر، جذب راحتتر مواد معطر در لایه های پلیمری دارای پولاریته مشابه.

• پلی اولفینها بشدت لیپوفیل (غیر پولار)، نامناسب برای بسته بندی مواد غذایی حاوی ترکیبات غیر قطبی مانند روغن و چربی.

• پلی استرها قطبی تر از پلی اولفینها، میل ترکیبی کمتر به ترکیبات لیپوفیل (غیر پولار).

• محاسبه ضریب توزیع برای بیان نحوه حل شدن ماده معطر در پلیمر بر اساس پولاریتی آنها. **ضریب توزیع عبارت است از نسبت:**

• غلظت ماده حل شونده در فاز آلی

• غلظت ماده حل شونده در فاز آبی

• هر چه عدد بزرگتر، جذب بیشتر ماده توسط پلیمر



Table 2 – Approximate partition coefficient values for various plastic/food package systems

Substance (i)	Polymer (P)	Food phase (L)	$K_{P/L}$
Nonpolar (n-alkane)	Nonpolar (PO)	Very polar (water)	$1 \times 10^5 - 1 \times 10^6$ (40000)
Nonpolar to middle polarity (d-limonene)	Nonpolar (PE)	Very polar (water)	1200
Nonpolar to middle polarity (d-limonene)	Nonpolar (PO)	Polar (fruit juices)	400–600
Middle polarity (ketone)	Middle polarity (PVC)	Polar (ethanol)	10–20
Middle polarity (ester)	Nonpolar (PO)	Very polar (water)	10–40
Nonpolar (large n-alkanes)	Nonpolar (PO)	Polar (ethanol)	5
Nonpolar (n-alkane)	Nonpolar (PO)	Nonpolar (n-alkane)	1
All polarities	All polymers	Oil	0.1–10
Polar (alcohol)	Very polar (PA)	Very polar	1
Polar to middle polarity (alcohol and hydrocarbon)	Polar (PET)	Polar	0.1 – 3
Polar (alcohol)	Nonpolar (PO)	Very polar (water)	0.5
Polar (alcohol)	Middle polarity (PVC)	Polar (ethanol)	0.1 (0.07)
Polar (alcohol and middle polarity)	Very polar, polar (PA)	Polar (propanol)	>0.1
	(PET)	(methanol)	0.05–0.1
	Nonpolar (PO)	Very polar (water)	0.001–0.05
Very polar (acid)	Nonpolar (PO)	Very polar (water)	0.001 (0.001)



- جذب لیمونن و میرسن غیر قطبی و تا حد کمتر هگزیل استات، فونانون، کارون، لینالول، اکتانولو هگزانال توسط LLDPE و OPP.
- لیمونن یک ترپن غیر قطبی، کارون (carvone) یک ترپن اُکسیژنه قطبی.
- جذب بسیار بیشتر لیمونن در قیاس با کارون.

پ:دمای انتقال شیشه ای:

- پلیمر در دمای پائین بصورت سفت و شکننده و دارای حالت شیشه ای، در دمای انتقال شیشه ای (T_g) کاهش محسوس الاستیسیته.
- در دمای بالاتر از T_g پلیمر بصورت نرم و الاستیک و دارای حالت لاستیکی، در دمای بسیار بالا ذوب پلیمر و ایجاد مایع چسبنده.
- پلیمرهایی مانند PET، PC، PEN، بدلیل دارا بودن T_g بالاتر از دمای محیط بصورت شیشه ای.
- دارای زنجیره های سفت و ضریب نفوذ بسیار کم به مولکول ماده معطر، ممانعت عالی در برابر نفوذ مواد معطر.
- PEN دارای خاصیت ممانعتی بهتری در مقایسه با PET و در نوشابه ها بدلیل داشتن T_g بالاتر.
- امکان پر کردن نوشابه بصورت گرماگرم، شستشو و استفاده مجدد.

- پلیمرهایی مانند همچون PE و PP بدلیل دارا بودن T_g کمتر از دمای محیط.
- دارای حالت لاستیکی و انعطاف پذیر، ضریب نفوذ بالا به مولکول ماده معطر.
- دارای ضریب نفوذ و نشر بالا نسبت به مولکولهای مواد معطر.
- نفوذ سریع مولکولهای ماده معطر با سرعت ثابت بدرون آنها.

تعدادی از پلیمرهای پر مصرف در صنعت بسته بندی مواد غذایی و دمای انتقال شیشه ای آنها

Polymer	T_g (°C)
LDPE	-20
HDPE	-20
PP	5
PS	90-100
PET	67
PVC	80
PC	149

ت: تبلور پلیمر:

ویژگیهای مورفولوژیکی (ریخت شناسی) موثر بر نفوذپذیری/ناپذیری پلیمر شامل توازن ساختاری/تقارن زنجیره ایی.

ایجاد نظمی سه بعدی یا متبلور در پلیمر، کم و بیش در کنار هم قرار گرفتن زنجیره ها.

هر چه دانسیته بیشتر، نظم مولکولی (تبلور) بیشتر، جذب مواد معطر توسط آن کمتر، عدم ارتباط با ضخامت.

مانعی بر سر راه نفوذ یک ماده بدرون پلیمر، جذب کمتر مولکولهای ماده معطر در بخشهای دارای تبلور بیشتر.

دارای عملکردی شبیه به اتصالات عرضی، جلوگیری از تحرک زنجیره ها و بروز تورم در پلیمر.

تغییر میزان تبلور پلیمر همراه با نقطه ذوب در صورت جذب مولکولهای ماده معطر توسط پلیمر.

تمام پلیمرها تا حدودی بصورت آمورف، مشاهده نظم کمتر در بخشهایی از زنجیره های پلیمر.

وابستگی میزان جذب یک مولکول خاص از ماده معطر به مقدار بخش آمورف.

سوق داده شدن مواد قابل جذب به بخشهای آمورف پلیمر.

نفوذ بیشتر مولکولهای ماده معطر در این بخشها.

پلی پروپیلن از دسته پلیمرهای دارای نسبت های مختلفی از تبلور/آمورف.

جذب بالای لیمونن و میرسن توسط PC در مقایسه با PET و PEN.

با وجود T_g بالاتر PC از T_g مربوط به PET و PEN.

دلیل جذب بیشتر نبود نواحی بلورین در PC.

پلی کربنات پلیمری بطور کامل آمورف.

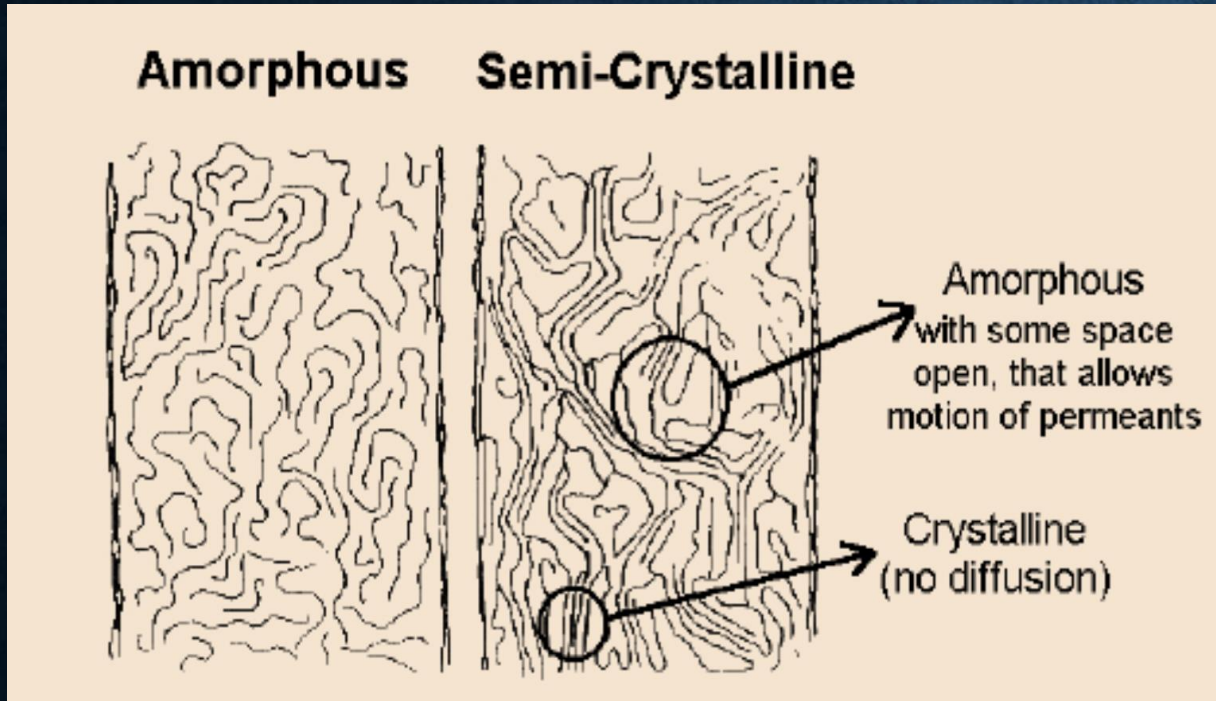
دانسیته و تبلور انواع لایه های پلی اتیلنی

تبلور	دانسیته $g\ cm^{-3}$	ضخامت (μm)	فیلم
0.65	0.944	40	HDPE
0.59	0.935	50	MDPE
0.51	0.924	50	LDPE
0.60	0.936	30	MDPE
0.60	0.936	50	MDPE
0.60	0.936	70	MDPE

پلی اتیلن سنگین HDPE

پلی اتیلن سبک ethylene, LDPE,

پلی اتیلن نیمه سنگین MDPE



نمای بخش های آمورف و بلورین پلیمرها

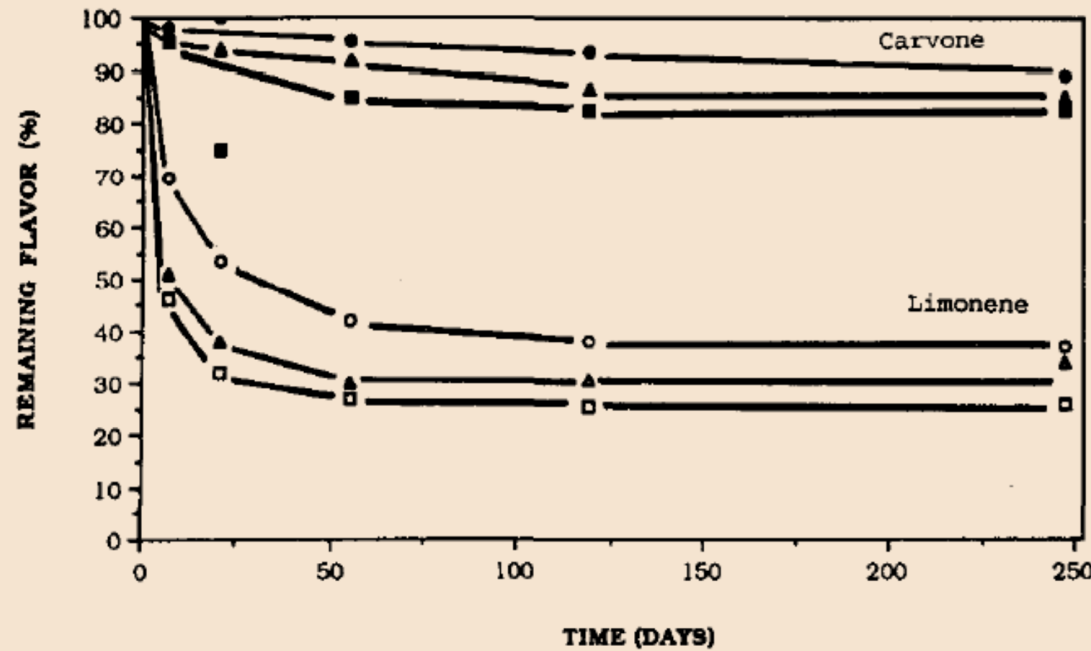
بروز تغییر در نقطه ذوب و میزان تبلور پلیمرها پس از جذب مواد معطر

Polymer (treatment)	Melting point	% crystallinity
LDPE	107.4	21.8 ± 0.1
LDPE (O.J. + terpeneless)	105.6	21.2 ± 0.1
LDPE (O.J. + cold-pressed)	104.7	20.7 ± 0.1
LDPE (pure oil)	103.8	19.6 ± 0.1
HDPE	136.2	43.8 ± 1.0
HDPE (O.J. + terpeneless)	135.2	40.1 ± 2.0
HDPE (O.J. + cold-pressed)	136.0	40.1 ± 2.0
HDPE (pure oil)	129.8	38.1 ± 0.5
PP	166.6	39.2 ± 0.5
PP (O.J. + terpeneless)	164.9	37.6 ± 0.1
PP (O.J. + cold-pressed)	165.1	37.0 ± 0.1
PP (pure oil)	162.7	36.2 ± 1.0
S	100.0	14.0 ± 0.1
S (O.J. + terpeneless)	100.0	13.9 ± 0.1
S (O.J. + cold-pressed)	97.0	13.9 ± 0.1
S (pure oil)	90.9	13.6 ± 0.1

• دانسیته پلیمر:

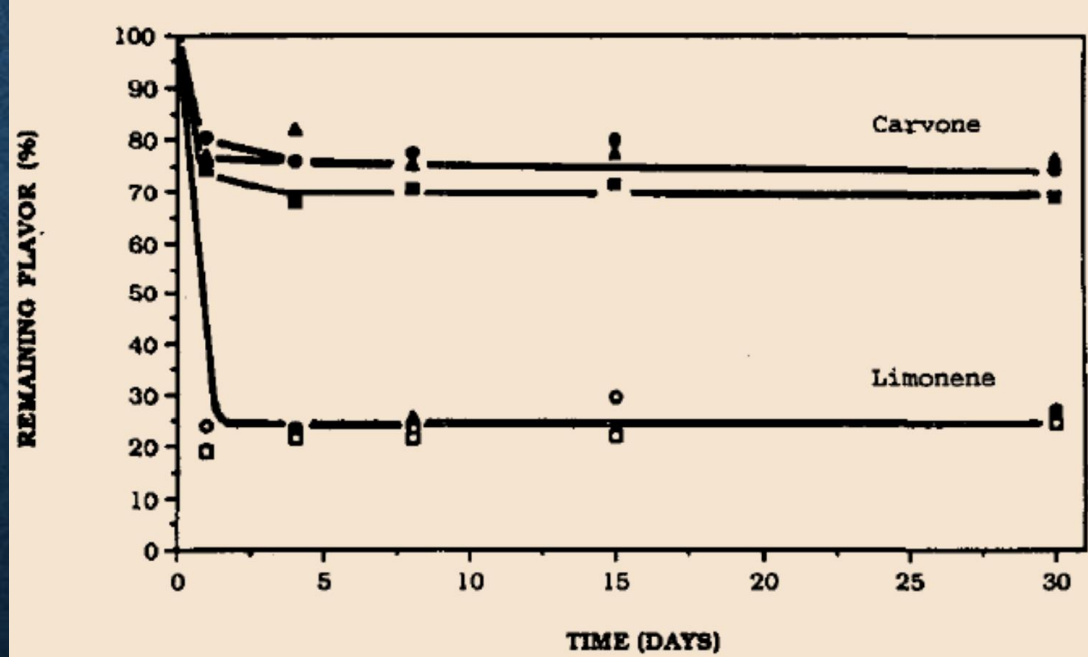
- کاهش جذب مواد معطر توسط پلیمر همگام با افزایش دانسیته پلیمر.
- با افزایش دانسیته پلی پروپیلن از 0.8830 g/cm^3 به 0.9213 g/cm^3 .
- کاهش جذب لیمونن از ۷۵ درصد به ۶۳ درصد و کاهش کارون از ۱۷ درصد به ۱۰ درصد.

Density g/cm ³	Sorption	
	Limonene (%)	l-carvone (%)
0.8830	75	17
0.9139	68	15
0.9213	63	10



-Limonene and Carvone Sorption into Polypropylene Film.

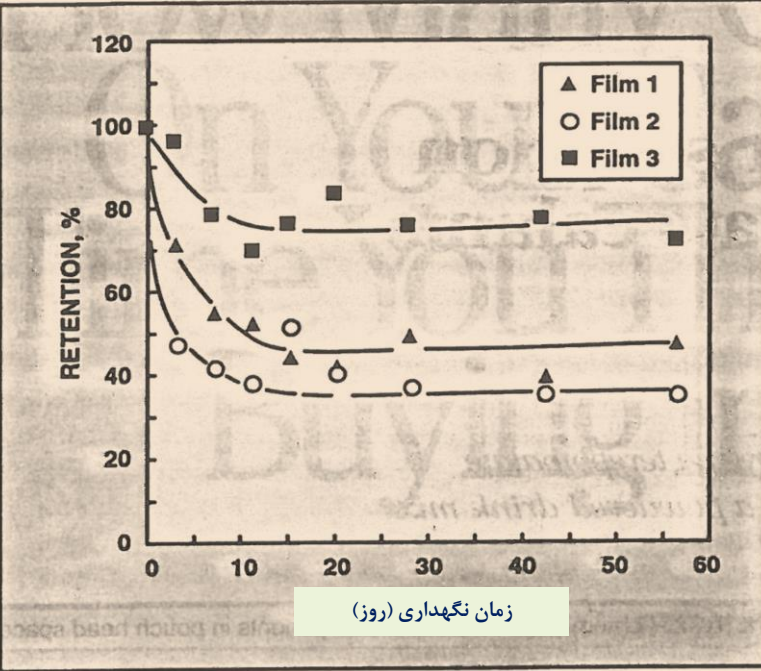
● $D=0.9213$; ▲ $D=0.9139$; ■ $D=0.8830$; ○ $D=0.9213$; △ $D=0.9139$;
□ $D=0.8830$.



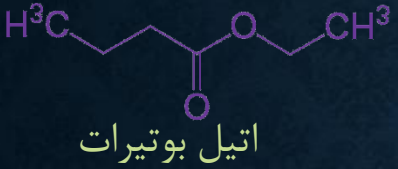
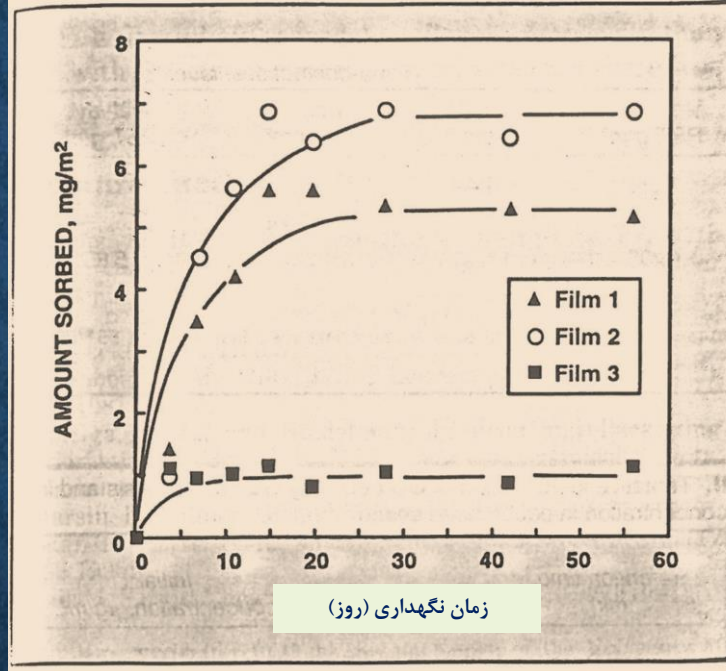
-Limonene and Carvone Sorption into Ground Polypropylene.

● $D=0.8824$; ▲ $D=0.8873$; ■ $D=0.8662$; ○ $D=0.8824$;
△ $D=0.8873$; □ $D=0.8862$.

باقیمانده اتیل بوتیرات در عصاره پرتقال نگهداری شده در ۲۵ درجه سانتی گراد



میزان جذب اتیل بوتیرات در عصاره پرتقال نگهداری شده در ۲۵ درجه سانتی گراد

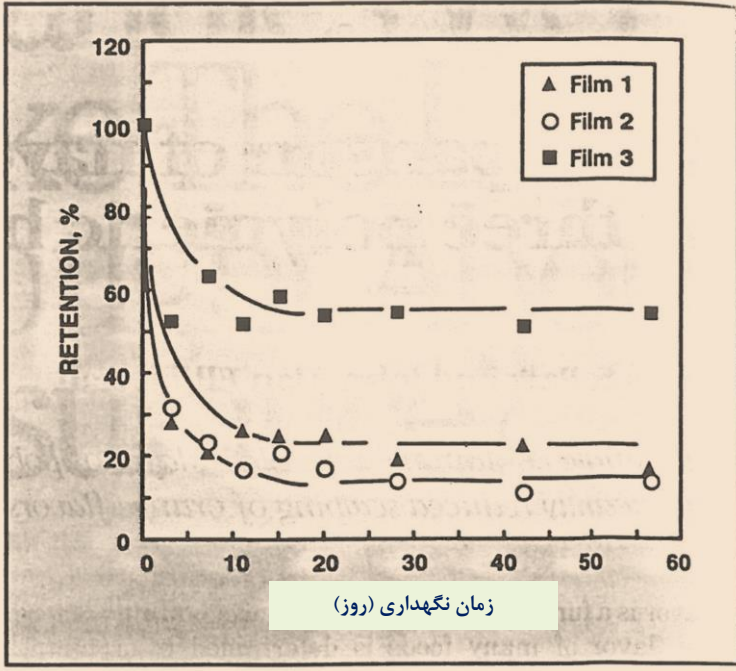


I. Composition of four-layer laminated films used to package orange-drink mix

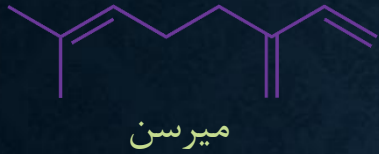
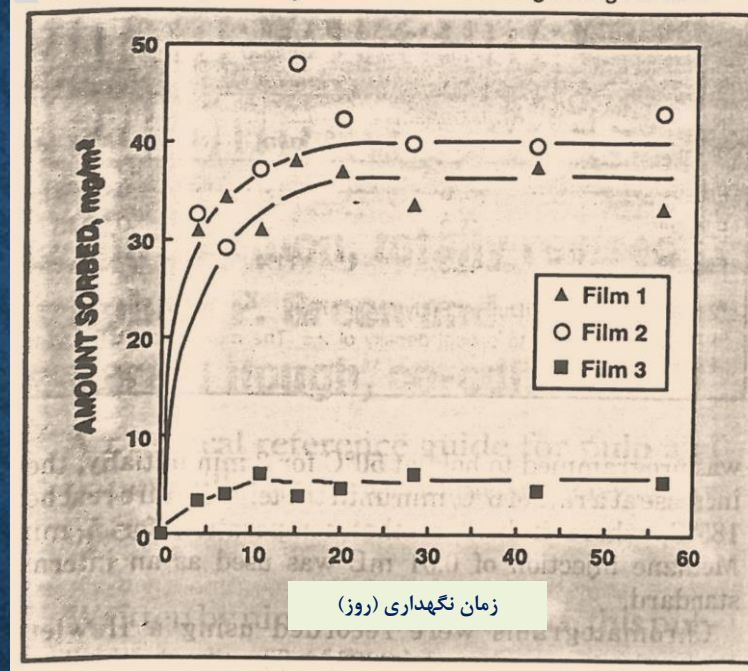
	Outer layer	Second layer	Third layer		Food-contact/seal layer		
	Kraft paper, g/m ²	LDPE, g/m ²	Foil, mm	Metallized PET, g/m ²	LDPE, g/m ²	Ionomer, g/m ²	Seal-layer PET, g/m ²
Film 1	42.3	11.4	0.0076	...	24.4
Film 2 ^a	42.3	11.4	0.0076	24.4	...
Film 3 ^b	42.3	11.4	...	15.05	5.85

^aZinc-based ionomer (Dupont Surlyn type 1702).
^bPET was metallized to optical density of 2.5. The metallized PET and the seal-layer PET are supplied as a single coextruded film (Melinex 851/60, ICI Films).

باقیمانده میرسن در عصاره پرتقال نگهداری شده در ۲۵ درجه سانتی گراد



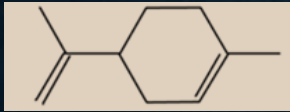
میزان جذب میرسن در عصاره پرتقال نگهداری شده در ۲۵ درجه سانتی گراد



I. Composition of four-layer laminated films used to package orange-drink mix

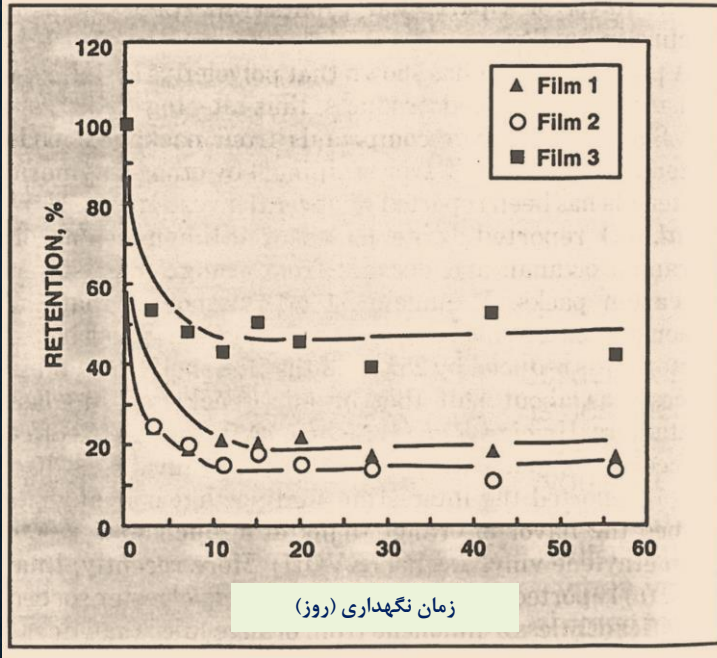
	Outer layer	Second layer	Third layer		Food-contact/seal layer		
	Kraft paper, g/m ²	LDPE, g/m ²	Foil, mm	Metallized PET, g/m ²	LDPE, g/m ²	Ionomer, g/m ²	Seal-layer PET, g/m ²
Film 1	42.3	11.4	0.0076	...	24.4
Film 2 ^a	42.3	11.4	0.0076	24.4	...
Film 3 ^b	42.3	11.4	...	15.05	5.85

^aZinc-based ionomer (Dupont Surlyn type 1702).
^bPET was metallized to optical density of 2.5. The metallized PET and the seal-layer PET are supplied as a single coextruded film (Melinex 851/60, ICI Films).

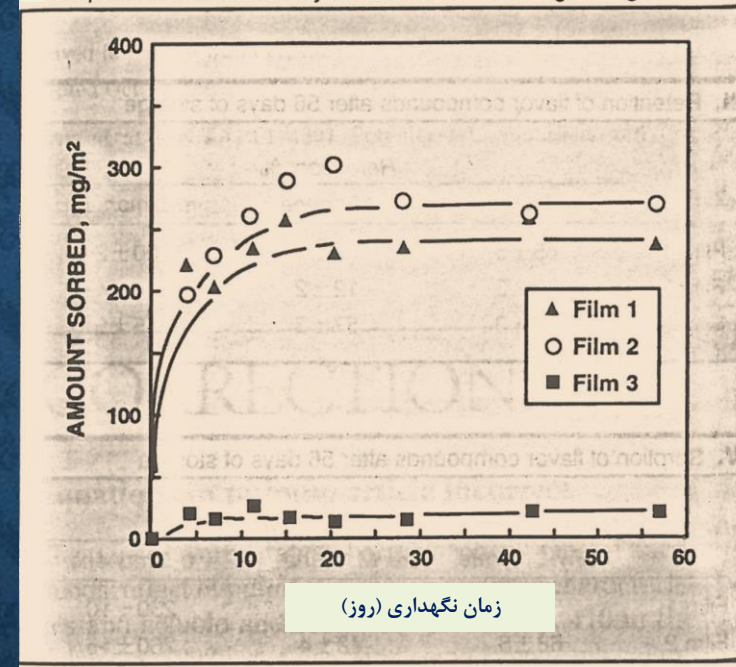


لیمونن

باقیمانده لیمونن در عصاره پرتقال نگهداری شده در ۲۵ درجه سانتی گراد



میزان جذب لیمونن در عصاره پرتقال نگهداری شده در ۲۵ درجه سانتی گراد



I. Composition of four-layer laminated films used to package orange-drink mix

	Outer layer	Second layer	Third layer		Food-contact/seal layer		
	Kraft paper, g/m ²	LDPE, g/m ²	Foil, mm	Metallized PET, g/m ²	LDPE, g/m ²	Ionomer, g/m ²	Seal-layer PET, g/m ²
Film 1	42.3	11.4	0.0076	...	24.4
Film 2 ^a	42.3	11.4	0.0076	24.4	...
Film 3 ^b	42.3	11.4	...	15.05	5.85

^aZinc-based ionomer (Dupont Surlyn type 1702).
^bPET was metallized to optical density of 2.5. The metallized PET and the seal-layer PET are supplied as a single coextruded film (Melinex 851/60, ICI Films).



• **ث: فضا یا حجم آزاد:**

- وجود فضاهای خالی در بخش جامد پلیمر، راهیابی و نفوذ مولکولها به این فضاها.
- وجود فضاهای خالی بیشتر در پلیمرهای دارای تقارن نامناسب ساختاری و یا زنجیره های جانبی بزرگ و حجیم.
- هر چه این فضا بیشتر، احتمال نشر مولکولهای ماده معطر به درون پلیمر بیشتر.

• **ج: هیدرولیز (آبکافت) سطح پلیمر:**

- هیدرولیز سطحی پلیمری مانند اتیلن وینیل استات، عاملی موثر بر رفتار جذبی این پلیمر.
- ایجاد تغییر در پولاریته پلیمر و افزایش آن.
- کاهش جذب هیدروکربنها و برخی استرها و آلدئیدها توسط لایه پلیمری هیدرولیز شده، افزایش جذب الکها.

• **چ: استفاده از پلاستیک های بازیافتی:**

- در صورت استفاده مجدد از بطریهای PET امکان ایجاد طعم نامطبوع در محتوای بطری پس از پر شدن.
- عدم تاثیر شستشوی بطری PET با هیدروکسید سدیم بر مواد معطر جذب شده توسط آن.
- حذف فقط نیمی از ترپنهای جذب شده.



• ۳- عوامل بیرونی:

• الف: pH

- تاثیر pH بر جذب مواد معطر توسط پلیمر.
- تاثیر ۴۰ برابری pH بر جذب ۲-هگزانال توسط پلی اتیلن با کاهش آن از ۵ به ۳.
- افزایش جذب الکلها توسط پلی اتیلن سبک با کاهش pH تا ۳.
- وجود تفاوت در بین پلیمرها از نظر تاثیر پذیری از pH.
- در مقایسه سه پلیمر PE, EVOH, و PET کمترین تاثیر پذیری متعلق به PET.
- در مورد EVOH افزایش جذب لیمونن همگام با افزایش pH.
- احتمال استقرار بارهای مثبت بر روی پلیمر، ایجاد دافعه، باز شدن مولکول و جذب بیشتر لیمونن.

• ب: ترکیب ماده غذایی:

- نقش مهم اجزا ماده غذایی در جذب مواد معطر توسط پلیمر.
- اهمیت نوع پلیمر و نحوه واکنش ماده غذایی با آن، ایجاد اختلال در نشر آنها بدرون ماتریکس غذایی.
- امکان حل شدن، جذب، تشکیل پیوند، محبوس شدن و ریزپوشیده شدن مولکولهای مواد معطر در ترکیبات ماده غذایی.
- اهمیت نسبی هر یک از مکانیزمهای ذکر شده بر حسب ساختار ماده معطر، گروه عامل، اندازه مولکولی، شکل، فرآیت، ..



- در کنار آنها برخی ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی اجزا ماده غذایی.
- انجام واکنش پروتئین ها، کربوهیدراتها، چربیها با مواد معطر و در نتیجه تغییر غلظت مواد معطر آزاد در محلول و در نتیجه تاثیر بر نحوه جذب.
- مقدار ماده معطر جذب شده توسط پلی اولفینها در درجه اول تحت تاثیر چربیها، سپس پلی ساکاریدها و پروتئینها و در نهایت دی ساکاریدها.
- در حضور مقادیر فراوان چربی در محصول، جذب کمتر مواد معطر توسط LDPE در مقایسه با غذاهای کم چرب.
- **چربی بدلیل هیدروفوب بودن انتخاب بهتری برای مواد معطر.**
- توانایی تشکیل پیوند پروتئینها بویژه β -لاکتوگلوبولین و کازئین با مواد معطر و در نتیجه جلوگیری از جذب آنها توسط پلیمر.
- افزایش ویسکوزیته توسط پلی ساکاریدهایی چون پکتین و CMC و در نتیجه کاهش جذب مواد معطر توسط پلیمر.
- افزایش جذب مواد معطر در حضور دی ساکاریدهایی همچون لاکتوز و ساکارز
- احتمالاً بدلیل تاثیر **salting out** ترکیبات معطر کمتر قطبی.
- جذب اختصاصی مواد معطر یک مشکل بزرگ در نوشیدنیهای بسته بندی شده در PE.
- تمایل زیاد پلیمر به ترکیب با مولکولهای غیر قطبی.

• پ: رطوبت نسبی:

- بخار آب در بیشتر موارد تشدید کننده نفوذ گازها بدرون پلیمر.
- تاثیر بخار آب مانند یک نرم کننده، باز کردن ساختار پلیمر و فراهم نمودن زمینه انتقال مولکولی، افزایش تحرک شبکه پلیمری.
- تاثیر کمتر بخار آب بر نفوذپذیری پلی اولفینها.
- کاهش حلالیت اتیل پروپیونات در PVOH همگام با افزایش رطوبت نسبی، بدلیل وجود رقابت بین بخار آب و ماده معطر در ورود به پلیمر.

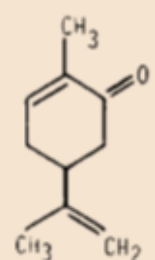
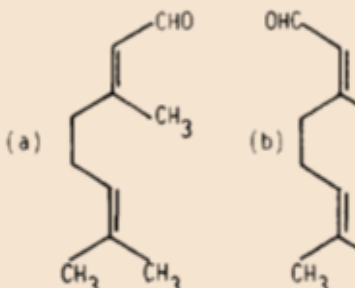
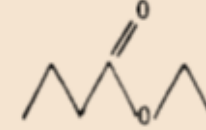
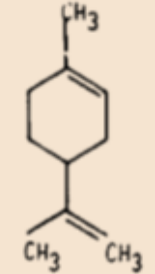


• خلاصه ساختارها و رفتارها

خلاصه رفتار جذبی مواد معطر به پلی اتیلن سبک

Solute	Apparent type of sorption	Total loss from solutions (approximate %)
<i>l</i> -Carvone	Adsorption	10
Citral a + b	Adsorption	11
Ethyl butyrate	Adsorption	2
<i>d</i> -Limonene	Adsorption and absorption	30
<i>dl</i> -Linalool	Adsorption	13
Myrcene	Adsorption and absorption	40
Alpha-pinene	Adsorption and absorption	30

Sorption summary:
Hydrocarbon terpenes > Oxygenated terpenes > Straight-chain ester

<u>Compound</u>	<u>Class</u>	<u>Structure</u>
l-Carvone	Ketone	
Citral a+b (a = geranial) (b = neral)	Aldehyde	
Ethyl Butyrate	Ester	
d-Limonene	Hydrocarbon	

<u>Compound</u>	<u>Class</u>	<u>Structure</u>
dl-Linalool	Alcohol	
Myrcene	Hydrocarbon	
alpha-Pinene	Hydrocarbon	



پلیمرهای طبیعی و کاربرد آنها به عنوان پوشش مواد غذایی



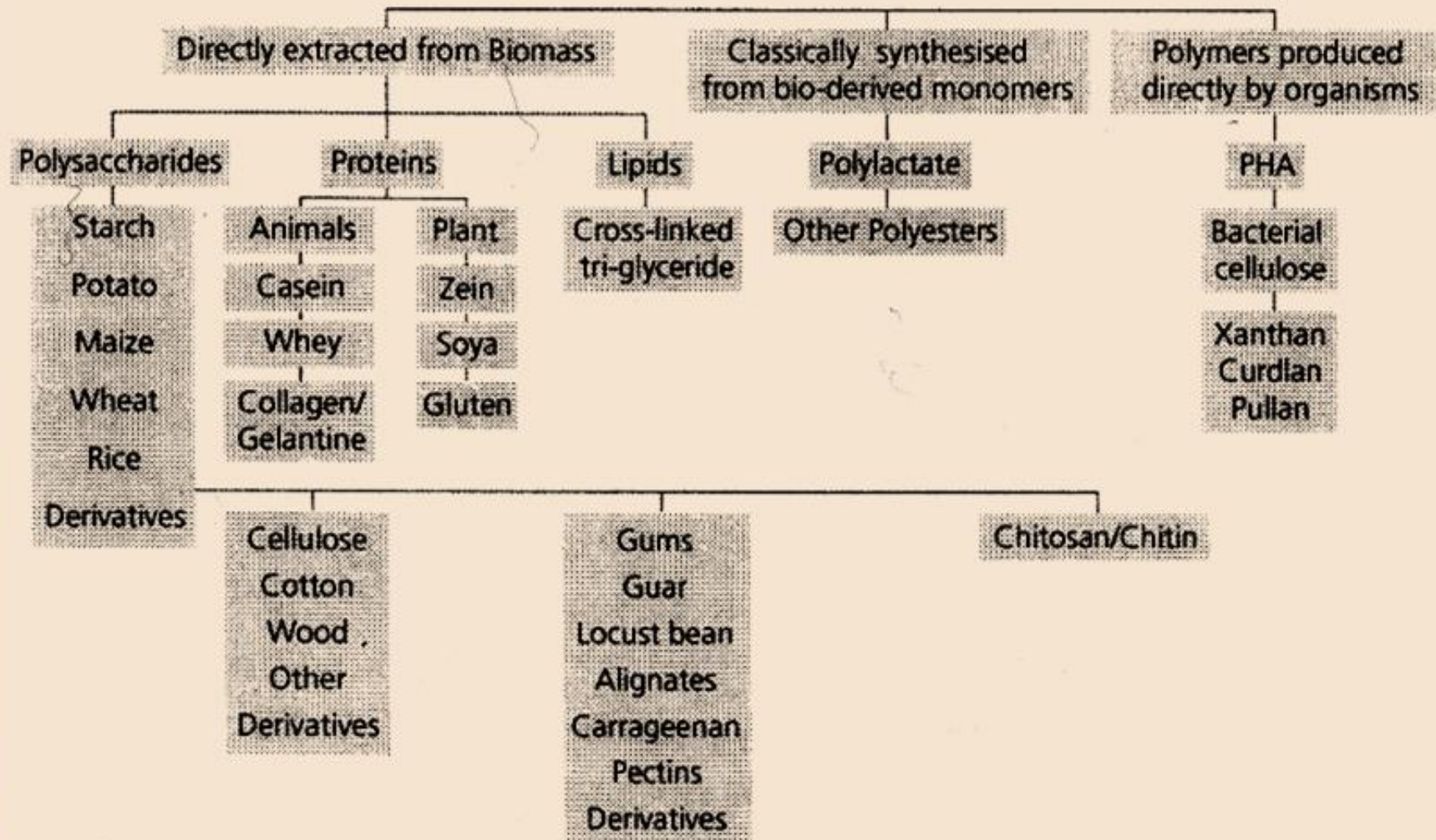
• مقدمه:

- طراحی و ساخت مواد مورد استفاده در بسته بندی، فرایندی چند مرحله ایی.
- لزوم توجه به نکات متعدد جهت نیل به موفقیت در تهیه یک بسته/پوشش مطلوب.
- اهمیت بیشتر ویژگیهای مورد نیاز جهت پوشش مواد غذایی.
- ویژگیهایی مانند نفوذ پذیری به بخار آب و گازها، خواص مکانیکی، امکان دربندی، قابلیت شکل گیری حرارتی، میزان مقاومت به آب، چربی، اسید و نور، قابلیت استفاده در دستگاه، شفافیت، اثر ضد مه، چاپ پذیری، در دسترس بودن و در نهایت هزینه تولید.
- توجه به چرخه **cradle to grave** و امکان دور انداختن و یا بازیافت در پایان زمان استفاده.

• مواد زیست پایه و کاربرد آنها به عنوان بسته/پوشش در بسته بندی مواد غذایی.

- اطلاق آن به مواد حاصل از منابع تجدید پذیر و دارای خاصیت زیست تخریب پذیری.
- انواع پلیمرهای زیست تخریب پذیر و تقسیم آنها به سه گروه:
 - گروه اول پلیمرهای استخراج/جدا شده از یک توده طبیعی، مانند نشاسته، سلولز، کازئین و گلوتن.
 - گروه دوم پلیمرهای سنتز شده از منومر های طبیعی به روشهای رایج شیمیایی مانند پلی لاکتیک اسید.
 - گروه سوم پلیمرهای تولید شده توسط میکروارگانیزمها مانند پلی هیدروکسی آلکوناتها و سلولز باکتریایی.
- گروه اول براحتی در دسترس بوده، قابل استخراج از منابع دریایی، حیوانی و گیاهی.

Biobased polymers





درس گفتارهای فناوری پیشرفته بسته بندی

- سلولز، نشاسته و کیتین از دسته پلی ساکاریدها.
- کازئین، کلاژن، سویا، گلوتن از دسته پروتئینها.
- همه دارای ماهیت آبدوست و تا حدودی متبلور، دشوار در حین ساخت و سپس استفاده، بویژه در فرآورده های مرطوب.

• پلی ساکاریدها:

- مهم ترین آنها نشاسته، سلولز، صمغ ها و کیتوزان.
- در کنار آنها، پلی ساکاریدهای با ساختار پیچیده تر تولید شده توسط قارچها و باکتریها مانند زانتان، کردلان، پولا، هیالورونیک اسید.

• نشاسته و مشتقات آن:

- پلی ساکارید ذخیره ایی در غلات، حبوبات و غده های زیر زمینی.
- تجدید پذیر و با امکان دسترسی به مقدار فراوان.
- عدم امکان تهیه فیلمی با ویژگیهای مطلوب مانند استحکام بافت و قابلیت کشش از آن به تنهایی.
- لزوم ترکیب آن با نرم کننده ها، انجام تغییر و تعدیل ژنتیکی یا شیمیایی و یا ترکیبی از همه موارد.
- مهم ترین منابع آن نشاسته درت، سیب زمینی، گندم و برنج.
- از نظر اقتصادی قابل رقابت با پلیمرهای سنتزی و امکان تهیه انواع بسته های قابل کمپوست از آن.
- مهم ترین چالش در رابطه با آن ماهیت شکننده فیلم نشاسته بویژه در غلظت های بالا.
- رفع مشکل با استفاده از نرم کننده های طبیعی مانند گلیسرول، پلی اترها، اوره و مواد پلی هیدروکسی دارای وزن مولکولی کم.
- تاثیر مثبت نرم کننده ها در کاهش α_{ww} و در نتیجه محدود نمودن رشد میکروبوها.



- تبدیل آن به یک ماده ترموپلاست از طریق اکسترود نمودن، تحت تیمار حرارتی و مکانیکی (فشار).
- کاهش پیوند های هیدروژنی در نشاسته بشکلی موثر توسط نرم کننده ها.
- جهت غلبه بر حالت آبدوستی نشاسته، استفاده از مشتقات آن و با انجام انواع تعدیل های شیمیایی.
- امکان ترکیب نشاسته با پلیمرهای هیدروفوب و تهیه مخلوطی مناسب برای قالب گیری و یا تهیه فیلم با قابلیت دمش.
- تهیه بسته های ترموپلاست بر پایه نشاسته در سالهای اخیر در مقیاس تجاری.

• سلولز و مشتقات آن:

- فراوان ترین پلیمر طبیعی بر روی زمین با ساختاری خطی و بدون آب.
- دارای تمایل زیاد به تشکیل پیوند های هیدروژنی قوی بدلیل ساختار منظم و نوع جهت دهی گروههای هیدروکسیل.
- توانایی ایجاد میوفیبریلهای بلورین و ساختار الیافی.
- دارای کاربرد فراوان در تهیه کاغذ و مقوا.
- استفاده از کاغذهای پوشیده شده با موم یا پلی اتیلن جهت استفاده در صنعت بسته بندی مواد غذایی.
- ماده ایی ارزان قیمت، دشوار جهت استفاده بدلیل ماهیت آب دوست، عدم حلالیت و ساختار بلورین.
- تهیه فیلم **سلوفان** از سلولز خالص، لزوم استفاده از مخلوط هیدروکسید سدیم و دی سولفید کربن (xanthation)، سپس شکل دهی در حمام اسید سولفوریک.
- سلوفان تولید شده بشدت آب دوست، حساس به رطوبت اما دارای خواص مکانیکی خوب.



- فاقد ویژگی ترمو پلاستی بدلیل بالاتر بودن نقطه ذوب آن از دمای تخریب پلیمر.
- عدم امکان در بندی لایه های آن با حرارت (heat sealing).
- پوشاندن سلوفان با نیترو سلولز یا پلی وینیلیدن کلراید جهت بهبود خواص ممانعتی (barrier properties).
- امکان استفاده در این حالت برای بسته بندی نان، فراورده های گوشتی، پنیر و آب نبات ها.
- تولید مشتقات سلولز بصورت تجاری از جمله کربوکسی متیل سلولز، متیل سل.لز، اتیل سلولز، هیدروکسی اتیل سلولز، هیدروکسی پروپیل سلولز استات سلولز.
- از میان موارد فوق استفاده فراوان از استات سلولز جهت بسته بندی مواد غذایی از جمله نان و برخی میوه ها و سبزیها.
- مقاومت کم آن به رطوبت و گاز و در عین حال لزوم افزودن نرم کننده برای تهیه فیلم.
- برخی مشتقات سلولز دارای ویژگیهای عالی تهیه فیلم (لایه)، اما گران قیمت.
- دلیل گران بودن ماهیت و ساختار بلورین سلولز و دشواری تهیه مشتق از آن.

• کیتین و کیتوزان:

- ماده ایی بصورت طبیعی در اسکلت خارجی سخت پوستان و دومین پلی ساکارید فراوان بعد از سلولز.
- کیتین ترکیبی از به هم پیوستن واحدهای تکراری $1-4-2$ - α - 2 - α - 2 استوآمید α -دی گلوکز.
- کیتوزان مشتقی از کیتین از طریق داستیله کردن آن.
- کاربرد فراوان کیتوزان به عنوان ماده رسوب دهنده، صاف کننده، تغلیظ کننده، غشاء انتخابی گازها، تقویت کننده گیاه در برابر بیماریها، بهبود دهنده زخم و ضد میکروبهها.

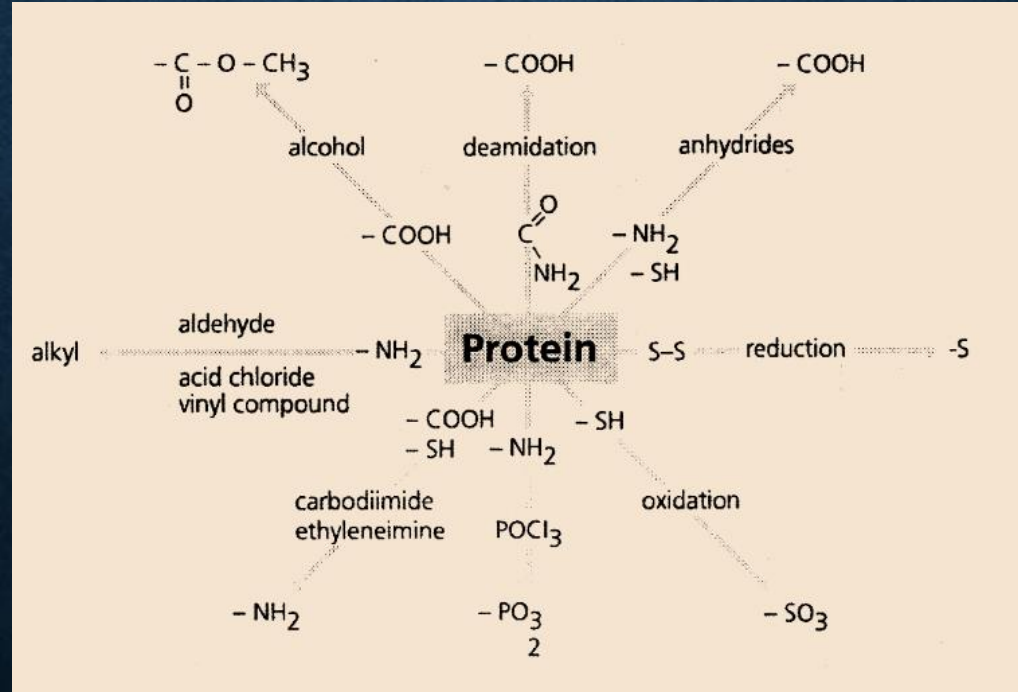


- امکان تهیه فیلم/پوشش از آن براحتی، مقاومت بسیار خوب آن به گازها.
- استفاده از آن به مقدار زیاد به عنوان پوشش خوراکی (edible coating).
- امکان استفاده بصورت پوشش مضاعف همراه با دیگر لایه های پلیمری زیست تخریب پذیر فاقد مقاومت به عبور گاز.
- مانند دیگر پلی ساکاریدها دارای خاصیت آب دوستی.
- امکان تثبیت مواد زیست فعال بر روی آن بدلیل ویژگی کاتیونی آن، و در نتیجه رهایش مواد زیست فعال به آهستگی.
- دارای خاصیت ضد میکروبی و جذب فلزات سنگین.
- استفاده از اثر ضد میکروبی برای افزایش عمر نگهداری فراورده و تامین ایمنی برای آن.
- در مورد دوم جلوگیری از بروز پدیده اکسید شدن ناشی از تاثیر فلزات سنگین.
- در حال حاضر بیشترین کاربرد به عنوان پوشش خوراکی.
- امکان تهیه نوع چند لایه آن (laminated) با استفاده از سلولز، نشاسته و کیتوزان برای تهیه بسته های مناسب جهت MAP.

• پروتئینها:

- شامل دو دسته با منشاء گیاهی مانند گلوتن و سویا و حیوانی مانند کازئین، کلاژن و کراتین.
- پلیمری حاصل کوپلیمریزه شدن اسیدهای آمینه.
- دارای زنجیره جانبی مناسب برای انجام انواع تعدیل های شیمیایی.

- استفاده فراوان از آنها به عنوان پوشش خوراکی و در کنار آن تهیه پلیمرهای ترموپلاست.
- دارای ویژگی ممانعت بسیار خوب در برابر گازها.
- همچون نشاسته آب دوست و در نتیجه تاثیر پذیرفتن ویژگیهای مکانیکی و ممانعتی آن در برابر گازها از رطوبت.
- حساس بودن آنها به رطوبت بزرگترین مانع بر سر راه استفاده از پروتئین ها (بجز کراتین).
- ترکیب آن با مواد دیگر و یا استفاده از لایه های هیدروفوب، راه حلی ممکن برای رفع این مشکل.
- انجام تعدیل های شیمیایی دیگر راه حل موجود با توجه به ظرفیت بالای پروتئین ها برای تعدیل شدن به روش شیمیایی.



• کازئین:

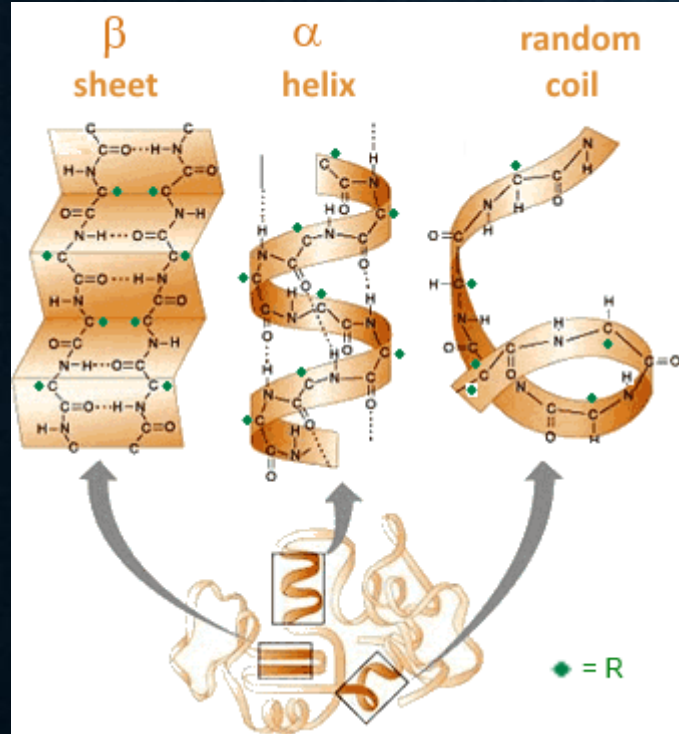
- پروتئین حاصل از شیر، بدلیل ساختار رندوم کویل براحتی قابل فرایند، اما گران قیمت.
- بر حسب مقدار ماده نرم کننده مورد استفاده امکان تهیه صفحات سفت و شکننده تا لایه های قابل انعطاف.
- لایه ها دارای ظاهر مات.
- در گذشته استفاده از آن به عنوان یک پلیمر **ترموست** جهت ساخت دکمه.
- در حال حاضر کاربرد آن برای تهیه برچسب بدلیل خاصیت چسبندگی بسیار خوب آن.

• گلوتن:

- مهم ترین پروتئین ذخیره ایی گندم.
- فرایند آن بدلیل وجود پیوند های دی سولفید دشوارتر از کازئین، مگر در حضور مواد احیا کننده.
- دارای خواص مکانیکی شبیه به فیلم های تهیه شده از کازئین.

• سویا:

- شامل دو بخش کن گلایسین (7S) و گلایسین (11S).
- هر دو نوع پروتئین حاوی اسید آمینه سیستئین.
- دارای خواص مکانیکی شبیه به کازئین و گلوتن.





درس گفتارهای فناوری پیشرفته بسته بندی

- ایزوله سویا (۹۰ درصد پروتئین) مناسب ترین نوع آن برای تهیه فیلم.
- بهترین کاربرد در تهیه چسب، جوهر چاپ و پوشش دهی کاغذ.

• کراتین:

- ارزانتترین نوع پروتئین، قابل استخراج از مو، ناخن و پر پرندگان.
- دشوار بودن انجام فرایند آن بدلیل وجود تعداد زیاد سیستئین.
- امکان تولید فیلم محلول در آب و زیست تخریب پذیر از آن.
- دارای خواص مکانیکی ضعیف.

• کلاژن:

- پروتئین رشته ایی موجود در پوست، استخوان و تاندون.
- شکل گرفته از واحدهای تکراری گلیسین، پرولین و هیدروکسی پرولین، با فریندی دشوار.
- پلیمری قابل انعطاف، نامحلول در آب، ماده اولیه برای تهیه ژلاتین، افزودنی رایج به مواد غذایی، ماده بالقوه برای تهیه فیلم.
- تولید ژلاتین به روش های اسیدی و قلیایی.
- شکستن ساختار محکم و مارپیچی کلاژن (تروپوکلاژن) و تولید ژلاتین محلول در آب، فیلم آن حساس به رطوبت.



• پروتئین آب پنیر:

- غنی از β لاکتوگلوبولین، دارای ارزش غذایی فراوان.
- امکان استفاده از آن به عنوان پوشش خوراکی (**edible coating**).
- براحتی قابل فرایند و تهیه فیلم و لایه از آن.

• زئین:

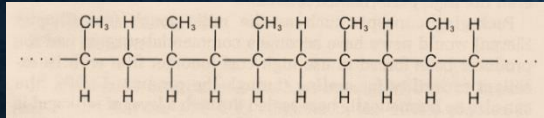
- پروتئین محلول در الکل موجود در اندوسپرم ذرت (پرولامین).
- دارای قابلیت تشکیل فیلم در سطح تجاری.
- امکان تهیه فیلم از زئین با روشهای قالب گیری، کشش و اکستروژن نمودن.
- نیاز به افزودن نرم کننده با توجه به ماهیت شکننده زئین.

• از گروه دوم مطرح ترین آنها پلیمر پلی لاکتیک اسید.

- امکان تولید راحت منومر آن (لاکتیک اسید) با انجام فرایند تخمیر بر روی کربوهیدراتها.
- تولید با صرفه اقتصادی در سالهای اخیر، دارای پتانسیل بسیار خوب برای استفاده در صنعت بسته بندی مواد غذایی.
- دارای دو ایزومر **L** و **D**.
- نوع ۱۰۰ درصدی تهیه شده از ایزومر **L** بشدت متبلور و دارای نقطه ذوب بالا.



- در صورت استفاده از مخلوط دو ایزومر، ایجاد ماده ایی آمورف با دمای انتقال شیشه ایی ۶۰ درجه سانتی گراد.
- نه چندان مناسب برای استفاده در صنعت بسته بندی مواد غذایی.
- در صورت تهیه کوپلیمر ۹۰ درصدی D و ۱۰ درصدی L، امکان تهیه فیلم با قابلیت‌های خوب جهت استفاده به عنوان بسته.
- امکان تهیه انواع فیلم با استفاده از نسبت های مختلف دو ایزومر.
- امکان انجام فرایند حرارتی در دامنه ۶۰ تا ۱۲۵ درجه سانتی گراد.
- امکان نرم کردن ساختار آن با استفاده از منومر لاکتیک اسید.
- خود عاملی در زمینه کاهش T_g
- امکان استفاده از آن برای تهیه فیلم دمشی و یا تزریق در قالب و یا پوشش خوراکی.
- در حال حاضر بیشترین بیوپلیمر تولیدی در جهان.
- **گروه سوم، بیوپلیمرهای با منشا میکروبی:**
- پلی هیدروکسی آلکوناتها (PHA) و از مهمترین آنها پلی هیدروکسی بوتیرات (PHB).
- پلی هیدروکسی بوتیرات نوعی پلیمر ترمو پلاست بطور کامل متبلور.
- تولید آن توسط دسته بزرگی از باکتریها، تولید آن به عنوان منبع انرژی و کربن در باکتری.
- وابسته بودن خواص آلکوناتها به ترکیب منومری آن و ترکیب منومری به منبع کربن و نوع میکرو ارگانیزم.
- دارای نفوذپذیری بسیار کم به بخار آب، از این نظر شبیه پلی اتیلن سبک.



پلی پروپیلن ایزوتاکتیک

- از نظر نقطه ذوب و ویژگیهای مکانیکی شبیه به **پلی پروپیلن نوع ایزوتاکتیک**.

- PHB دارای T_g حدود ۹ درجه سانتیگراد و کشش تا نقطه شکست ۳ تا ۸ درصد.

- هر چند از این نظر بشدت ضعیف تر از پلی پروپیلن ایزوتاکتیک با کشش تا نقطه شکست ۴۰۰ درصدی.

- نقطه ضعف آنها، پیر شدن پلیمر، امکان رفع آن با فرایند استرس زدایی (annealing).

- انواع با زنجیره متوسط دارای عملکردی شبیه به **الاستومرها** با نقطه ذوب پائین و تبلور کم.

- امکان بکار گیری این دسته از بیوپلیمرها در مواردی مانند بسته بندی، کاربرد های بهداشتی، کشاورزی و یا فراورده های بیومدیكال.

- استفاده از آن به عنوان پوشش پنیر و یا به عنوان چسب.

- کاهش هزینه های تولید آن به مرور زمان، با توجه به منبع میکروبی.

- سلولز های باکتریایی:**

- تولید آن در حد و اندازه آزمایشگاهی.

- دارای ظرفیت های فراوان جهت استفاده در صنعت.

- گونه های *استوباکتر پاستوریانوس* و *استوباکتر زایلینیوم* قادر به تولید آن.

- دارای ساختار شیمیایی و فیزیکی شبیه به سلولز گیاهی.

- سلولزهای گیاهی دارای مقادیری لیگنین، لزوم حذف آن از سلولز، فرایندی بشدت مخرب و عامل تخریب خواص سلولز.

- عامل کاهش درجه پلیمریزه شدن سلولز (ده مرتبه کمتر از حالت اولیه) و نیز تغییر ساختار بلورین آن



ساختار الاستومر قبل (A) و بعد (B) از اعمال نیرو



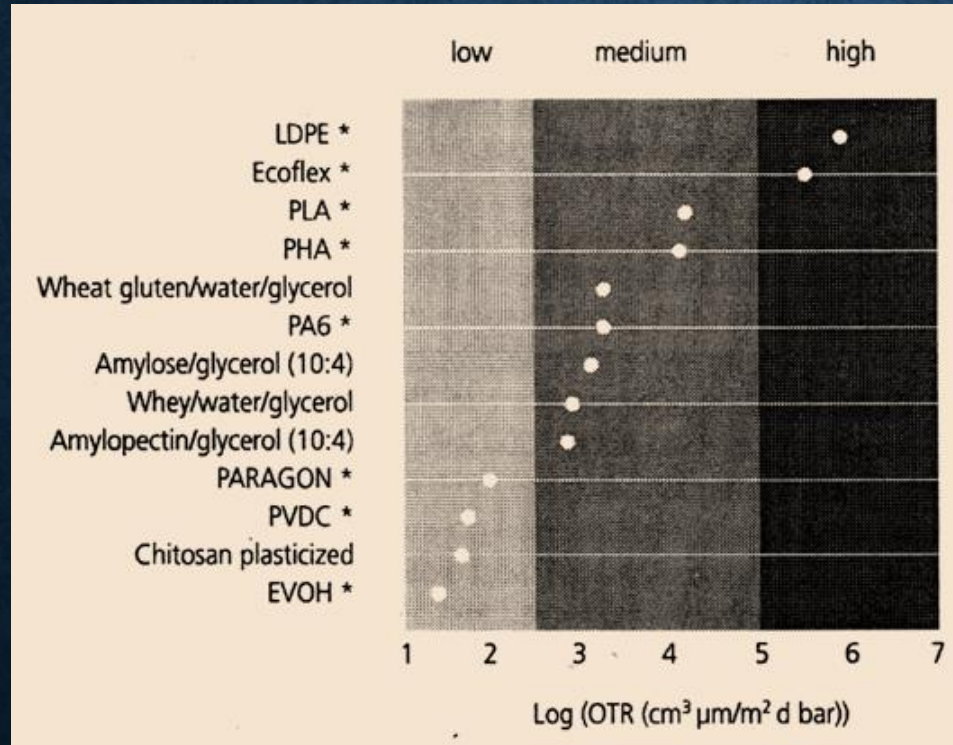
- سلولزهای باکتریایی دارای درجه پلیمریزه شدن در حد ۱۵،۰۰۰، ۱۵ برابر بلند تر از نوع گیاهی.
- امکان استفاده از آن به عنوان پوست مصنوعی، فیبر غیر قابل هضم در مواد غذایی، غشا مانع عبور صدا (acoustic) غشا جدا کننده مواد.
- متبلور بودن آن در حد ۷۰ درصد، بقیه آمورف.
- در حال حاضر دارای هزینه بالای تولید و راندمان کم.
- فقط ۱۰ درصد گلوکز تبدیل به سلولز باکتریایی.

• مقایسه ویژگیهای ممانعتی پلیمرهای طبیعی با سنتزی:

• الف: ممانعت از انتقال گاز:

- برخی مواد غذایی نیازمند شرایط اتمسفری خاص جهت حفظ کیفیت و تازگی خود.
- افزوده شدن به تعداد این دسته از مواد غذایی و بهبود روشهای MAP.
- نیاز به شناخت کافی از خواص ممانعتی لایه های مورد استفاده در بسته بندی به منظور حصول اطمینان از ثبات ترکیب گاز در بسته.
- ضرورت استفاده از ترکیب چند لایه کنار هم برای دست یافتن به حد مناسبی از نفوذ ناپذیری.
- در پلیمرهای سنتزی امکان بهره بردن از لایه های پلی آمید و پلی وینیل الکل در کنار پلی اتیلن سبک برای کنترل عبور گاز.
- پلی اتیلن سبک تامین **sealing**، استحکام مکانیکی و نفوذ ناپذیری به بخار آب.
- پیشنهاد چایگزین نمودن بعضی لایه های طبیعی با انواع سنتزی.

- لایه تهیه شده از نشاسته جایگزین مناسبی برای لایه های پلی آمید و پلی وینیل الکل جهت کنترل نفوذ گاز به بسته.
- امکان استفاده از لایه کیتوزانی برای ایجاد استحکام و لایه های تهیه شده از PHA یا PLA برای مقابله با انتقال رطوبت بجای پلی اتیلن سبک.

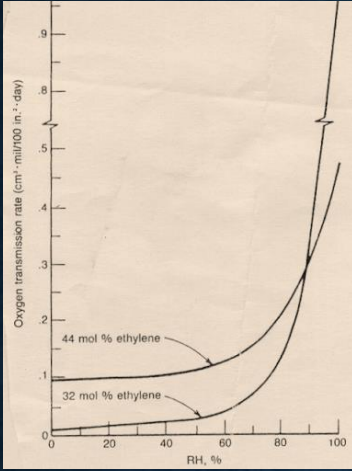


مقایسه میزان عبور اکسیژن از انواع لایه های سنتزی و طبیعی
(سانتی متر مکعب/میکرومتر/متر مربع/روز/فشار اتمسفری)

- مرتبط بودن نفوذپذیری به اکسیژن در هر لایه با نفوذپذیری آن به سایر گازها.
- پلیمرهای سنتزی دارای نسبت ثابت و ویژه خود بین نفوذپذیری به اکسیژن و دی اکسید کربن.
- صادق بودن این وضعیت در بیشتر پلیمرهای طبیعی.
- در مواردی مانند پلی لاکتیک اسید و نشاسته نفوذ پذیری دی اکسید کربن در مقایسه با اکسیژن بمراتب بالاتر از انواع سنتزی.



افزایش نفوذپذیری پلیمر
همگام با افزایش رطوبت نسبی

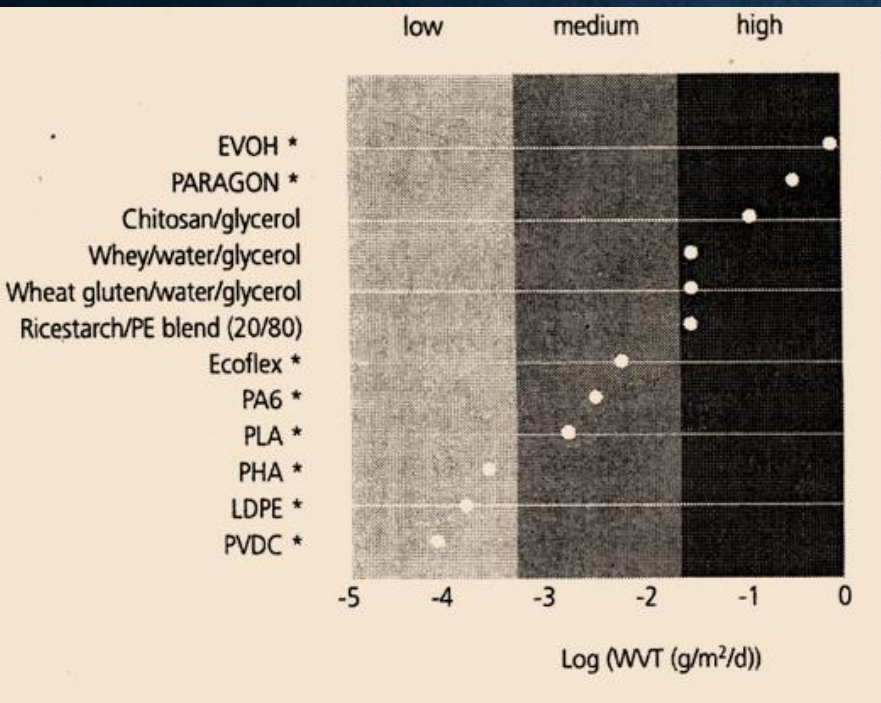


درس گفتارهای فناوری پیشرفته بسته بندی

- وابسته بودن نفوذ ناپذیری همه پلیمرها، سنتزی یا طبیعی، در برابر گازها به رطوبت نسبی.
- با افزایش میزان رطوبت، افزایش نفوذپذیری به گازها.
- از دست رفتن بخشی از ویژگی نفوذناپذیری به گاز در پلی آمید (نایلون ۶) و پلی وینیل الکل در حضور رطوبت.

• ب: ممانعت از انتقال رطوبت:

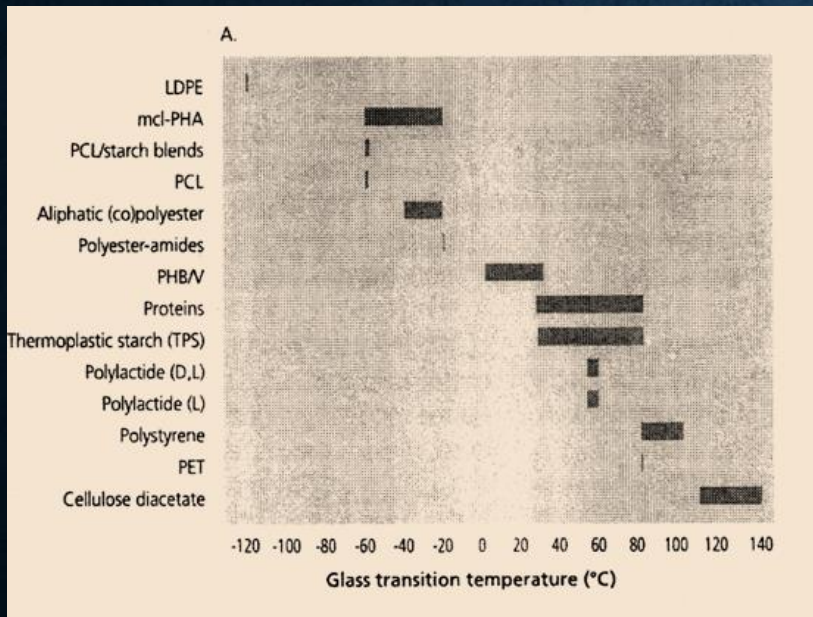
- از چالشهای بسیار بزرگ در پیش روی سازندگان پلیمرهای طبیعی بدلیل ماهیت هیدروفیل آنها.
- ضرورت حفاظت از ماده غذایی در برابر تغییرات رطوبت.
- امکان استفاده از برخی پلیمرهای طبیعی در این زمینه.
- نیاز به مطالعه بیشتر و ایجاد تغییراتی در ساختار پلیمرهای طبیعی به منظور بهبود این ویژگی.
- امکان در نظر گرفتن کراتین موجود در مو به عنوان یک مدل.
- افزایش سهم سیستئین در ساختار پروتئینی برخی لایه های تهیه شده از پروتئین.
- تعدیل برخی اسیدهای آمینه مانند سرین و تبدیل آن به سیستئین.



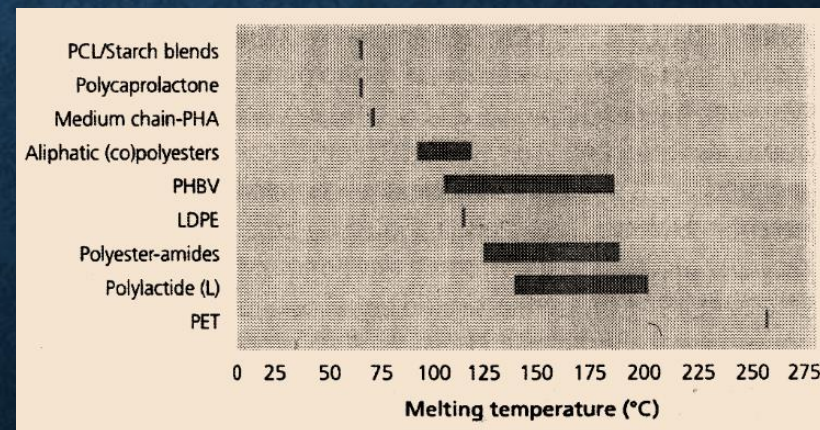
مقایسه میزان عبور بخار آب از انواع لایه های سنتزی و طبیعی
(گرم/متر مربع/روز)

• پ: ویژگیهای مکانیکی و حرارتی:

- دارای اهمیت بسیار، هم پایه با ویژگیهای ممانعتی.
- شباهت برخی از پلیمرهای طبیعی به انواع سنتزی از این جنبه خاص.
- ویژگیهای مورد نظر مانند استحکام (پلی استیرن)، انعطاف پذیری (پلی اتیلن)، قابل استفاده در درجه حرارت بالا (پلی استر).
- امکان یافتن پلیمرهای طبیعی با چنین ویژگیهایی بویژه از نظر استحکام (عدم تفاوت چشمگیر بین آنها).
- تحمل به فشار تا ۳۰۰۰ مگاپاسکال نشاسته سفت و سخت ترموپلاست تا ۵۰ مگاپاسکال در مورد PHA با حالت لاستیک مانند.
- امکان انجام tailoring، نرم کردن، مخلوط نمودن با سایر پلیمرها (خاک رس، الیاف سلولز).
- ایجاد اتصال عرضی به روش های شیمیایی.



مقایسه دمای انتقال شیشه ایی
انواع پلیمر سنتزی با طبیعی



مقایسه نقطه ذوب انواع پلیمرهای
سنتزی با طبیعی

• ت: قابلیت کمپوست شدن:

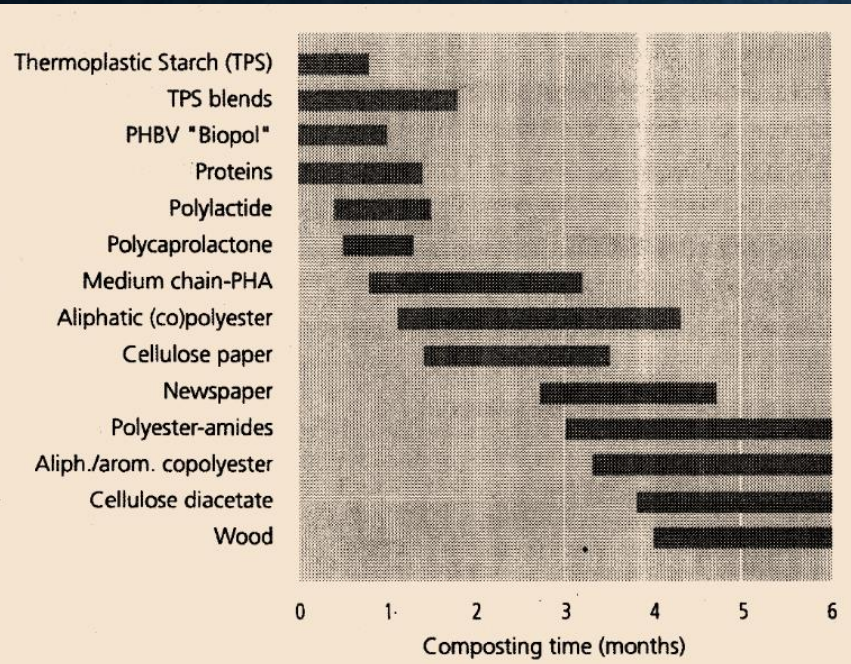
- میزان تجزیه پذیری مواد مورد استفاده جهت بسته بندی یک نگرانی و چالش بزرگ در دنیای امروز.
- از این نظر بیوپلیمرها دارای مزیت بسیار زیاد و حتی مفید برای محیط زیست.
- "زمان تجزیه پذیری" (**composting time**) عبارت است از مدت زمان مورد نیاز برای یک ماده مشخص برای از هم گسیخته شدن (**disintegration**).
- عدم امکان تشخیص ماده اولیه پس از سپری شدن این مدت زمان (تبدیل اجزا به کمتر از ۱۰ میلی متر).
- در نظر نگرفتن این زمان به معنی تجزیه کامل ماده اولیه (پلیمر مورد استفاده جهت بسته بندی)!
- در مورد انواع سنتزی تجزیه کامل گاه تا چند قرن!

• نکته مهم: ارتباط قابلیت کمپوست شدن با شدت و درجه هیدرولیز و مرطوب شدن.

- با افزایش مقاومت بیوپلیمر به رطوبت، امکان تجزیه پذیری آن کمتر.
- هر چه امکان تجزیه پلیمر سریعتر، فیلم دارای ویژگیها (خواص ممانعتی) کمتر.
- لزوم توجه به ورود برخی مواد سمی و خطرناک مانند فلزات سنگین از بیوپلیمرها به طبیعت.

• تفاوت فیلم/پوشش خوراکی با قابل تجزیه شدن.

- در حالت اول پلیمر مورد استفاده و افزودنیها از نوع خوراکی،
- تغییرات ایجاد شده فقط ناشی از اعمال حرارت، تغییر pH، حذف آب و ...
- امکان بروز حساسیت در برخی افراد نسبت به بعضی پلیمرهای طبیعی، ضرورت اعلام ترکیب فیلم.
- تجزیه پذیر بودن فیلم در صورت انجام تعدیلهای شیمیایی یا افزودن مواد غیر خوراکی.
- تبدیل فیلم به آب، متان و یک توده بیومس توسط میکروارگانیسمها.



مقایسه مدت زمان مورد نیاز برای کمپوست شدن بیوپلیمرها با همتایان سنتزی خود بر حسب ماه



• خصوصیات فیزیکوشیمیایی پلیمرهای طبیعی جهت استفاده در صنعت بسته بندی:

• کاربرد به دو صورت پوشش (**coating**) و لایه (**film**).

- در حالت اول غوطه ور نمودن محصول/افزوده در مایعی حاوی یک نوع پلیمر، تشکیل یک لایه نازک بر روی آن.
- مشهورترین پلیمر مورد استفاده کیتوزان جهت پوشش توت فرنگی.
- دارای خاصیت ضد میکروبی بسیار خوب و مقابله موثر با قارچها.
- نوعی پوشش نیم تراوا (**semi-permeable**) کمک به تعدیل فضای زیر/درون محصول/افزوده.
- برای پوشش دهی، تهیه محلول ۱/۵-۱ درصد. افزودن ۱/۵-۱ گرم کیتوزان به ۸۰ میلی لیتر آب، افزودن ۲/۵ میلی لیتر اسید کلریدریک ۱۰ نرمال.
- پس از حل شدن کامل، تنظیم pH تا ۵/۶.
- برای بهبود قابلیت مرطوب شدن، افزودن ۰/۱ میلی لیتر Tween 80 و در نهایت به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رساندن.
- کاهش قابل ملاحظه شدت تنفس و تولید دی اکسید کربن و تشدید آن با افزایش غلظت کیتوزان در محلول.
- افزایش عمر نگهداری بدلیل اثر **fungistatic** بسیار خوب.
- جلوگیری از رشد باکتریهای گرم مثبت مانند لاکتوباسیلوس مونوسییتوزنوز و استافیلوکوکوس ارئوس، تاثیر ناچیز بر باکتریهای گرم منفی مانند انواع سدوموناسها.
- سفتی مناسب توت فرنگی پس از یکماه نگهداری و افزایش اسیدیتته قابل تیترا.
- اثر گذاری لایه یا پوشش به عنوان حافظ محصول/افزوده در مقابل آسیبهای مکانیکی مانند خراشیدگی و لهیدگی (**bruising**).
- در بحث خواص ممانعتی، لزوم توجه به مواردی مانند قطبیت (**polarity**)، نوع و میزان نرم کننده.
- به عنوان مثال لایه های قطبی حاصل از پروتئین دارای **نفوذپذیری** بالا به ترکیبات قطبی مانند آب و **نفوذناپذیری** خوب در مقابل اکسیژن، عطر و طعم و روغن.

ADVANCED FOOD PACKAGING

- *Professor Mahdi Kadivar*
- *Department of Food Science*
- *Isfahan University of Technology*

Fall 2020