

ساختارهای بسته‌بندی‌های انعطاف‌پذیر مورد استفاده در تیمارهای فشار بالا

(ترجمه)

مریم حبیبی^{۱*}، مهدی فرهودی^۲

تاریخ دریافت مقاله: شهریورماه ۱۳۹۳

تاریخ پذیرش مقاله: آبان ماه ۱۳۹۳

چکیده

این مقاله به بررسی اثرات احتمالی اعمال همزمان فشار (P) و دما (T) بر روی فیلم‌های پلی‌مری مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی در هنگام فرآیند پاستوریزاسیون و استریلیزاسیون فشار بالا می‌پردازد. مدل‌سازی نظری و داده‌های آزمایشگاهی در این مقاله مورد بحث قرار گرفته‌اند. در واقع، اثرات برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیری که در فیلم‌های تک لایه و چندلایه ممکن است رخ دهند، مورد بررسی قرار گرفته و ارتباط آن‌ها با تغییرات ساختاری و خواص مورفولوژیک مواد پلی‌مری تحت شرایط دما/فشار مختلف در موارد کاربردی خاص مورد ارزیابی قرار گرفته است. در پاسخ به شرایط فشاری و یا دمایی، ممکن است در بخش‌های آمورف و بلوری فیلم پلی‌مری، تغییرات ساختاری رخ دهد که به نوبه خود منجر به ایجاد اثرات محسوسی در خواص مواد بسته‌بندی می‌شود. توجهی خاص به مسائلی نظیر تغییرات غیر قابل برگشت در خواص کاربردی (نفوذناپذیری نسبت به گازها و بخار آب، پدیده جذب و پدیده مهاجرت)، خواص مکانیکی ماده بسته‌بندی (مرتبط با اصلاح درجه تبلور)، پدیده زمانمندی در فاز آمورف،

لایه لایه شدن فیلم‌های چند لایه، تغییر فاز از حالت لاستیکی به حالت شیشه‌ای ناشی از اعمال فشار و پلاستیسیته ناشی از جذب ترکیبات با وزن مولکولی کم شده است.

فرآوری فشار بالا (HPP) یک روش نگه‌داری مواد غذایی است که باعث حفظ ویژگی‌های طبیعی حسی و تغذیه‌ای مواد غذایی با حداقل افت کیفی آن می‌شود. در واقع، فرآیند غذاهای بسته‌بندی‌شده با این روش علاوه بر اینکه سبب حفظ بهتر بافت و ویژگی‌های تغذیه‌ای ماده غذایی می‌شود، زمان ماندگاری آن‌ها را افزایش می‌دهد. از دیدگاه صنعتی، انتخاب مواد پلی‌مری و ساختار مناسب برای بسته‌بندی هنگامی که فشار و دمای بالا به صورت همزمان برای فرآیندهای استریلیزاسیون فشار بالا بکار گرفته می‌شوند، بسیار مهم است. در ارتباط با کاربردهای صنعتی این فرآیند، پیش‌بینی اثرات احتمالی تیمار بر روی ساختار و مورفولوژی مواد بسته‌بندی، موضوع مهمی است که به نوبه خود می‌تواند اثرات مربوط به خواص مکانیکی و خواص کاربردی (مانند نفوذناپذیری نسبت به گازها و بخار آب) و زیبایی‌شناسی (وضوح کافی مواد غذایی برای بیننده) را تحت تأثیر قرار بدهد. در واقع، اصلاح میزان تبلور، تغییرات دانسیته بخش‌های آمورف و پدیده‌های هیدرولیز احتمالی ممکن است مانع از استفاده مواد بسته‌بندی برای کاربرد در فشار بالا گردد. علاوه بر این، فیلم‌های قابل انعطاف چند لایه ممکن

۱- دانشجوی کارشناسی رشته علوم و صنایع غذایی دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی.

(*) مترجم مسئول: maryamhabibi91@gmail.com

۲- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی کشور، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران. (farhoodi@sbm.ac.ir)

افزایش دما پیدا می‌کند. پاستوریزاسیون فشار بالا برای غیرفعال کردن باکتری‌ها و نوعی از آنزیم‌های مقاوم در برابر فشار کافی نمی‌باشد، بنابراین از مرحله استریلیزه که تلفیقی از دما و فشار است، استفاده می‌شود. با توجه به منابع مربوط به فرآیند HPP می‌توان دید که روش‌های زیادی برای فیلم‌های بسته‌بندی بکار گرفته شده و این ثابت می‌کند که بسته، برای اینکه برای روش HPP مناسب باشد، باید به اندازه کافی انعطاف‌پذیر باشد تا اینکه فضای خالی داخل بسته را کاهش داده و در حد امکان اندازه غذای داخل بسته را کاهش دهد. به علاوه انتخاب مواد برای فیلم‌های بسته‌بندی انعطاف‌پذیر مورد استفاده در فرآیند فشار بالا باید تضمین‌کننده این موضوع باشد که فشار بالای فرآیند و استرس ایجاد شده در نتیجه فرآیند فشار بالا، یکپارچگی بسته‌بندی را تحت تأثیر قرار ندهد و خواصی نظیر نفوذپذیری بسته‌بندی را تغییر نمی‌دهد. همچنین اعمال فشارهای مکانیکی و حرارتی مربوط به فرآیند فشار بالا نباید سبب افت درزبندی حرارتی^۷ بسته‌بندی شود. در حقیقت در بعضی موارد، نمی‌توان از فرآیند فشار بالا استفاده کرد.

همان‌طور که در منابع ذکر شده است، این روش در بعضی مواقع روی خواص فیلم‌های انعطاف‌پذیر بسته‌بندی اثر منفی می‌گذارد، مثلاً نفوذناپذیری آن را در برابر دی اکسید کربن، اکسیژن و بخار آب کاهش می‌دهد. در این زمینه، مقاله‌های زیادی هست که تأثیر فشار را روی فرآیندهای مهاجرت^۸، جذب و همچنین اثر این فرآیند را روی ساختار، مورفولوژی^۹، خواص مکانیکی و کاربردی (نظیر خواص ممانعت‌کنندگی نسبت به گازها) بسته‌بندی مورد مطالعه قرار داده‌اند. در واقع ممکن است اصلاح سطح تبلور^{۱۰}، تغییرات مناطق آمورف^{۱۱} و پدیده‌های هیدرولیز^{۱۲} مانع استفاده از روش فشار بالا در بسته‌بندی

است در برخی از موارد، پدیده لایه لایه شدن را نشان دهند که در نهایت منجر به تغییرات غیرقابل قبول در ساختار ماده بسته‌بندی می‌شود.

واژه‌های کلیدی

فرآیند فشار بالا^۱ (HPP)، پاستوریزاسیون^۲، استریلیزاسیون^۳ و بسته‌بندی انعطاف‌پذیر.

۱- مقدمه

در میان روش‌های جدید معرفی شده برای بهبود کیفیت، مدت ماندگاری و ایمنی مواد غذایی، روش فرآوری فشار بالا (HPP) به عنوان یک روش نگه‌داری مواد غذایی تلقی می‌شود. این روش، همه خواص طبیعی و تغذیه‌ای مواد بسته‌بندی شده را حفظ می‌کند. در حقیقت این روش اغلب بافت اصلی و کیفیت تغذیه‌ای را حفظ و عمر انباری مواد را افزایش می‌دهد.

در روش فرآوری فشار بالا، فشار زیاد (حدود ۸۰۰-۳۰۰ مگاپاسکال^۴ و مدت زمان چند دقیقه) بر روی ماده بسته‌بندی اعمال می‌شود تا تعداد میکروارگانیسم‌ها^۵ کاهش یافته و آنزیم‌ها تحت تأثیر مکانیسم‌های القا شده مکانیکی غیرفعال شوند. فشار بالا توسط یک مایع محبوس شده در یک مخزن انجام می‌شود. فرآیند شامل یک حرارت‌دهی مقدماتی ماده بسته‌بندی شده، مایع محبوس شده و در ادامه تنظیم فشار است. مرحله پاستوریزه کردن در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و مرحله استریلیزاسیون با توجه به نوع غذا در دمای بالاتر (۹۰-۶۰ سانتی‌گراد) انجام می‌شود. از آنجایی که فرآیند پاستوریزاسیون آدیاباتیک^۶ تعیین‌کننده افزایش یکنواخت دمای مقدماتی است، بنابراین دمای واقعی فرآیند، بستگی به فشار حاصله دارد. پیش‌بینی می‌شود با افزایش هر ۱۰۰ مگا پاسکال افزایش فشار به میزان ۲ تا ۴ درجه سانتی‌گراد

- 7- Heat sealing
- 8- Migratory
- 9- Morphology
- 10- Crystallinity
- 11- Amorphous
- 12- Hydrolysis

- 1- High pressure processing
- 2- Pasteurization
- 3- Sterilization
- 4- Mega pascal
- 5- Microorganisms
- 6- Adiabatic

مواد شود. همچنین مواردی که مربوط به ظاهر بسته‌بندی است (دیده شدن محصول، ظریف‌کاری‌های بسته‌بندی، عدم شکستگی و آسیب ساختار بسته‌بندی) همیشه مصرف‌کننده را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در ارتباط با بسته‌بندی‌های چند لایه مبحث دیگر فرآیند لایه لایه شدن است که سبب ایجاد ساختاری غیرقابل قبول شده و یکپارچگی بسته‌بندی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. علاوه بر عدم توجه اقتصادی فرآیند فشار بالا در کاربردهای صنعتی، همه چالش‌های موجود در فرآیند فشار بالا (به ویژه زمانی که این فرآیند با اعمال دمای بالا نیز همراه است) سبب می‌شود نیاز به مواد بسته‌بندی و ساختارهای بسته‌بندی مناسب‌تر احساس شود. موارد مربوط به فناوری بسته‌بندی می‌بایست در کنار مباحث مرتبط با مواد غذایی (نظیر غیرفعال شدن آنزیم‌ها، میکروارگانیسم‌ها و واکنش‌های شیمیایی که منجر به تولید ترکیبات سمی می‌شود) مورد بررسی قرار گیرد. با توجه به این موضوع، در انتخاب یک بسته‌بندی با ساختار مناسب برای فرآیند فشار بالا، مباحث مورد توجه تولیدکنندگان غذا (نظیر اعمال فرآیند مناسب، افزایش زمان ماندگاری، جنبه اقتصادی و بحث حمل‌ونقل و توزیع) نیز می‌بایست مورد توجه قرار گیرد.

در واقع توسعه صنعتی فرآیند فشار بالا، نیاز به انجام تحقیقات گسترده و عمیق بر روی مواد غذایی مورد بسته‌بندی و مواد بسته‌بندی‌کننده دارد. همچنین عمده مطالب و تحقیقات صورت گرفته در مورد فرآیندهای فشار بالا، خصوصاً فرآوری فشار بالا (HPP)، در دماهای پایین (۳۰-۱۰) و دماهای متوسط (۶۰-۴۰) صورت گرفته است؛ بنابراین مطالعات عمیق در مورد خواص شیمیایی و فیزیکی مواد بسته‌بندی و همچنین بهبود بسته‌بندی برای طراحی‌های صنعتی نیاز است. این امر می‌تواند منجر به ایجاد یک مدل دقیق و قابل اعتماد از پدیده‌های فیزیکی شیمیایی که در ساختار بسته‌بندی در طی عملیات فشار بالا اتفاق می‌افتد، شود؛ که در نهایت اساس یک طراحی مهندسی

موفقیت‌آمیز را برای فرآیند کامل عملیات فشار بالا فراهم می‌سازد.

۲- تأثیر شرایط اصلاح روی خواص ساختاری و مورفولوژیکی^۱ فیلم‌های پلی‌مری: دمای انتقال شیشه‌ای، دمای ذوب، دانسیته و بلورینگی^۲

علاوه بر نقص‌هایی که در روش فشار بالا در ارتباط با لایه لایه شدن ساختارهای چندلایه وجود دارد و در بخش ۶ به آن‌ها اشاره خواهد شد، این روش می‌تواند اثراتی بر روی خواص مورفولوژیکی عمده مواد پلی‌مری که در بسته‌بندی‌های انعطاف‌پذیر مورد استفاده قرار می‌گیرند، داشته باشد که به نوبه خود می‌توانند منجر به ایجاد تغییراتی در خواص مکانیکی و کاربردی خود بسته‌بندی گردند. در این تحقیق به طور خلاصه اثرات فرآیند فشار بالا بر روی دمای ذوب مناطق کریستالی (T_m)، دمای انتقال شیشه‌ای مناطق آمورف (T_g) و تغییر در درجه بلورینگی ماده مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به موضوع تغییرات دانسیته که در مناطق آمورف شیشه‌ای پلی‌مرها در نتیجه پدیده زمانمندی^۳ و تحت تأثیر اثرات ترکیبی فشار و دما رخ می‌دهد، اشاره شد. همه این اثرات همراه با پدیده لایه لایه شدن که قبلاً به آن اشاره شد، سبب شد که ما یک "دریچه فرآیندی" را تعریف کنیم که تحت تأثیر آن بتوانیم شرایط فرآیند فشار بالا را به گونه‌ای تعریف کنیم که ماده بسته‌بندی بتواند به صورت ایمن و بدون هیچگونه تغییر نامطلوبی در خواص مکانیکی، کاربردی و حفظ ظاهر زیبا مورد استفاده قرار گیرد.

1- Morphologic

2- Crystalline

3- Aging

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون

نشان دادند که در فشارهای بالاتر از ۲۰ مگاپاسکال مدل‌های نظری کریستالیزاسیون بر اساس این فرضیه، تطابق بسیار خوبی با داده‌های آزمایشگاهی دارند. بر این اساس، اگر داده‌های آزمایشگاهی یا نظری در ارتباط با وابستگی T_m و T_g به فشار دسترس باشد، می‌توان یک نقشه فرآیندی ایجاد کرد که مناطق کریستالیزاسیونی را که منطبق با شرایط کاری فشار-دما است گزارش کند (پیکان نقطه‌چین در نمودار ۱ را مشاهده نمایید). این نقشه به ما این امکان را می‌دهد که بر اساس تاریخچه دما/فشار فرآیند فشار بالا را به طور مطلوبی تنظیم کنیم به طوری که از پدیده ذوب/کریستالیزاسیون نابجای ماده بسته‌بندی در حین فرآیند جلوگیری شود. لازم به ذکر است که این رخدادها زمانی پیچیده‌تر می‌شود که فرآیند فشار بالا با جذب قابل توجه ترکیبات با وزن مولکولی کم به پلی‌مر همراه می‌شود. در حقیقت در این مورد کاهش T_m و T_g با جذب ترکیبات با وزن مولکولی کم پیشرفت می‌کند و به طور مؤثری بر تصویر فیزیکی رسم شده در (نمودار ۱) تأثیر می‌گذارد. در منابع به یک مدل نوعی اشاره شده است که به طور کمی ستیک کریستالیزاسیون یک پلی‌مر نیمه کریستالی خالص تحت فشار را در شرایط کریستالیزاسیون غیرهم‌دما توصیف می‌کند که با فرمولاسیون غیر هم‌دما مدل کلاسیک^۸ (KAE) نشان داده شده است. در این مدل فرض بر این است که سرعت تغییر شکل فاز کریستالی متناسب با مقدار جزء غیرکریستالی موجود در ماده بوده و تابعی از شاخص سرعت کریستالیزاسیون است. شاخص سرعت کریستالی تابعی از شاخص تحرک بوده و بستگی به دمای انتقال شیشه‌ای سامانه و شاخص ترمودینامیکی (وابسته به دمای ذوب سیستم) دارد. نسخه اصلاح شده تئوری KAE به طور موفقیت‌آمیزی در مورد پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک^۹ و پلی‌آمید^{۱۰} بکار گرفته شد که فقط موارد ایزوبار^{۱۱} (فشار ثابت) را مورد بررسی قرار می‌دهد. این

8- Kolmogoroff-avrami-evans

9- Isotactic

10- Poly omid

11- Isobaric

۱-۲- تغییر در درجه بلورینگی تحت تأثیر فرآیند

فشار بالا

ستیک کریستالیزاسیون^۱ نتیجه ترکیبی دو شاخص است: نیروی محرکه ترمودینامیکی^۲ که با کاهش دما در زیر دمای ذوب افزایش می‌یابد و شاخص تحرک^۳ که مربوط به رشد ناحیه کریستالی بوده و با افزایش دما در بالای دمای انتقال شیشه‌ای افزایش می‌یابد. این عامل یک تعادل در سرعت کریستالیزاسیون می‌شود که در یک دمای میانی که بین T_g و T_m واقع شده است به حد ماکزیمم خود می‌رسد (نمودار ۱). در حقیقت سرعت کریستالیزاسیون در T_g (به خاطر تحرک کم ماکرومولکول‌ها) و در T_m (به خاطر فقدان نیروی محرکه ترمودینامیکی) صفر است. گستره‌ای از دما در بین این دو محدوده دمایی قابل شناسایی است که به عنوان محدوده با سرعت کریستالیزاسیون غیرصفر^۴ شناخته شده است. منطقی است که چنین رفتاری هم در شرایط کریستالیزاسیون تحت فشار اتمسفری و هم برای کریستالیزاسیون در فشار بالا قابل مشاهده است. از آنجایی که بالا رفتن فشار سبب افزایش هر دو T_m و T_g می‌شود، تغییر موقعیت ناحیه کریستالیزاسیون غیرصفر به سمت دماهای بالاتر با افزایش فشار انتظار می‌رود که سبب افزایش هر دو شاخص T_m و T_g می‌شود. این امر سبب می‌شود که در فشارهای بالاتر موقعیت هندسی بیشینه سرعت کریستالیزاسیون به سمت دماهای بالاتر حرکت کند (نمودار ۱). متأسفانه گزارش مطالعاتی در زمینه اثر دما و فشار بر روی سرعت کریستالیزاسیون پلی‌مرها در فشارهای مربوطه در دسترس نیست تا تأییدکننده این تصویر فیزیکی باشد. اگرچه در مورد پلی‌پروپیلن مطالعه جامعی توسط زیدیم^۵، پیرس^۶، و میجر^۷ در سال ۲۰۰۱ انجام شد. آن‌ها

1- Crystallization kinetics

2- Thermodynamic

3- Mobility factor

4- Non-zero crystallization rate

5- Zuidema

6- Peters

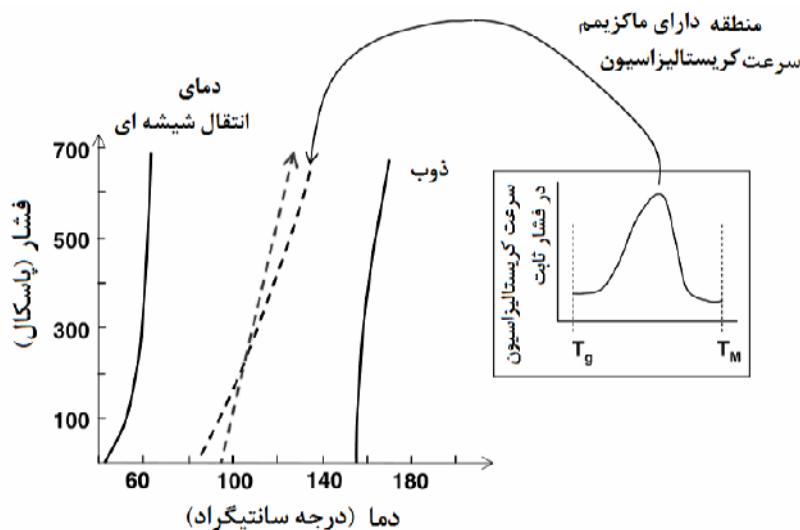
7- Meijer

رویکرد با یک تقریب می‌تواند در مورد تیمارهای غیرایزوبار توسعه یابد. به این ترتیب که اثر تاریخچه حرارتی مدنظر قرار گیرد و با فرض اینکه سامانه در هر لحظه با مقادیر T_g و T_m آن که تحت تأثیر مقدار فشار در آن لحظه است توصیف می‌شود (رویکرد نیمه تعادلی). در نتیجه، بر اساس یافته‌های حاصل از محققان، مدل‌های قابل اطمینانی که بتوانند به طور مؤثر سنتیک کریستالیزاسیون را در شرایط غیر ایزوترم^۱ و غیرایزوبار^۲ فشار بالا توصیف کنند در منابع در دسترس نیستند. چنین نتیجه‌ای در مورد مدل‌های مربوط به سنتیک کریستالیزاسیون فشار بالای ترکیب پلی‌مر جزء نفوذکننده نیز صدق می‌کند. بنابراین، تصویر فیزیکی رسم شده در (نمودار ۱) هنوز به طور محتاطانه مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۲-۲- تأثیر فشار و ترکیبات با وزن مولکولی کم بر روی دمای انتقال شیشه‌ای

همان‌طور که در بخش ۱-۲ به آن اشاره شد جهت تعیین اثرات فرآیند فشار بالا بر روی درجه بلورینگی فیلم‌های

پلی‌مری مواجه شده با فشار بالا، لازم است که اثرات فشار را بر روی T_g و T_m بدانیم. اگر در طی فرآیند فشار بالا انتقال شیشه‌ای رخ دهد، می‌تواند اثر قابل توجهی بر روی خواص مکانیکی بگذارد. علاوه بر این، تأثیری که فشار بر روی افزایش دمای ذوب می‌گذارد، سبب می‌شود که امکان استفاده از آن ماده در شرایط فشار بالا امکان‌پذیر باشد. در این بخش و در ادامه مطلب اثرات فشار را بر روی دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب مرور می‌کنیم. دمای انتقال شیشه‌ای فیلم پلاستیکی هم تحت تأثیر اثر مکانیکی فشار هیدرواستاتیکی^۳ قرار می‌گیرد که سبب افزایش T_g می‌شود و هم تحت تأثیر جذب ترکیبات با وزن مولکولی کم از مایع داخل بسته‌بندی به پلی‌مر بسته‌بندی قرار می‌گیرد. این ترکیبات مانند عامل نرم‌کننده عمل کرده و نهایتاً دمای انتقال شیشه‌ای را کاهش می‌دهند. به طور کامل‌تر می‌توان گفت که جذب ترکیبات با وزن مولکولی کم تحت تأثیر هر دو تیمار دما و فشار قرار می‌گیرد.



نمودار ۱- مثالی از وابستگی T_g و T_m به فشار، برای یک ماده پلی‌مری که در دمای محیط حالت شیشه‌ای دارد. فلش‌های خط چین نشان‌دهنده مسیر فشار- دما در یک فرآیند فشار بالا هستند. رفتارهای T_g و T_m به صورت تابعی از فشار برون‌یابی داده‌ها را به ویژه برای PLA در فشار بالای ۲۰۰ مگا پاسکال نشان می‌دهند.

1- Not isothermal

2- Not isobaric

سامانه نمی‌تواند در مقیاس زمانی آزمایشگاهی به یک حد تعادل برسد. مدل‌های زیادی توسعه یافته‌اند که اساس آن‌ها محاسبه حجم آزاد پلی‌مر نفوذکننده ممکن است بر اساس روش‌های مختلف صورت گیرد، از نظریه مقدماتی تم بال^۷ و گُتن^۸ (سال ۱۹۵۹ و ۱۹۶۱) گرفته تا روش‌های جدیدتری که در آن‌ها اثر فشار و جزء نفوذکننده بر روی حجم آزاد در نظر گرفته شده است. کاربرد معادله کلاسیک رابطه حالت برای محاسبه حجم آزاد توسط سیم‌ها و سام سنسکی^۹ در سال ۱۹۶۹ موفقیت‌آمیز بوده است. نکته حائز اهمیت نهایی اینست که تأثیر حضور نواحی کریستالی تحت تأثیر فشار بر روی دمای انتقال شیشه‌ای فاز آمورف در نظر گرفته شود. در حقیقت نواحی کریستالی مانعی را در برابر حرکت فاز آمورف ایجاد می‌کنند که بر روی حرکت‌های ساختاری آن‌ها تأثیر می‌گذارد. بنابراین مدل‌های دو فازی مربوط به اثر فشار بر روی دمای انتقال شیشه‌ای که اثر مناطق کریستالی و آمورف بر روی یکدیگر را بررسی نمی‌کنند، برای بررسی اثر محدودیت تحرک ایجاد شده به وسیله کریستال‌ها بر روی دمای انتقال شیشه‌ای نامناسب هستند. اگرچه به عنوان یک تقریب اولیه، مدل‌های مرور شده در این بخش می‌توانند برای پلی‌مرهای نیمه کریستالی نیز بکار روند، با فرض اینکه اثر فشار و ترکیبات جذب شده بر روی فاز آمورف پلی‌مر مشابه همان اثری است که در پلی‌مرهای کاملاً آمورف اتفاق می‌افتد. برای نشان دادن پدیده مورد بحث، در (نمودار ۲) اثر فشار بر روی دمای انتقال شیشه‌ای برای چندین فیلم پلی‌مری متداول در کاربردهای بسته‌بندی مواد غذایی گزارش شده است. این نتایج آزمایشگاهی با استفاده از یک دایلاتومتر^{۱۰} جیوه‌ای فشار بالا حاصل شده‌اند. اگرچه ماکزیمم فشار در دسترس ۲۰۰ مگاپاسکال بود که کمتر از ماکزیمم فشار مورد استفاده در فرآیند فشار بالاست، با این حال این داده‌ها یک نمایش مفید از

درست است که فرآیند فشار بالا سبب پیشرفت درجه بلورینگی پلی‌مر می‌شود، ولی اثرات ترکیبی ناشی از فشار و جذب ترکیبات با وزن مولکولی کم، می‌تواند سبب افزایش شکنندگی پلی‌مرهای لاستیکی یا نرم شدن حالت لاستیکی پلی‌مرهای ذاتاً کریستالی شود. تلاش زیادی در راستای مدلسازی رابطه دمای انتقال شیشه‌ای با غلظت نفوذکننده، فشار و خواص فیزیکوشیمیایی جزء نفوذکننده و پلی‌مر صورت گرفته است. نظریه‌های اولیه مطرح شده در این زمینه فقط تأثیر غلظت جزء نفوذکننده را در نظر می‌گرفتند، در حالی که پیشرفت‌های اخیر بر اساس معادله حالت^۱ (EoS) تأثیر فشار را نیز در نظر گرفته‌اند. در این راستا، یکی از مدل‌های اولیه برای دمای انتقال شیشه‌ای تئوری پیشنهاد شده توسط گیبس^۲ و دی - مارزیو^۳ است. این مدل احتمال رخداد یک انتقال ترمودینامیکی درجه ۲ را در دمای T_2 در حالی که انتروپی^۴ تغییر شکل سامانه معادل با صفر است، تعیین می‌کند. تحقیقات زیادی بر اساس کاربرد مدل سیال شبکه^۵ (LF) ارائه شده توسط سانچز و لاکومبی^۶ صورت گرفته است. این مدل معادله تئوری حالت است و قادر است رفتار ترمودینامیکی پلی‌مرهای خالص و ترکیب پلی‌مر و اجزاء نفوذکننده را به صورت تابعی از فشار و ترکیب ماده بررسی کند. استفاده از این روش برای ارزیابی انتروپی، نشان‌دهنده اینست که چطور سامانه‌های پلی‌مر-نفوذکننده مختلف می‌توانند رفتارهای متفاوتی را در نتیجه ماهیت متفاوت جزء نفوذکننده و پلی‌مر نشان دهند. تئوری‌های دیگری وجود دارند که انتقال شیشه‌ای را بر اساس فرمول سنتیک محض مدلسازی می‌کنند که اساس آن‌ها تئوری‌های حجم آزاد برای تحرک مولکولی است. بر اساس این تئوری‌ها دمای انتقال شیشه‌ای سیستم زمانی اتفاق می‌افتد که بخش حجم آزاد پلی‌مر به کم‌تر از یک حد آستانه می‌رسد به گونه‌ای که تحرک مولکول‌ها به حدی کاهش می‌یابد که

1- Equation of state

2- Gibbs

3- Di Marzio

4- Entropy

5- Lattice fluid

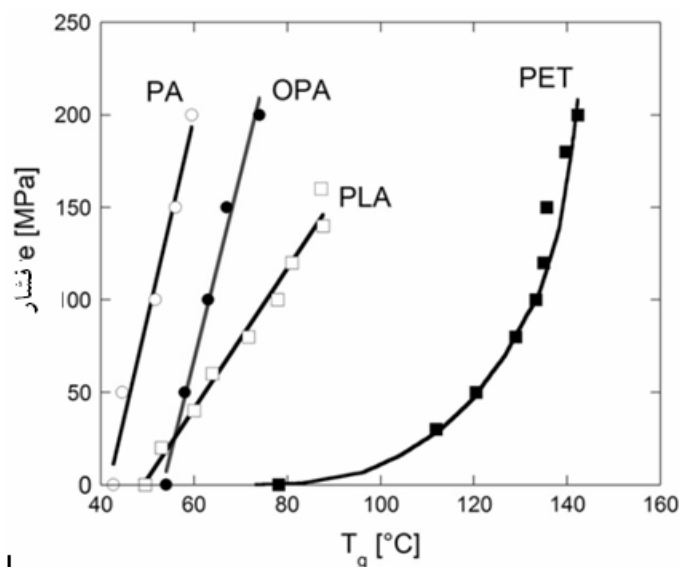
6- Sanche and Lacombe

7- Tumbull

8- Turnbull and Cohen

9- Simha and Somcynsky

10- Dilatometer



نمودار ۲- وابستگی دمای انتقال شیشه‌ای PA، OPA، PLA و PET به فشار که از آزمایشات دایلاتومتریک (در قدرت حرارتی بالا) فشار بالا حاصل شده‌اند.

پلی‌آمید، پلی‌آمید جهت‌دهی شده (OPA) و پلی‌اتیلن ترفتالات (۳) مورد استفاده در ساختارهای بسته‌بندی چند لایه که در معرض فرآیند پاستوریزاسیون فشار بالا (دمای شروع ۲۵ درجه سانتی‌گراد) یا استریلیزاسیون فشار بالا (دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد) قرار گرفته‌اند، نشان داده شده است. در واقع وقتی در داخل بسته‌بندی ترکیبات با وزن مولکولی کم وجود دارند، رفتار آن تحت تأثیر فشار بود،

چگونگی افزایش Tg با فشار را نشان می‌دهند. تفاوت‌های کمی و کیفی در بین پلی‌مرهای مختلف آشکار هستند. بر اساس این نتایج آزمایشگاهی امکان تجسم حالت نواحی آمورف یک پلی‌مر در طی فرآیند فشار بالا وجود دارد. در (جدول ۱) برخی از این حالت‌های فرضی برای برخی از فیلم‌های پلی‌مری تجاری (پلی‌لاکتیک اسید)،

جدول ۱- حالت فرضی برای فیلم‌ها در شرایط فرآیند فشار بالا

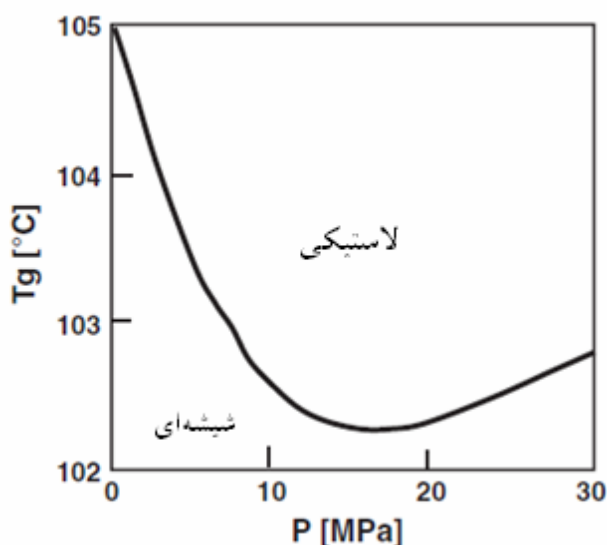
استریلیزاسیون (T=90±15°C)			پاستوریزاسیون (T=25±40°C)			
Mpa ۷۰۰	Mpa ۵۰۰	Mpa ۲۰۰	Mpa ۷۰۰	Mpa ۵۰۰	Mpa ۲۰۰	
لاستیکی	لاستیکی	لاستیکی	لاستیکی	لاستیکی	لاستیکی	PP
شیشه‌ای	لاستیکی	لاستیکی	شیشه‌ای	شیشه‌ای	شیشه‌ای	PA
شیشه‌ای	لاستیکی	لاستیکی	شیشه‌ای	شیشه‌ای	شیشه‌ای	OPA
شیشه‌ای	شیشه‌ای	شیشه‌ای	شیشه‌ای	شیشه‌ای	شیشه‌ای	PET

2- Oriented polyamid

3- Polyethylene terephthalate

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون
بسته‌بندی

1- Poly lactic acid



نمودار ۳- تأثیر فشار CO₂ بر روی دمای انتقال شیشه‌ای PMMA که در تماس با آن قرار گرفته است.

مدل اولیه معرفی شده توسط سایمن و گلاتزل^۲ ارائه شده است. روش‌هایی مبتنی بر ترمودینامیک^۳ منطقی توسعه یافتند که اثر ترکیبی جذب نفوذکننده و اثر مکانیکی فشار را در نظر می‌گرفتند.

تئوری LF که در بخش ۲،۲ به آن اشاره شد، می‌تواند برای پیش‌بینی اثر ترکیبی فشار و غلظت جزء نفوذکننده بر روی دمای ذوب ناحیه کریستالی پلی‌مر نیمه‌کریستالی مورد استفاده قرار گیرد. بر اساس این مدل، اسکرودمو^۴ و همکاران در سال ۲۰۰۵ اثر فشار را بر روی دمای ذوب پلی‌مرهای نیمه‌کریستالی با به‌کارگیری مدل سیال شبکه‌ای^۵ توسعه دادند. از سوی دیگر، فلوری در سال ۱۹۵۳ افت دمای ذوب را در اثر جذب عامل نفوذکننده به داخل بخش آمورف پلی‌مر نیمه‌کریستالی در غلظت و فشار ثابت با به‌کارگیری تئوری فلوری-هاگینس^۶ بررسی نمود.

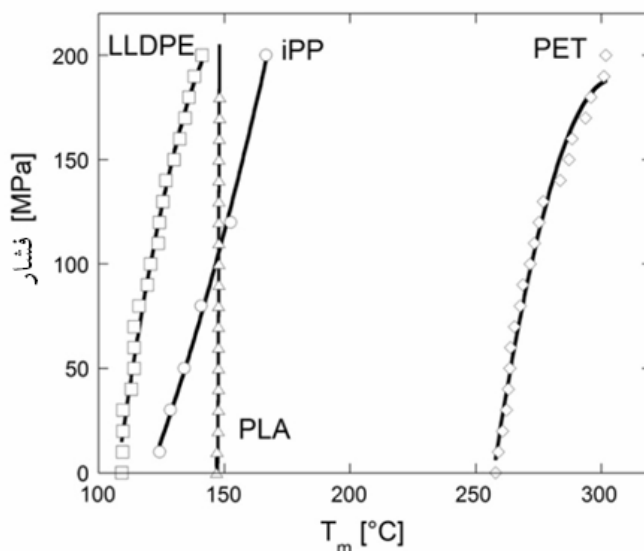
زیرا در این حالت تأثیر حل شدن جزء با وزن مولکولی کم در پلی‌مر نیز می‌بایست در نظر گرفته شود. به عنوان مثال در (نمودار ۳) اثر دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌متیل مت آکریلات (PMMA) تحت تأثیر CO₂ تحت فشار نشان داده شده است. در اینجا اثر ترکیبی عملکرد مکانیکی فشار و اثر نرم‌کنندگی CO₂ حل شده در PMMA مورد توجه است که تعیین‌کننده یک حالت تعادل در مقدار مینیمم دمای انتقال شیشه‌ای است.

۲-۳- تأثیر فشار و جزء نفوذکننده روی دمای ذوب پلی‌مرها

در این بخش به طور خلاصه اثر کاربرد فشار هیدرواستاتیک و جذب یک جزء نفوذکننده به بخش آمورف پلی‌مر نیمه‌کریستالی بر روی دمای ذوب فاز کریستالی پلی‌مر مورد بحث قرار می‌گیرد. در منابع به برخی از روابط تجربی برای محاسبه دمای ذوب فاز کریستالی یک ماده خالص در معرض فشار اشاره شده است. به عنوان مثال، مدل ارائه شده توسط آرزوسکا^۱ و همکاران بر اساس تصحیح

2- Simon and Glatzel
3- Thermodynamic
4- Skorodumov
5- Lattice fluid model
6- Flory-Huggins

1- Rzoska



1
نمودار ۴- وابستگی دمای ذوب LLDPE، iPP، PLA و PET به فشار که در آزمایشات دایلاتومتریک فشار بالا حاصل شده‌اند.

از آنجایی که پلی‌مرهای شیشه‌ای در یک حالت غیرتعادلی هستند، دانسیته فاز آمورف در زیر دمای انتقال شیشه‌ای با زمان تغییر می‌کند تا با سرعتی که بستگی به فشار و دما دارد به ساختار تعادلی برسد. این پدیده در شرایط فشار بالا می‌تواند سریع‌تر از شرایط محیطی رخ دهد که سبب اصلاح خواص ساختاری و کاربردی بسته‌بندی می‌شود. سیر تکاملی دانسیته می‌تواند بر اساس مدل‌های ویسکوالاستیک^۴ غیرخطی معروف به "کاهر"^۵ پیش‌بینی شود که مربوط به مواردی است که سیر تکاملی دانسیته^۶ از یک حالت بیش تخمین به سمت حالت تعادل واقعی پیش می‌رود (حالت استراحت ساختاری). یک مثال از کاربرد این مدل در پیش‌بینی سیر تکاملی دانسیته فیلم پلی‌مری PLA که در معرض دما/فشار بالا قرار گرفته است توسط گراشا^۷ و همکاران در سال ۲۰۱۱ نشان داده شده است. در این بررسی سیر تکاملی دانسیته برای هر دو

مدل‌های ارائه شده به راحتی قابل توسعه به پلی‌مرهای خالص مواجه شده با فشار هیدرواستاتیکی هستند. در (نمودار ۴) برخی از نتایج آزمایشگاهی جمع‌آوری شده در پروژه اروپایی ناول کیو^۱ ارائه شده است که در آن تغییر در دمای ذوب تحت تأثیر اثر مکانیکی فشار برای فیلم‌های پلی‌مری معمول مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی (LLDPE^۳، PP^۳، PLA و PET) نشان داده شده است. در این شکل کاملاً مشخص است که چطور فشار (تا ماکزیمم مقدار ۲۰۰ مگاپاسکال) سبب پیشروی دمای ذوب به سمت مقادیر بالاتر می‌شود.

۲-۴- تأثیر فشار روی دانسیته نواحی آمورف

شیشه‌ای

خواص مکانیکی و ممانعت‌کنندگی پلی‌مرهای شیشه‌ای تا حد زیادی به دانسیته نواحی آمورف بستگی دارد.

4- Viscoelastic

5- Kahr

6- Density

7- Grassia

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون

1- NovelQ

2- Linear low density polyethylene

3- Polypropylene

مناسب در برابر گازها (PET و نایلون)، نفوذناپذیری خوب نسبت به بخار آب (PE^۲ و PP)، ویژگی‌های مکانیکی مناسب (PET جهت‌دهی شده) و خواص دوخت‌پذیری مناسب (یونومرها^۳ و پلی‌اتیلن‌ها) حاصل شود. برخی از این لایه‌ها نفوذناپذیری قابل‌توجهی دارند برای مثال پلی‌اتیلن وینیل الکل^۴ نفوذناپذیری بالایی در برابر رطوبت دارد که سبب شده به طور گسترده از آن استفاده شود و معمولاً بین لایه خارجی و داخلی قرار می‌گیرند. با پیشرفت علم برای بهبود خواص نفوذناپذیری فیلم‌های پلاستیکی با یک لایه نازک نانومتری با مواد معدنی آن‌ها را پوشش می‌دهند. فیلم‌های بسته‌بندی انعطاف‌پذیر چند لایه‌ای معمولاً از اتصال فیلم‌های تشکیل‌دهنده با استفاده از ایجاد چسبندگی بین ورقه‌ها یا با استفاده از ترکیب مواد مختلف در حالت مذاب ساخته می‌شوند.

به‌طور کلی ساختارهایی که فقط از مواد پلاستیکی تهیه می‌شوند، منعطف بوده و خواص نفوذناپذیری، جذب سطحی و مکانیکی آن‌ها بدون تغییر باقی می‌مانند. البته لازم به ذکر است که در طی فرآیند فشار بالا با حذف فشار، پلی‌مر به سرعت به ابعاد اولیه بازگشته و حجم آزاد و نفوذناپذیری قبلی را به دست می‌آورد. وجود فلزاتی نظیر آلومینیوم به شدت روی خواص نفوذناپذیری فیلم‌ها و تا حدی بر روی خواص مکانیکی آن‌ها تأثیر می‌گذارد. در واقع چون پلی‌مر و فلزات ضریب تراکم‌پذیری متفاوتی دارند در فشارهای بالا، لایه فلزی دچار پارگی می‌گردد. برای برطرف نمودن این نقص بایستی در ساختار و شرایط عملیاتی آن تغییراتی در جهت بهینه شدن صورت گیرد. البته استفاده از فلزات همیشه بهبود قابل توجه ایجاد نمی‌کند. به عنوان نمونه پلی‌اتیلن ترفتالات همراه با روکش فلزات، تغییرات فراوانی را در خواص نفوذناپذیری نسبت به بخار آب و دی‌اکسید کربن و ... نشان نمی‌دهد. به طور کلی استفاده از روش فشار بالا می‌تواند با توجه به نوع

فرآیند استریلیزاسیون فشار بالا و پاستوریزاسیون فشار بالا برای پلی‌مر^۱ نیمه کریستالی PLA پیش‌بینی شده است.

۳- تأثیر فرآیند بر روی خواص کاربردی

مطالعات بسیاری در زمینه اثرات فرآیند فشار بالا بر روی ویژگی‌های فیزیکی / مکانیکی و کاربردی مواد بسته‌بندی صورت گرفته است، زیرا تمامیت بسته‌بندی و محافظت از خواص آن در حین و بعد از فرآیند با هدف حفظ ایمنی و کیفیت ماده غذایی حائز اهمیت بسیار است. این بخش به طور خاص اثر فرآیند فشار بالا را بر روی خواص کاربردی بسته‌بندی‌های انعطاف‌پذیر مواد غذایی بررسی می‌کند و توجه خاصی به ویژگی‌های نفوذناپذیری شده است.

به طور کلی فیلم‌های پلاستیکی تک لایه (نظیر پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن) که قابلیت دوخت‌پذیری دارند و برای کیسه‌های تک لایه مورد استفاده قرار می‌گیرند هم برای دماهای کم (پاستوریزاسیون ۴۰-۲۰ درجه سانتی‌گراد) و هم برای دماهای بالا (استریلیزاسیون ۹۰-۱۱۰ درجه سانتی‌گراد) مناسب هستند. جالب است که بدانید با اینکه پلی‌اتیلن در فشار اتمسفری به علت ذوب شدن نمی‌تواند در معرض استریلیزاسیون دمای بالا قرار بگیرد، ولی امکان استریلیزاسیون فشار بالا را به علت افزایش دمای ذوب در فشار بالا دارد.

در حقیقت بسته‌بندی‌های انعطاف‌پذیر مواد غذایی اساساً از ساختارهای چندلایه که پایه آن‌ها را مواد پلی‌مری تشکیل می‌دهد، ساخته شده‌اند، ترکیبی از ساختارهای تک لایه که خواص مکانیکی و کاربرد مطلوبی داشته و این خواص به تنهایی توسط لایه‌های تک لایه حاصل نمی‌شوند. همان‌طور که در ادامه خواهید دید، مشکل عمده این ساختارها، اینست که آن‌ها بیشتر از تک لایه‌ها در معرض آسیب‌های مکانیکی قرار می‌گیرند، این آسیب در نتیجه لایه‌لایه شدن موضعی لایه‌های مختلف حاصل می‌شود. در این بسته‌بندی‌ها از لایه‌های مختلف استفاده می‌شود تا خواص نفوذناپذیری

2- Polyethylene

3- Surlyn

4- Polyethylene vinyl alcohol

پلی‌مر انتخاب شده تغییرات مطلوبی در محصول ایجاد نماید. همان‌طور که توسط کانر^۱ و همکاران گزارش شده است، فیلم‌های پلی‌مری قادر به مقاومت در برابر نیروهای مکانیکی تولیدشده در فرآیند فشار بالا هستند. در واقع ساختارهای ایجاد شده از مواد پلاستیکی مقاوم بوده و خواص نفوذناپذیری و مکانیکی خود را حفظ می‌کنند. بعد از برداشته شدن فشار، به سرعت ابعاد و حجم آزاد پلی‌مر به حالت اولیه آن باز می‌گردد و همراه با آن‌ها، خواص جذب و نفوذپذیری نیز به حالتی که آن‌ها در فشار اتمسفر داشته‌اند، باز خواهد گشت. به عنوان یک نتیجه از فرآیند فشار بالا، تغییرات چگالی مواد پلاستیکی بسته‌بندی مربوط به سرد شدن آهسته تا زیر دمای انتقال شیشه‌ای^۲ و یا تغییرات در سطح تبلور آن‌ها و تغییرات دائمی در نفوذناپذیری (نسبت به گازها) پس از اعمال فرآیند فشار بالا، بسیار محدود و جزئی خواهد بود؛ بنابراین مقادیر مربوط به فرآیندهای نفوذ و جذب از نظر آماری مشابه با نمونه‌های غیر فشرده می‌باشند. در ساختارهای فیلم‌های پوشش‌دهی شده با فلزات (آلومینیوم) بیشتر، خواص بازدارندگی آن‌ها تحت تأثیر قرار می‌گیرد تا خواص مکانیکی. در واقع، از آنجایی که لایه‌های فلزی و پلی‌مری ضریب تراکم‌پذیری متفاوتی با هم دارند، انجام عملیات با فشار بالا باعث بروز پارگی در لایه فلزی خواهد شد. مقدار این تغییرات (پارگی)، بستگی به نوع ساختار و شرایط فرآیند دارد. مطالعه جامع‌تری که توسط کانر و همکاران در ارتباط با فرآیند فشار بالای کیسه‌های حاوی آب مقطر در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و فشار ۸۰۰ - ۶۰۰ مگاپاسکال انجام شد نشان داد که این فرآیندها اثرات جزئی بر روی نفوذپذیری فیلم‌های چند لایه‌ای نظیر PET/PVdc PE/nylon/HDPE/PE و PE/nylon/EVOH/PE و PE/nylon/PP و pp/nylon/PP/PVDC^۳/EVA^۴ نسبت دی اکسید کربن، اکسیژن و بخار آب دارد. بالعکس مشاهده

شد که این فرآیندها تأثیر قابل ملاحظه بر روی نفوذپذیری ساختارهایی که شامل لایه‌های معدنی هستند (نظیر PET/SiO_x/LDPE، PET/AL₂O₃/LDPE) دارند. بیشترین اثرات مربوط به ساختارهایی بود که شامل لایه‌های متالایز بودند (نظیر ساختار چند لایه PET/EVA/LLDPE متالایز شده). در این ساختارها نفوذپذیری نسبت به گازها و بخار آب بعد از فرآیند فشار بالا حدود ۱۵۰ درصد افزایش یافت. نتیجه این مطالعه اینست در صورتی که در ساختارهای چند لایه از لایه‌های متالایز استفاده نشود، فرآیند فشار بالا سبب ایجاد تغییرات جزئی (کم‌تر از ۱۱ درصد) در نفوذپذیری ساختارهای چند لایه مطالعه شده خواهد داشت که در نهایت سبب ایجاد تغییرات جزئی در زمان ماندگاری محصول خواهد شد. در مغایرت با اثرات فرآیند استریلیزاسیون قدیمی با آن‌هایی که تحت تأثیر فشار بالا در ۴۰۰ و ۸۰۰ مگاپاسکال (در ۴۰ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد) در بسته‌بندی‌های با پایه اتیل وینیل الکل انجام شده است، لوپز روبیو^۵ و همکاران نشان دادند که چطور فرآیندهای فشار بالا سبب ایجاد اثرات جزئی بر روی ماده بسته‌بندی می‌شوند. به خصوص ساختارهای چند لایه‌ای که شامل پلی‌پروپیلن و EVOH بودند (PP/EVOH/PP)، برای فرآیند فشار بالا بسیار مناسب بودند. برخلاف فرآیند استریلیزاسیون حرارتی که سبب تخریب جزئی کریستالی کوپلی‌مرهای اتیل وینیل الکل می‌شود، فرآیند فشار بالا تأثیر زیادی بر روی ساختار کوپلی‌مرهای دارای مقدار بالای اتیلن نظیر EVOH48 (که نشان‌دهنده ۴۸ درصد مولی منومر اتیلن^۶ است) ندارد. حتی در ارتباط با کریستالی بهبود هم پیدا می‌کند که در نهایت سبب بهبود خواص نفوذناپذیری بسته‌بندی می‌شود. لمبرت^۷ و همکاران نیز در سال ۲۰۰۶ نشان دادند که خواص کاربردی بسته‌بندی‌های پلی‌مری که فویل آلومینیوم یا لایه

- 1- Caner
- 2- Annealing
- 3- Polyvinylidene chloride
- 4- Ethylene vinyl acetate

ساختار مولکولی و درجه نظم ساختار پلی‌مر (کل مجموعه پلی‌مری نه یک زنجیر پلی‌مری) می‌باشد. هر گونه تأثیر بر روی دمای انتقال شیشه‌ای، درجه حرارت ذوب، دانسیته و درجه تبلور به عنوان یک نتیجه از اصلاح با فشار بالا می‌تواند به اصلاح خواص مکانیکی مواد پلی‌مری منجر شود.

ما در اینجا بر روی اثرات مهمی که در ساختار پلی‌مر و غالباً پس از عملیات HPP مشاهده می‌شود، متمرکز می‌شویم. این اثرات شامل اصلاح درجه تبلور است که به نوبه خود بر مدول الاستیک^۲ مواد، تنش و ازدیاد طول در نقطه شکست اثر می‌گذارد. پلی‌مرهای نیمه بلورین PET, PA, PLA, EVOH, PP, PE اغلب در ساختار بسته‌بندی‌های انعطاف‌پذیر بکار گرفته می‌شوند. بسیاری از مطالعات انجام شده در زمینه اثرگذاری فرآیندهای^۳ HP بر خواص مکانیکی مواد بسته‌بندی به ساختار چند لایه‌ای توجه داشته‌اند و تنها چند کار با سامانه‌های تک لایه انجام گرفته است. لویز - رویو و همکاران (۲۰۰۵) نشان دادند که فرآیند HP (۴۰۰ و ۸۰۰ مگا پاسکال) در طول ۵ و ۱۰ دقیقه در دمای ۴۰ و ۷۵ کمی مورفولوژی کریستالی اتیل وینیل الکل (EVOH26) حاوی اتیلن (حدود ۲۶ درصد) را بهبود بخشیده است. آن‌ها اثرات محدودی بر خواص مکانیکی مشاهده کردند. اثرات مهم دیگر بر روی خواص مکانیکی از جمله تغییر در جهت‌گیری‌های مولکولی و کریستالی تحلیل روی فاز آمورف^۴، هیدرولیز^۵ و استفاده از نرم‌کننده در مقالات علمی مورد تجزیه و تحلیل قرار نگرفته‌اند. ما این جنبه‌ها را در این مقاله مورد بحث قرار نمی‌دهیم حتی اگر آن‌ها را بتوان به کاربردهای صنعتی مربوط ساخت.

طی تبلور، تغییر قابل‌توجهی در دانسیته پلی‌مر و همچنین خواص مکانیکی و ویسکوالاستیکی پلی‌مر رخ می‌دهد. در پلی‌مرهای نیمه بلورین، مقدار نسبی فاز

متالایز ندارند تحت تأثیر فرآیند فشار بالا تغییر قابل ملاحظه‌ای پیدا نمی‌کنند. آن‌ها در تحقیق خود بر روی ساختارهای PA/PE، PET/OPA/PE، PET/PVDC/PE، PA/Surlyn، EVA/PE، LDPE، PA/PE، PET/PVDC و PA/PP متمرکز شدند. بیشتر مطالعات انجام شده در ارتباط با اثرات فرآیند فشار بالا مربوط به دماهای بالاتر از ۷۵ درجه سانتی‌گراد است. در حقیقت اگر در فرآیند فشار بالا نیاز به استفاده از دماهای بالاتر باشد با شرایط سخت‌تری مواجه خواهید شد. در پروژه اروپایی نوول کیو که در سال ۲۰۰۸ توسط سان سون^۱ انجام شد، فرآیندها در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد؛ اما در فشارهای بالاتر (۸۰۰ مگاپاسکال) به خاطر حرارت‌دهی آدیاباتیک، دماها به بالاتر از ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد تجاوز کرد. رفتار فیلم‌های تک لایه (PP و LLDPE)، ساختارهای چندلایه (PET/PP، OPA/PP و PA/PP) و PET متالایز مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بررسی نشان داد که در فرآیند فشار بالا بجز PET متالایز، نفوذپذیری سایر ساختارها نسبت به اکسیژن، دی‌اکسید کربن و بخار آب تغییر قابل ملاحظه‌ای نداشت اگرچه بعضی از ساختارها دچار پدیده لایه لایه شدند (که در بخش ۶ شرح داده شده است).

۴- تأثیر تیمار فشار بالا بر خواص مکانیکی

خواص مکانیکی مواد پلی‌مری به شدت به ساختار شیمیایی مولکول‌ها و نظم آن‌ها در فاز جامد مربوط می‌شود. ساختار شیمیایی خاص مولکول‌ها، تحرک مولکولی زنجیرهای پلی‌مری و تعاملات داخل و بین مولکولی را تعیین می‌کند که به شدت می‌تواند خواص مکانیکی را از نظر استحکام و مقاومت در برابر شکستن تحت تأثیر قرار دهد.

درجه تبلور، ساختار بلورها در مواد نیمه بلورین و جهت‌گیری‌های مولکولی از دیگر شاخص‌های مهمی است که برای یک ساختار مولکولی معین، خواص نهایی مکانیکی مواد پلی‌مری را کنترل می‌کند. علاوه بر این، شاخص‌های دمای انتقال شیشه‌ای، درجه حرارت ذوب و دانسیته بیانگر

- 2- Elastic
- 3- High pressure
- 4- Amorphous
- 5- Hydrolysis

آمورف به فاز بلورین خواص مکانیکی و همچنین خواص دینامیکی - مکانیکی مواد را تعیین می‌کند. اگر فاز بلوری به عنوان فاز غالب مشاهده شود، خواص مکانیکی پلی‌مرهای نیمه بلوری نمی‌تواند به مانند سیستم ذرات پر (جونز^۱ ۱۹۷۵) مدل شود. در این مدل فرض بر اینست که اتصالات به صورت سری یا موازی بین دو عنصر ویسکوالاستیک، رفتار بلوری و فاز آمورف را شبیه‌سازی می‌کنند و تغییر مدول الاستیک به عنوان تابعی از نسبت حجمی محاسبه می‌شود. در این مدل فرض بر اینست که هر دو جزء وقتی به صورت سری متصل هستند، تحت تأثیر تنش یکسان و وقتی به صورت موازی متصل هستند تحت تأثیر کرنش یکسان قرار می‌گیرند. در این فرضیه رفتار مکانیکی سیستم تنها با استفاده از جزء حجمی و خواص الاستیک اجزاء توصیف شده است و شاخص‌هایی نظیر اندازه و شکل هندسی جزء پرکننده و خواص بین سطحی آن‌ها در نظر گرفته نشده‌اند. رفتار مکانیکی یک پلی‌مر نیمه بلورین معمولاً با آنچه شرح داده شده، متفاوت است و یک مدل پیچیده‌تر نیاز می‌باشد. افرادی مانند نیکلاس^۲، مفضولی^۳ و کنی^۴ مدل‌های نظری متفاوتی را ارائه داده‌اند. آن‌ها در مورد پلی‌مر گرما نرم با کارایی بالای پلی‌فنیلن سولفید^۵ (PPS) تقویت‌شده با الیاف کربن نشان دادند که مدول الاستیک در طی تبلور هم‌دما افزایش یافته است. تطبیق زیاد بین داده‌های تجربی و مدل فرضی، این فرضیه را تأیید کرد که نواحی کریستالی به عنوان عوامل تقویت‌کننده و پرکننده در ماتریس پلی‌مری عمل می‌کنند. اگر درجه تبلور در طول عملیات فشار بالا، افزایش یابد، تغییرات قابل توجه در مدول الاستیک در پلی‌مرهای نیمه بلورین اتفاق می‌افتد.

۵- تأثیر تیمار فشار بالا بر روی فرآیند

مهاجرت و جذب

آزمون بررسی ایمنی مواد در تماس با غذا مسئله پیچیده‌ای است که سطوح مختلف تجزیه و تحلیل را دربرمی‌گیرد. به طور خاص، برای یک ماده پلاستیکی تعدادی آزمون به منظور تعیین میزان مهاجرت خاص، افزودنی‌های موجود در ماده بسته‌بندی و جذب ترکیبات آروماتیکی^۶ به ماده بسته‌بندی انجام می‌گیرد. مطالعات کمی در زمینه تأثیر فرآیند فشار بالا در مهاجرت مواد بسته‌بندی به داخل غذا صورت گرفته است. بررسی مهاجرت کلی از بسته‌بندی‌های چندلایه‌ای که تحت تأثیر فرآیند پاستوریزاسیون فشار بالا قرار گرفته‌اند نظیر PET /PA/MDPE/PE /EVOH /PE /AI /PP /PVDC /LDPE /PE surlyn /PE و PA/PP /LDPE صورت گرفته است. حتی زمانی که شرایط فرآیند فشار بالا اعمال شد، میزان مهاجرت کلی در سطح معنی‌داری نبود.

مهاجرت خاص آنتی‌اکسیدان ارگنوکس^۷ ۱۰۷۹ توسط کانر و هارت^۸ مورد مطالعه قرار گرفت. در این مورد نیز، تفاوت معنی‌داری در میزان مهاجرت خاص، قبل و بعد از عملیات فشار بالا مشاهده نشد. با این حال، آن‌ها دریافتند که افزایش دما در طول فرآیند فشار بالا، منجر به افزایش مهاجرت ارگنوکس می‌شود؛ اما آن‌ها اثر کاهش دما و یا فشار را بررسی نکردند. اثر دما به تازگی توسط موریسیو - ایگلسیاس^۹ و همکارانش در عملیات پاستوریزاسیون و استریلیزاسیون فشار بالا در مهاجرت آ - بی یوویتکس^{۱۰} و آرگنوکس ۱۰۷۹ از فیلم پلی‌اتیلن با دانسیته کم خطی (LLDPE) مورد بررسی قرار گرفت. اگرچه نمونه‌ها قادر به مقاومت در برابر فرآیند استریلیزاسیون حرارتی نبودند،

6- Scalping

7- Irganox

8- Harte

9- Iglesias

10- OB Uvitex

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون

1- Jones

2- Nicolais

3- Maffezzoli

4- Kenny

5- Polymer polyphenylene sulfide

۶- تأثیر تیمار فشار بالا بر روی ساختارهای چند لایه

هنگامی که با فشار بالا و شدید عملیات فرآیند فشار بالا انجام گیرد، ساختار قابل انعطاف چند لایه می‌تواند پدیده لایه لایه‌شدگی و شکست سطحی را نشان دهد. در واقع، سطح بالای فشار اعمال شده، می‌تواند یکپارچگی مکانیکی و ساختاری این ساختارهای مورد استفاده برای بسته‌بندی مواد غذایی را از بین ببرد.

نتایج مطالعات تجربی نشان می‌دهد برخی از فیلم‌های چند لایه به دلیل وقوع پدیده لایه لایه شدن برای فرآیند فشار بالا مناسب نیستند. نتایج بررسی‌ها نشان داده است که ساختارهای چند لایه متشکل از پلی‌مرهای متالایز شده مستعد شکست حتی در دمای اتاق و مقدار فشار نسبتاً کم می‌باشند. همچنین در فیلم‌های PET/PP جهت‌دهی شده و ساختارهای چند لایه دارای فویل آلومینیوم (یا متالایز) پدیده جدا شدن لایه‌ها مشاهده شده است. علاوه بر این، در تحقیقاتی مشابه، نشان داده شده که فیلم‌های چند لایه ساخته شده از PET و پلی‌پروپیلن، اگر چه قادر به تحمل فشار ۷۰۰ مگاپاسکال در دمای ۲۵ بودند؛ اما در درجه حرارت بالاتر (بالاتر از ۹۰ درجه سانتی‌گراد) و در فشار کم ۲۰۰ مگاپاسکال پدیده جدا شدن لایه‌ها اتفاق می‌افتد. شکل (۱) پدیده جدا شدن لایه‌ها را در یک ساختار چند لایه که تحت استریلیزاسیون در فشار ۲۰۰ مگاپاسکال قرار گرفته است، نشان می‌دهد.

انتظار می‌رود عوامل متعددی که مربوط به خواص مواد بکار گرفته شده هستند، علت بروز پدیده جدا شدن لایه‌ها در انواع خاصی از بسته‌بندی‌های چند لایه باشند. در میان این عوامل، مهم‌ترین عامل، تفاوت در خواص حرارتی - مکانیکی لایه‌های تشکیل‌دهنده بسته‌بندی می‌باشد. با این حال، این پدیده بسیار پیچیده می‌باشد و تجزیه و تحلیل مکانیکی سیستم‌های چند لایه تحت فشارهای شدید، به طور کلی نیاز به در نظر گرفتن جنبه‌های دیگری است نظیر: غیریکنواخت بودن ذاتی

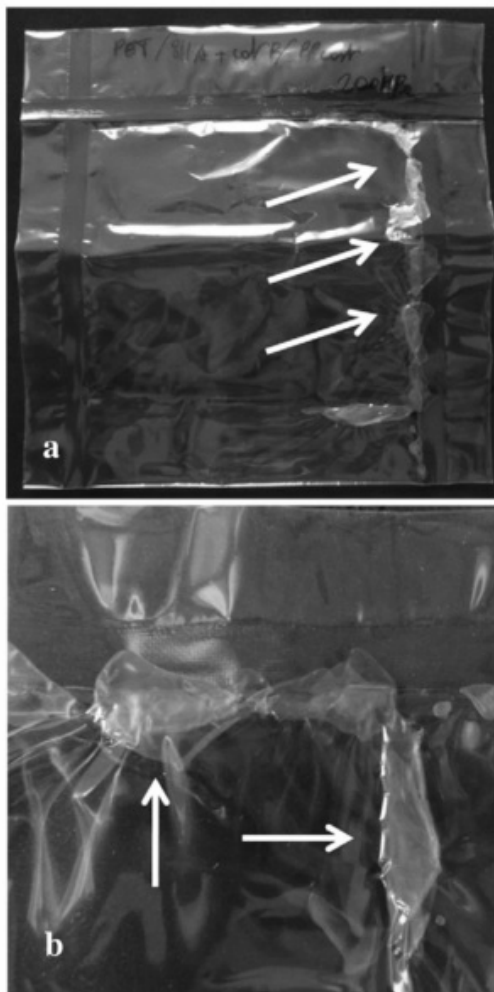
هیچ تغییری در رفتار مهاجرت و ظاهر نمونه‌ها در فرآیند استریلیزاسیون فشار/دمای بالا مشاهده نشد. برای نمونه پاستوریزه شده نیز، تفاوتی بین پاستوریزاسیون معمولی و پاستوریزاسیون فشار/دمای بالا وجود نداشت.

اثرات قابل توجهی نیز در ارتباط با فرآیند جذب ترکیبات آروماتیکی در نمونه‌های تحت فشار بالا مشاهده نشد. گوتز و ویسر^۱ کاهش جزئی در سرعت نفوذ پی - سایمن^۲ به فیلم‌های چند لایه LDPE/HDPE/LDPE و PET/Al foil/LDPE تحت فرآیند فشار بالا، مشاهده کردند که کاهش نرخ نفوذ به تغییرات ساختاری پلی‌مر نسبت داده می‌شود. این نتایج با مطالعات قبلی در مورد جذب پی - سایمن و استاتنون در LDPE /HDPE /LDPE و PET /A /LDPE و HDPE مطابقت داشت.

آن‌ها کاهش جذب را مشاهده کردند ولی تغییری در میزان نفوذ مشاهده نشد که این اثر بر اساس افزایش دمای انتقال شیشه‌ای شرح داده شد. علاوه بر این، تغییرات بسیار جزئی در ارتباط با اثر فرآیندهای فشار بالا در جذب D-لیمون^۳ به پلی‌پروپیلن مشاهده شد.

به تازگی، موریسیو - ایگل‌سیاس و همکاران اثر قابل توجه استریلیزاسیون فشار/دمای بالا را در فرآیند جذب نشان دادند که در برخی از موارد، در تضاد با نتایج گزارش شده در پاراگراف قبلی می‌باشد. همه نتایج گزارش شده تاکنون نشان می‌دهد که استفاده از عملیات فشار بالا حجم آزاد پلی‌مر را کاهش و در نتیجه باعث کاهش جذب و نفوذ در طول فرآیند می‌شود. این اثر هنگام برداشته شدن فشار از بین می‌رود مگر در مواد پلی‌مری که تغییرات ساختاری برگشت‌ناپذیر در آن‌ها رخ می‌دهد. با اثرات ضعیف فرآیند فشار بالا انتظار نمی‌رود تحرک مولکولی (دمای انتقال شیشه‌ای، حجم آزاد)، درجه تبلور و ساختار فاز بلوری یا جهت‌گیری مولکولی در مواد پلی‌مری تغییر یابد.

- 1- Weisser
- 2- P-cymene
- 3- Limunin



شکل ۱- (a) تصویری از کیسه PET/PP بعد از فرآیند استریلیزاسیون فشار بالا، فلش‌ها نشان‌دهنده مناطق لایه لایه شده‌اند. (b) جزئیات مربوط به نواحی لایه لایه شده PET/PP با فلش‌هایی که نواحی لایه لایه شده را برجسته کرده‌اند.

۷- نتیجه‌گیری

به‌کارگیری همزمان فشار و دما در فرآیندهای پاستوریزاسیون و استریلیزاسیون فشار بالای مواد غذایی، سبب تغییر خواص کاربردی و مکانیکی ساختارهای پلی‌مری انعطاف‌پذیر مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی می‌شود. اعمال فرآیند فشار بالا می‌تواند منجر به تغییر دانسیته مناطق آمورف در پلی‌مرهای شیشه‌ای،

فیلم‌ها، تغییر شکل‌های القا شده، روابط غیرخطی تنش- کرنش، پاسخ به رفتارهای ویسکوالاستیک و پلاستیک، انتقال شیشه‌ای و پدیده ذوب/ تبلور که با توجه به فشار بالا، در درجه حرارت‌های مختلف قابل وقوع است. علاوه بر این، نوع و شرایط اتصال لایه‌ها نیز یک مسئله مهم از نظر خواص انسجامی و چسبندگی لایه‌ها می‌باشد. مدل‌سازی تحلیلی و شبیه‌سازی به روش المان محدود^۱ برای فیلم‌های دولایه نشان داد که تیمار فشار بالا بر روی کیسه‌های ساخته شده از لایه لایه شدن عمدتاً در مجاورت مناطق اتصال لایه‌ها رخ می‌دهد که در (شکل ۱) مشهود است. مقایسه شواهد تجربی و همچنین عکس‌برداری‌های انجام‌شده حاکی از این فرضیه است که لایه لایه شدن به دلیل عدم انطباق مدول مکانیکی دو فیلم مورد استفاده در ساختار چند لایه‌ای است؛ بنابراین بایستی بالاترین انطباق ممکن از خواص مکانیکی لایه‌های ساختاری در نظر گرفته شود.

در تحقیقی با استفاده از نایلون ۶ و پلی‌پروپیلن، ساختاری دو لایه‌ای ایجاد شد و با توجه به خواص مکانیکی نزدیک این دو فیلم پدیده باز شدن بین سطحی به میزان اندکی رخ داد که در قیاس با سایر نتایج بسیار رضایت‌بخش بود. همچنین انتخاب چسب لمینیت نیز حائز اهمیت است. بهتر است از چسب مقاوم در برابر فشار و درجه حرارت بالا استفاده شود. همان‌طور که قبلاً ذکر شد، می‌بایست از بکار بردن فیلم‌های متالایز شده در ساختارهای چند لایه‌ای که تحت فرآیند پاستوریزاسیون و استریلیزاسیون فشار بالا قرار می‌گیرند، اجتناب شود. همچنین می‌بایست از بکار بردن پلی‌وینیلیدین کلراید (PVDC) به عنوان پوشش ممانعت‌کننده بیرونی اجتناب شود.

بسته‌بندی و ساختار آن می‌باشد. پیشرفت بیشتر در اجرای صنعتی فرآیند فشار بالا لزوماً نیاز به یک درک عمیق‌تر از پدیده‌های فیزیکی درگیر در این پدیده و در نتیجه بهبود و تکمیل مدل مربوطه دارد. در واقع درک بهتر از فرآیند فشار بالا، نیاز به دانش بیشتر از رفتارهای مکانیکی ساختارهای چند لایه، پدیده مهاجرت/ جذب و ساختار مورفولوژیکی مواد دارد و راه را برای توسعه ابزار مدل‌سازی با هدف طراحی صنعتی هموار می‌سازد. تحولات آینده در مواد بسته‌بندی، می‌تواند شامل طراحی مواد کامپوزیت^۲ قادر به نمایش ویژگی‌های هوشمند با اعمال فشار باشد؛ مانند آزاد شدن مواد حبس شده تحت تأثیر تنش‌های داخلی که می‌تواند بر اساس مدل‌سازی مکانیکی مواد، برای پاسخگویی به نیاز غذاهای بسته‌بندی‌شده، طراحی شود.

۸- منابع

1. G. Mensitieri, G. Scherillo, S.Lannace,(2013), "Flexible packaging structures for high pressure treatments", Translated by M. Habibi Innovative food science and emerging technologies 17(2013) 12-21.

آدرس نویسنده

تهران- دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی-
انستیتو تحقیقات تغذیه ای و صنایع غذایی
کشور- دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی-
گروه علوم و صنایع غذایی.

افزایش نقطه ذوب، دمای تبلور، تغییر مورفولوژی مناطق آمورف و کریستالی در فیلم‌های پلی‌مری شود و در نتیجه موجب انتقال از حالت لاستیکی به شیشه‌ای تحت تأثیر فشار شده و یا نرم شدن (پلاستیسیته^۱) را در نتیجه جذب ترکیبات با وزن مولکولی پایین سبب شود. با این حال، از دیدگاه عملی، بسیاری از مواد استفاده شده در محصولات بسته‌بندی مواد غذایی می‌توانند خواص عملکردی و ساختاری خود را تحت تأثیر تیمار فشار بالا حفظ کنند. از به‌کارگیری بسته‌بندی‌های چندلایه پلی‌مری شامل فویل آلومینیوم و یا لایه‌های متالایز شده که می‌تواند به طور قابل توجهی تحت تأثیر فرآیند فشار بالا قرار گیرند، می‌بایست اجتناب کرد. در حال حاضر مشکلات مکانیکی زیادی در ساختارهای چند لایه وجود دارد. در واقع، فیلم‌های چند لایه شامل یک فویل فلزی و یا یک فیلم پلی‌مری متالایز شده، حتی در شرایط درجه حرارت پایین فرآیند پاستوریزاسیون فشار بالا، مستعد ابتلا به لایه لایه شدن هستند. لایه لایه شدن در ساختارهای چندلایه که منحصراً از پلی‌مر ساخته شده‌اند نیز اتفاق می‌افتد و این زمانی است که عدم انطباق قابل توجه در خواص مکانیکی فیلم‌ها با هم وجود داشته باشد. این پدیده در دمای فرآیندی بالاتر در مورد استفاده از استریلیزاسیون فشار بالا اتفاق می‌افتد. در برخی از موارد، شرایط فشار بالا می‌تواند جایگزین مناسبی باشد، زمانی که طیف گسترده‌ای از دما برای مواد پلی‌مری مورد استفاده در فرآیند HPP قابل استفاده باشد. در واقع، درجه حرارت ذوب پلی‌اتیلن با دانسیته کم خطی به طور قابل توجهی با فشار افزایش می‌یابد، در نتیجه اجازه می‌دهد استریلیزاسیون مواد غذایی بسته‌بندی‌شده با این مواد در دمای بیش از ۱۱۵ درجه انجام پذیرد. قابل توجه است که همان مواد نمی‌توانند در استریلیزاسیون در فشار اتمسفر به علت پدیده ذوب استفاده شوند.

در حال حاضر، مطالعات تجربی و نظری محدودی به اثر فرآیندهای فشار و دمای بالا در مورفولوژی شده است و در نتیجه، تمرکز بر روی خواص مکانیکی و کاربردی مواد

2- Composite

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون
بسته‌بندی

1- Plasticiza