

اهمیت و کاربرد دمای انتقال شیشه‌ای در مواد غذایی و پلیمرهای بسته‌بندی

اعظم ایوبی^{۱*}، ناصر صداقت^۲

تاریخ دریافت مقاله: دی ماه ۱۳۹۵

تاریخ پذیرش مقاله: اردیبهشت ماه ۱۳۹۵

چکیده

دمای انتقال شیشه‌ای یک ویژگی فیزیکی مهم در علم بسته‌بندی مواد غذایی است که می‌تواند به تشریح رفتارهای فیزیکوشیمیایی مهم در سیستم‌های غذایی کمک نماید. درک اساسی پدیده انتقال شیشه‌ای می‌تواند برای بهینه کردن شرایط فرآوری و نگهداری در عملیات مواد غذایی مختلف به کار رود. در پلیمرهای مورد استفاده در بسته‌بندی دمای انتقال شیشه‌ای، ماهیت شیشه‌ای یا لاستیکی بودن و نفوذپذیری و تحرک زنجیره پلیمر را نشان می‌دهد و به لحاظ تأثیر بر خواص بازدارندگی پلیمر در برابر گازها اهمیت زیادی دارد. در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای مواد پلیمری نرم و لاستیکی و در دماهای پایین‌تر از آن به صورت شیشه‌ای و سخت می‌باشند. هر چقدر دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر بالاتر باشد، محدوده دمایی که پلیمر در آن محدوده قادر است به عنوان یک بازدارنده مطلوب عمل کند، وسیع‌تر خواهد بود. این مقاله اهمیت دمای انتقال شیشه‌ای را در علم و فناوری و نیز بسته‌بندی مواد غذایی مرور می‌کند.

طی سرد کردن ماده مذاب و تبدیل آن به شیشه رخ می‌دهد نسبت داده می‌شود. به عبارت دیگر، انتقال شیشه‌ای تغییری است بین حالت‌های جامد و مایع یک فاز بی‌شکل^۵ که در طی سرد کردن، گرم کردن و حذف یا جذب نمودن یک عامل نرم‌کننده یا یک ماده حلال و یا هر دو رخ می‌دهد، این پدیده، از طبیعت غیرمتعادل فاز بی‌شکل ناشی شده و وابسته به زمان می‌باشد. مواد پلیمری یا مواد دارای وزن مولکولی پایین، در حالت‌های شیشه‌ای و مذاب (ذوب شدن) به فرم غیر کریستالی هستند. البته در حالت شیشه‌ای ماده، همانند یک جامد سخت است در حالی که در حالت مذاب که در فاصله زمانی انتقال از فاز شیشه‌ای به فاز مایع و رسیدن به نقطه ذوب مشاهده

واژه‌های کلیدی

بسته‌بندی، دمای انتقال شیشه‌ای، رفتارهای فیزیکوشیمیایی، فرآوری، مواد غذایی

۱- مقدمه

انتقال شیشه - مایع^۳ (GLT) یا انتقال شیشه‌ای^۴ (T_g) نامی است که به پدیده‌ای که در زمان تبدیل یک ماده شیشه‌ای به یک ماده مذاب در طی گرم کردن و یا برعکس،

۱- دکترای مهندسی علوم و صنایع غذایی، استادیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران.

(*) نویسنده مسئول: mayoubi80@yahoo.com

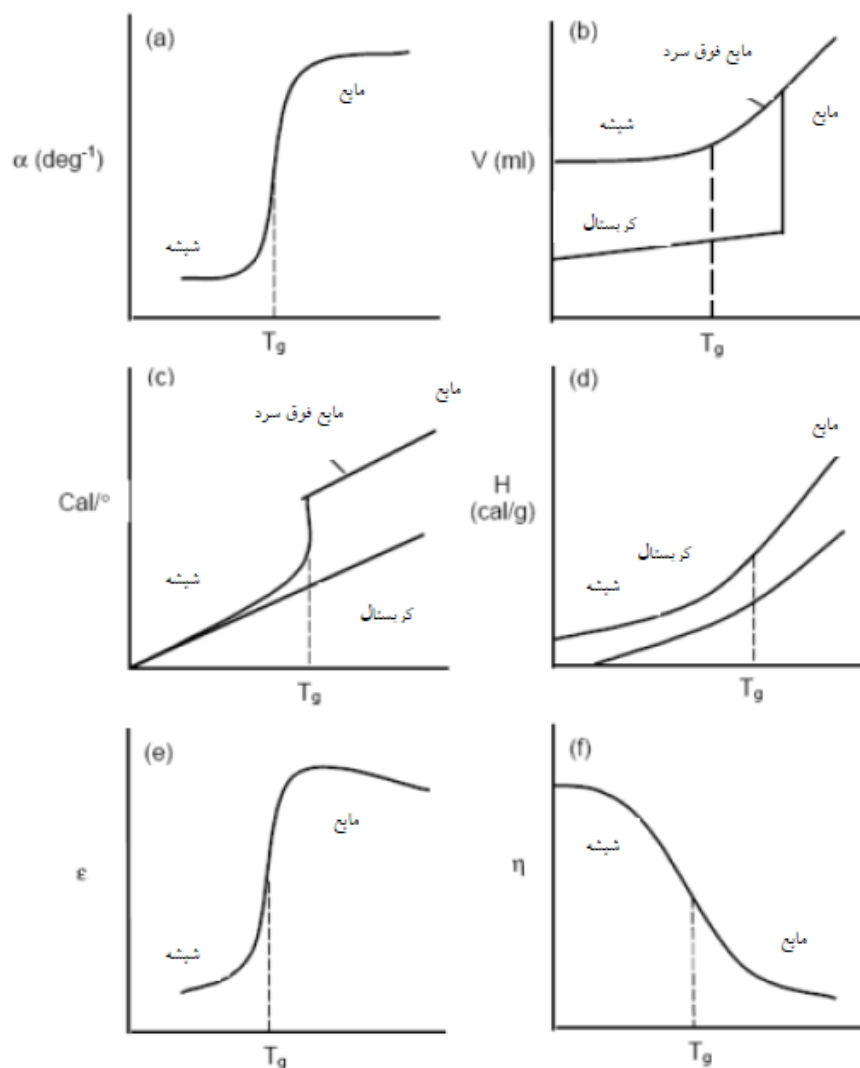
۲- دکترای مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی، مشهد، ایران (sedaghat1@yahoo.com).

3- Glass-Liquid Transition

4- Glass Transition
5- Amorphous Phase

ضریب دی الکتریک (ϵ) و تغییرات ویژگی‌های ویسکو الاستیک^۲ از مهم‌ترین این تغییرات به شمار می‌روند. تسریع تغییرات در ویژگی‌های ذکر شده فوق به عنوان تابعی از دما، اساس تعیین دمای انتقال شیشه‌ای می‌باشند. این تغییرات در دامنه دمایی نسبتاً محدودی ادامه می‌یابد و بنابراین مقادیر آغازین و پایانی برای دمای انتقال شیشه‌ای مشهود می‌باشند [۶]. شکل (۱) برخی از این تغییرات را نشان می‌دهد [۷].

می‌شود ماده دارای حالت لاستیکی بوده و به شکل مایعی ویسکوز^۱ می‌باشد [۵]. انتقال شیشه‌ای، انتقال فازی نوع دومی است که اگرچه به یک دمای واحد نسبت داده می‌شود؛ اما در یک دامنه دمایی رخ می‌دهد. در طی افزایش دمای ماده، در دماهای بالاتر از T_g ، بسیاری از ویژگی‌های فیزیکی ماده به طور ناگهانی تغییر می‌کند که افزایش حجم مولکولی آزاد، افزایش ظرفیت گرمایی (C_p)، افزایش ضریب انبساط گرمایی (α)،



شکل ۱- ویژگی‌های انتقال از مایع به شیشه: a- ضریب انبساط، b- حجم، c- گرمای ویژه، d- مقدار گرما، e- ثابت دی الکتریک و f- ویسکوزیته

۲- انتقالات گرمایی پلیمرهای بسته‌بندی

ترکیبات پلیمری را با دو نوع عمده از دماهای انتقال گرمایی شامل دماهای ذوب بلورین و دمای انتقال شیشه‌ای می‌توان مشخص کرد [۸].

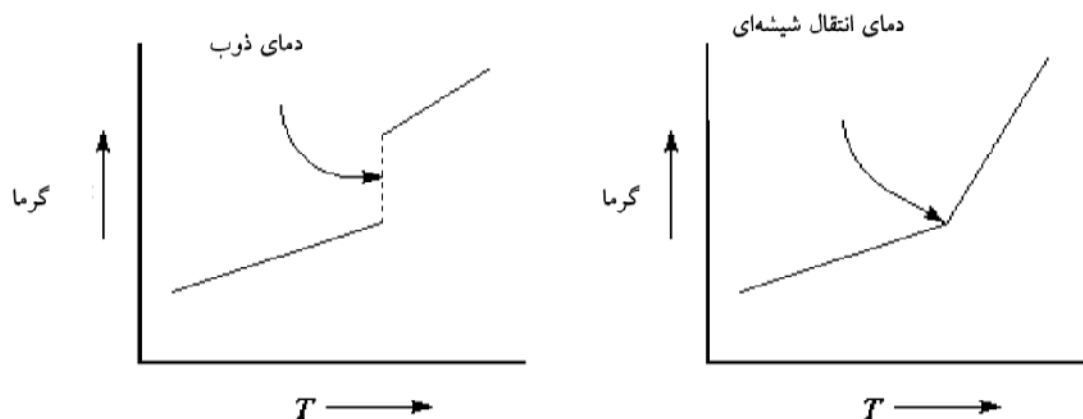
دمای ذوب بلورین، دمای ذوب دامنه‌های بلورین یک نمونه پلیمر می‌باشد و در دمای انتقال شیشه‌ای، دامنه‌های بی‌شکل پلیمر، خواص مشخص حالت شیشه‌ای را به خود می‌گیرند.

در هنگام سرد کردن یک پلیمر مایع، انرژی انتقالی، چرخشی و ارتعاشی مولکول‌های پلیمر کاهش می‌یابد. زمانی که انرژی کل مولکول‌ها به مقداری برسد که انرژی‌های انتقالی و چرخشی صفر شوند تبلور ممکن می‌شود.

اگر تقارن خاص مورد نیاز ایجاد شود، مولکول‌ها قابلیت تراکم در یک آرایه شبکه‌ای منظم را خواهند داشت و تبلور اتفاق خواهد افتاد.

دمایی که این فرآیند در آن انجام می‌شود T_m است. اگر تقارن مورد نیاز برای تبلور ایجاد نشود، امکان تبلور وجود نخواهد داشت؛ اما کاهش انرژی مولکول‌ها با کاهش دما ادامه می‌یابد و در دمای T_g حرکات موجی زنجیره‌های پلیمر به علت توقف چرخش‌های پیوندی متوقف می‌شود.

در یک نمونه پلیمر، بسته به مورفولوژی^۱، هر دو انتقال و یا فقط یکی از انتقال‌های گرمایی ذکر شده رخ می‌دهد. پلیمرهای کاملاً بی‌شکل، فقط T_g و پلیمرهای کاملاً بلورین فقط T_m را نشان می‌دهند. در پلیمرهای نیمه‌بلورین هر دو دمای ذوب بلورین و انتقال شیشه‌ای دیده می‌شود. شکل (۲) نمودار گرما در برابر دما را برای پلیمر بلورین و بی‌شکل نشان می‌دهد [۸].



شکل ۲- نمودار گرما در برابر دما برای پلیمر بلورین (در سمت چپ) و پلیمر بی‌شکل (در سمت راست)

۳- اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای

مقادیر دماهای ذوب بلورین و انتقال شیشه‌ای در یک پلیمر، بر خواص مکانیکی پلیمر در هر دما، تأثیر می‌گذارد و دامنه دمایی استفاده از پلیمر را تعیین می‌کند. مقادیر T_g و T_m تحت تأثیر ساختار پلیمر قرار می‌گیرد. معمولاً پلیمرهایی که T_g پایینی داشته باشند دارای T_m پایینی نیز هستند و به طور معمول T_g بالا با T_m بالا همراه است.

در زنجیره‌های پلیمری که چرخش پیوندی به سادگی انجام نمی‌شود و انتقال شیشه‌ای دشوار می‌باشد، انتظار می‌رود که ذوب هم مشکل باشد.

عموماً ذوب و انتقال شیشه‌ای پلیمر تحت تأثیر تقارن مولکولی، صلبیت ساختار و پیوندهای جانبی پلیمر قرار می‌گیرد. بسیاری از خواص پلیمرها مانند نفوذپذیری در مقابل گازها، مقاومت در برابر حلال‌ها، مواد شیمیایی و مقاومت الکتریکی در تعیین کاربرد پلیمرهای ویژه، برای مصارف خاص مؤثرند.

رفتار مکانیکی پلیمر، عامل اصلی تعیین‌کننده نوع مصرف آن است. بسته به مقدار بلورینگی، میزان اتصالات عرضی و مقادیر T_g و T_m رفتار مکانیکی پلیمرها در دامنه وسیعی تغییر خواهد کرد.

پلیمرهای دارای مقادیر بالای بلورینگی، اتصالات عرضی و یا دمای انتقال شیشه‌ای بالا، استحکام زیاد و قابلیت کشش کمی دارند. در حالی که در مقادیر پایین، بلورینگی، اتصالات عرضی و دمای انتقال شیشه‌ای پایین، قابلیت کشش پلیمر زیاد و استحکام آن ناچیز است.

یک پلیمر بی‌شکل، در بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای و یک پلیمر بلورین در بالاتر از دمای ذوب بلورین استحکام خود را از دست می‌دهد. با تلفیق مناسبی از بلورینگی، اتصالات عرضی، دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب بلورین، می‌توان پلیمرهای مختلف با رفتارهای مکانیکی متنوع را جهت مصارف مختلف تولید نمود [۸].

همان‌طور که ذکر شد خواص انتقال مایعات و گازها از درون مواد پلیمری نقش مهمی را در بسیاری از کاربردهای

صنعتی این محصولات از جمله کاربرد آن‌ها در بسته‌بندی مواد غذایی ایفا می‌کند. محافظت از محصول و حفظ کیفیت آن، اولین و بزرگ‌ترین هدف بسته‌بندی محصولات غذایی می‌باشد، لذا برای رسیدن به این هدف، باید بسته‌بندی مواد غذایی نفوذپذیری بسیار کمی به اکسیژن، نور و ترکیبات مولد عطر و طعم در محصول داشته باشد. نفوذپذیری کمتر ماده بسته‌بندی نسبت به گازها، باعث افزایش مدت ماندگاری مواد غذایی و جلوگیری از تغییرات کیفی آن‌ها می‌شود [۹].

دمای انتقال شیشه‌ای، ماهیت شیشه‌ای یا لاستیکی پلیمر و نفوذپذیری و تحرک زنجیر پلیمر را نشان می‌دهد و به لحاظ تأثیر بر خواص بازدارندگی پلیمر در برابر گازها اهمیت زیادی دارد.

اعتقاد بر این است که حرکت توأم مولکول‌های گاز و بخش‌های زنجیره پلیمری برای حرکت مولکول‌های گاز از میان شبکه پلیمر لازم است، لذا مفاهیم حجم آزاد و حرکت توأم برای توضیح جنبه‌های حرکت زنجیره و نفوذپذیری گاز در پلیمرها سودمند هستند. حجم آزاد، مقدار فضای اشغال نشده توسط اتم‌های سازنده پلیمر را در شبکه پلیمر مشخص می‌کند. نفوذ مولکول‌های گاز به فضای آزاد کافی برای حرکت مولکول‌ها نیاز دارد.

محدوده دمایی که یک پلیمر می‌تواند در آن محدود به عنوان یک بازدارنده خوب در برابر گازها عمل نماید به دمای انتقال شیشه‌ای آن مربوط می‌باشد. در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای، انرژی حرارتی کافی برای غلبه بر نیروهای درون مولکولی و بین مولکولی نگهدارنده بخش‌های زنجیره پلیمری در کنار یکدیگر وجود دارد و زنجیره‌ها متحمل جریان ویسکوز و جنبش‌های انتقالی و چرخشی می‌شوند، لذا وجود حجم آزاد کافی، امکان حرکت نسبی زنجیره‌های پلیمر و حرکت راحت مولکول‌های گاز از میان زنجیره‌ها را فراهم می‌کند.

زمانی که دما کاهش می‌یابد و پلیمر بلورین می‌شود دانسیته پلیمر زیاد شده و حجم آزاد کم می‌شود. حرکت بخش‌های زنجیره پلیمر در حالت شیشه‌ای ناچیز است و

یافتن حجم آزاد کافی برای حرکت مولکول‌های گاز بسیار دشوار می‌شود؛ لذا نفوذپذیری گازها به درون پلیمر کاهش می‌یابد.

هر چقدر دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر، بالاتر باشد، محدوده دمایی که پلیمر در آن محدوده قادر است به عنوان یک پوشش و بازدارنده خوب عمل کند، وسیع‌تر خواهد بود. همان‌طور که قبلاً ذکر شد عوامل مختلفی بر دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر تأثیرگذار هستند. برخی از این عوامل مربوط به ساختار شیمیایی پلیمر هستند.

مهم‌ترین عامل مربوط به ساختار شیمیایی پلیمر، سفتی زنجیره یا انعطاف‌پذیری پلیمر است. گروه‌های خطی زنجیره مرکزی، اتصالات اتری و گروه‌های دی متیل سیلوکسان^۱ باعث افزایش انعطاف‌پذیری پلیمر و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای آن می‌شوند.

زنجیره‌های جانبی آلیفاتیک^۲ نیز دمای انتقال شیشه‌ای را کاهش می‌دهند. از طرف دیگر، گروه‌های بزرگ یا سخت نظیر ساختارهای حلقوی جایگزین شده و گروه‌های بوتیل^۳ درجه سوم اتصال یافته، دمای گذار شیشه‌ای را بالا می‌برند. البته عامل تعیین‌کننده دمای انتقال شیشه‌ای، میزان انعطاف‌پذیری گروه است و نه اندازه آن. دومین عامل مربوط به ساختار شیمیایی، قطبیت یا پلاریته^۴ پلیمر است. با افزایش قطبیت پلیمر، دمای گذار شیشه‌ای آن افزایش می‌یابد.

سومین عامل مربوط به ساختار شیمیایی، تقارن مرکزی است. پلیمرهای متقارن، اغلب نسبت به پلیمرهای غیرمتقارن با وجود گروه‌های جانبی خارجی، دمای انتقال شیشه‌ای پایین‌تری دارند [۱۰، ۱۱].

ضخامت فیلم پلیمری یکی دیگر از عوامل مؤثر بر دمای انتقال شیشه‌ای آن است. زمانی که ضخامت فیلم پلیمری کاهش می‌یابد، تحرک مولکولی افزایش یافته و در نتیجه دمای انتقال شیشه‌ای کم می‌شود. افزایش ضخامت فیلم

باعث افزایش تراکم و در نتیجه افزایش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود [۱۲].

سهولت تحرک زنجیره‌های پلیمر نیز بر دمای انتقال شیشه‌ای آن تأثیرگذار است. دمای انتقال شیشه‌ای پلیمری که زنجیره‌های آن به راحتی به اطراف حرکت می‌کنند کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای پلیمری است که زنجیره‌های آن تحرک ندارند [۱۳].

جدول (۱) دمای انتقال شیشه‌ای برخی از پلیمرهای رایج در بسته‌بندی مواد غذایی را نشان می‌دهد [۱۱، ۱۴].

مهاجرت اجزای بسته‌بندی به داخل ماده غذایی، یکی از واکنش‌های مهم بین پلیمرهای بسته‌بندی و مواد غذایی به شمار می‌رود. میزان مهاجرت مواد بسته‌بندی به مواد غذایی داخل بسته به عوامل متعددی مانند مقدار مواد مهاجر موجود در ساختمان بسته‌بندی، مدت زمان تماس بین غذا و بسته‌بندی، میزان ترکیبات سازنده غذا، افزودنی‌ها و شرایط نگهداری محصول پس از بسته‌بندی بستگی دارد. زمانی که پلیمری در دمایی ثابت و نزدیک به دمای انتقال شیشه‌ای خود نگهداری می‌شود، حجم مخصوص آن کاهش می‌یابد.

- 1- Cioxan
- 2- Aliphatic
- 3- Butyl
- 4- Polarity

جدول ۱- دمای انتقال شیشه‌ای برخی از پلیمرهای رایج در بسته‌بندی مواد غذایی

پلیمر	منومر سازنده	دمای انتقال شیشه‌ای (درجه سانتی‌گراد)
پلی اتیلن	- CH ₂ - CH ₂ -	-۶۰، -۱۱۵
پلی پروپیلن	- CH ₂ - CH(CH ₃) -	-۲۰
پلی وینیل کلراید	- CH ₂ - CH Cl -	۸۱
پلی استایرن	- CH ₂ - CH (C ₆ H ₅) -	۹۵
پلی اتیلن ترفتالات	- O(CH ₂) ₂ - OCO - (C ₆ H ₄) CO -	۶۹
نایلون ۶	- (CH ₂) ₅ CONH-	۵۰
نایلون ۶۶	- HN(CH ₂) ₆ -NHCO-(CH ₂) ₄ CO-	۵۳

پلی اتیلن ترفتالات^۱ حاوی اتانول^۲، دمای انتقال شیشه‌ای کمتری را نسبت به بطری‌های خالی داشته‌اند و این بطری‌ها میزان مهاجرت بیشتری را به داخل محلول‌های مدل غذایی نشان داده‌اند [۱۵].

به نظر می‌رسد که مهاجرت اتانول به داخل مواد بسته‌بندی پلاستیکی، بر روی دمای انتقال شیشه‌ای و میزان مهاجرت مواد بسته‌بندی به داخل مواد غذایی تأثیرگذار است.

۴- دمای انتقال شیشه‌ای، فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی

از آنجا که ویژگی‌های مکانیکی و ممانعت‌کنندگی فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی به شدت تحت تأثیر دما، رطوبت محیط و مقدار نرم‌کننده قرار می‌گیرد، ارتباط این ویژگی‌ها در فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی با پدیده انتقال شیشه‌ای دور از انتظار نیست [۵].

در فیلم‌های خوراکی، در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای، تحرک زنجیره‌ها افزایش یافته و فضاهای خالی

در اثر نزدیک شدن زنجیره‌های پلیمری و کاهش حجم آزاد، پلیمر بیشتر به سمت حالت شیشه‌ای پیش رفته و حالت لاستیکی آن کمتر می‌شود. این مسئله از نظر عدم تغییر ساختار پلیمر و بروز فعل و انفعالات بین پلیمر بسته‌بندی و مواد غذایی درون بسته حائز اهمیت می‌باشد [۱].

در دماهای پایین‌تر از دمای انتقال شیشه‌ای، به علت سختی و تراکم مولکول‌های پلیمر، شانس مهاجرت‌کننده برای یافتن منفذ بزرگ، بسیار کم است. با توجه به اینکه در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای، مولکول‌های پلیمر انعطاف‌پذیری زیادی دارند، شانس مهاجرت افزایش می‌یابد. بنابراین، هر چه دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر پایین‌تر باشد، نرخ مهاجرت از آن پلیمر بیشتر است. صرف نظر از دمای انتقال شیشه‌ای، در دمای بالاتر، انعطاف مولکول‌های پلیمر بیشتر بوده و بنابراین نرخ مهاجرت افزایش می‌یابد [۱۵].

بررسی‌ها نشان داده است که در مدل‌های غذایی در دمای یخچال (۴ درجه سلسیوس) هیچ‌گونه مهاجرتی صورت نگرفته است، اما با افزایش دما به اندازه ۲۰ درجه سلسیوس، ضریب انتشار ۱۳ ترکیب مهاجرت‌کننده پلاستیک‌های پلی اتیلن ۱۳ تا ۲۹ بار افزایش یافته است. به علاوه مشاهدات حاکی از آن بوده است که بطری‌های

1- Polyethylene Terephthalate

2- Ethanol

بیشتر شده و در نتیجه نفوذپذیری افزایش می‌یابد. بنابراین هر چقدر دمای انتقال شیشه‌ای فیلم خوراکی بالاتر باشد، محدوده دمایی بازدارندگی فیلم وسیع‌تر خواهد بود [۲].

قابلیت تطابق رفتار نفوذپذیری اکسیژن و دی‌اکسید کربن در دماهای پایین‌تر و بالاتر از T_g با رابطه آرنیوس^۱ در باندهای پلی‌ال - پولولان^۲ نرم شده - نشاسته به اثبات رسیده است [۱۷].

با افزایش میزان نظم‌یافتگی در بین زنجیره‌های یک پلیمر، فشردگی و نظم زنجیره‌ها در این نواحی بیشتر شده و نواحی بلورین وسیع‌تر می‌شود و در نتیجه دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر افزایش می‌یابد [۱۸].

بررسی ویژگی‌های حرارتی فیلم‌های نانوکامپوزیتی بر پایه نشاسته / پلی وینیل الکل / نانورس نشان داد که افزودن نانورس مونتموریلونیت^۳، از طریق افزایش تعداد و شدت پیوندها و تشکیل ساختار منسجم‌تر و منظم‌تر باعث افزایش دمای انتقال شیشه‌ای فیلم‌های بر پایه نشاسته از ۱۴۸ درجه سلسیوس تا ۱۸۸ درجه سلسیوس شده است [۳].

مطالعات همچنین نشان داد که افزودن نانو ذرات تیتانیم دی‌اکسید^۴ به فیلم نشاسته سیب‌زمینی حاوی نرم‌کننده گلیسرول، باعث افزایش دمای انتقال شیشه‌ای و بهبود خواص حرارتی فیلم می‌شود. محققین کاهش تحرک زنجیره‌های آمیلوپکتین^۵ قرار گرفته در مجاورت سطح نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید را علت کاهش دمای انتقال شیشه‌ای دانسته‌اند [۴].

گزارش‌ها حاکی از آن بوده است که با افزودن نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید به فیلم بیوپلیمری کفیران^۶ به دلیل عدم تشکیل ساختار بلورین منظم و افزایش فاصله بین زنجیره‌های پلیمر دمای انتقال شیشه‌ای کاهش یافت [۱۹].

مشخص شده است که اگر بیوپلیمر و نرم‌کننده، غیرقابل امتزاج باشند مخلوط آن‌ها، دو دمای انتقال شیشه‌ای خواهد داشت که مشابه دمای انتقال شیشه‌ای هر دو ماده به صورت خالص می‌باشد.

به علاوه بررسی‌ها مویید این نتیجه بوده است که افزودن نرم‌کننده‌های قندی (گالاکتوز^۷، فروکتوز^۸ و گلوکز) به فیلم زئینی^۹ باعث کاهش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود و با افزایش مقدار نرم‌کننده، دمای انتقال شیشه‌ای یک روند کاهشی را نشان می‌دهد [۲۰].

۵- اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای

کالریمتری روبشی افتراقی^{۱۱} (DSC)، آنالیز حرارتی تفاضلی^{۱۱} (DTA) و روش تحلیل ترمومکانیکی^{۱۲} (TMA) از روش‌های تجزیه‌ای تعیین T_g می‌باشند.

دو روش اول تغییرات ظرفیت گرمایی و روش سوم تغییرات مدول‌های الاستیک را تعیین می‌کند. اغلب زمانی که از روش‌های DSC و TMA برای تعیین دمای انتقال شیشه‌ای یک پلیمر استفاده می‌شود، نتایج حاصل از این دو روش ۵ تا ۱۰ درجه سلسیوس با یکدیگر اختلاف دارند. DSC یک روش کلاسیک و مرسوم برای تعیین T_g است که حتی برای مواد پلیمری که با این روش یک T_g واضح را نشان نمی‌دهند نیز به کار می‌رود. این روش، انتقالات حالات و فازها را در مواد غذایی نشان می‌دهد [۵، ۲۱].

در (شکل ۳) یک نمونه ترموگرام^{۱۳} DSC نشان داده شده است. آنالیز حرارتی تفاضلی (DTA)، شناخته‌شده‌ترین روش آنالیز حرارتی است. وقتی نمونه‌ای با سرعت ثابت گرم می‌شود، سرعت افزایش دمای نمونه، با تغییر حرارتی به وجود آمده در نمونه، تغییر می‌کند. اگر یک ماده بی‌اثر

7- Galactose

8- Fructose

9- Zein films

10- Differential Scanning Calorimeter

11- Differential Thermal Analysis

12- Thermo Mechanical Analysis

13- Thermogram

1- Arrhenius

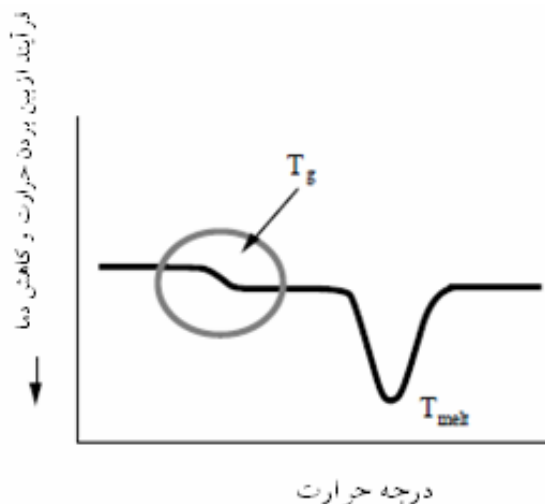
2- Pullulan

3- Montmorillonite

4- Titanium Dioxide

5- Amylopectin

6- Kafirán



شکل ۳- یک نمونه ترموگرام DSC

درجه سلسیوس به کار می‌رود [۲۲]. اگر ویژگی‌های حسی، بافت یا فرآیندهای دینامیکی از قبیل فروپاشی یا تراکم مدنظر باشند مناسب‌ترین روش اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای، روش اسپکتروسکوپی^۳ مکانیکی یا تغییر در مدول‌های یانگ یا ویسکوزیته^۴ با دما (با زمان مناسب آزمون) می‌باشد [۶].

۶- انتقال شیشه‌ای مواد غذایی

اکثر فرآورده‌های غذایی که رطوبت آن‌ها کاهش یافته است به طور جزئی یا کامل بی‌شکل هستند. بسته به شرایط دمایی و اجزای تشکیل‌دهنده، این فرآورده‌ها، دارای حالت شیشه‌ای بوده و ممکن است سخت (سرانجام خشک) و پایدار شوند و یا دربرگیرنده یک فاز لاستیکی یا مایع بوده و سپس نرم و مستعد تغییرات فیزیکی و شیمیایی شوند. یک ماده غذایی واحد، چندین انتقال شیشه‌ای دارد. انتقال شیشه‌ای مواد غذایی می‌تواند در یک دامنه دمایی وسیع رخ دهد.

به عنوان مرجع به کار رود، بین این دو، اختلاف دما به وجود می‌آید. این اختلاف دما به شکل پیک گرماگیر، گرمازا یا جابه‌جایی خط پایه معادل با مقدار تغییر گرمایی نمونه ظاهر می‌شود.

معمولاً آشکارسازی این اختلاف دمایی به وسیله ترموکوپل^۱ انجام می‌شود و حساسیت آن بسیار زیاد است، به طوری که امکان آشکارسازی مقادیر ناچیز تغییر دما در حد ۰/۰۰۲ درجه سلسیوس در دمایی حدود ۲۰۰ درجه سلسیوس وجود دارد. TMA برای اندازه‌گیری ویژگی‌های تغییر شکل پلیمرهای جامد، فیلم‌ها، الیاف، پوشش‌ها، مایعات چسبناک و ژل‌ها به کار می‌رود. دستگاه TMA شامل کوره، کنترل‌کننده درجه حرارت کوره، آشکارساز تغییر طول و درجه حرارت، محفظه نگهدارنده نمونه و پروب‌های^۲ مختلف می‌باشد.

در این دستگاه نمونه در تماس با پروب مناسب قرار گرفته و تغییرات ابعادی آن ثبت می‌گردد. TMA جهت مطالعه دمای گذار شیشه‌ای در محدوده دمایی ۱۰۰- تا ۳۰۰

3- Mechanical Spectroscopy

4- Viscosity

1- Thermocouple

2- Probe

اجزایی همانند پروتئین‌ها و یا کربوهیدرات‌هایی نظیر نشاسته ممکن است تنها به طور جزئی بی‌شکل باشند. اجزای خالص یک انتقال واحد را نشان می‌دهند. فرآیندهایی از قبیل پخت، خشک کردن با هوا، خشک کردن انجمادی، اکستروژن^۱ و ورقه کردن نیز می‌توانند در دامنه انتقال شیشه‌ای انجام شوند [۵].

تئوری انتقال شیشه‌ای برای پلیمرهای بی‌شکل به کار می‌رود. به علاوه به قابلیت کاربرد این تئوری برای قندها با وزن مولکولی پایین نیز پی برده‌اند [۶].

۷- تأثیر وزن مولکولی پلیمر غذایی بر دمای انتقال شیشه‌ای

پلیمرهای دارای وزن مولکولی کم و منومرها در شکل خالص خود دارای دمای انتقال شیشه‌ای پایینی می‌باشند در حالی که مولکول‌های دارای زنجیره‌های بلندتر، دماهای انتقال شیشه‌ای بالاتری دارند [۶].

در یک خانواده هموزن^۲ از پلیمرهای غذایی مانند انواع مالتودکسترین^۳، رابطه فکس^۴ و فلوری^۵ (معادله ۱) با تغییر کردن وزن‌های مولکولی متوسط، برای تعیین اثر وزن مولکولی یک پلیمر غذایی بر T_g مورد استفاده قرار گرفته است [۲۳، ۲۴]:

معادله ۱:

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{K_g}{M}$$

در اینجا T_g دمای انتقال شیشه‌ای نشاسته، K_g عدد ثابت، $T_{g\infty}$ نیز T_g محدود شده در وزن مولکولی بی‌نهایت (نشاسته) و M وزن مولکولی است. مقادیر $T_{g\infty}$ و K_g به نوع ماده وابسته می‌باشد.

اسلد و لوین (۱۹۹۴) ذکر نمودند که اگرچه به طور گسترده وجود یک رابطه عمومی بین وزن مولکولی و T_g کربوهیدرات‌ها پذیرفته شده است، اما باید دانست که حتی در یک سری از ترکیبات با وزن مولکولی یکسان نیز به دلیل ساختار شیمیایی این ترکیبات، T_g آن‌ها می‌تواند تغییر کند [۲۴].

قندهای دارای وزن مولکولی پایین و برخی از اسیدهای آلی از جمله اجزای اصلی تشکیل‌دهنده میوه‌ها محسوب می‌شوند. این ترکیبات دمای انتقال شیشه‌ای پایینی دارند و در حالت بی‌شکل خود بسیار جاذب‌الرطوبه می‌باشند و به همین دلیل، سبب ایجاد چسبندگی در فرآورده‌های خشک می‌شوند. آب به عنوان یک نرم‌کننده عمل کرده و با افزایش رطوبت و فعالیت آبی محصول، سبب کاهش دمای انتقال شیشه‌ای آن می‌شود.

برای رفع این مشکل، عوامل دارای T_g بالا مانند مالتودکسترین و عوامل ضدکلوخه شدن خوراکی، به پودرهای میوه خشک شده تحت خلأ افزوده می‌شوند. جدول (۲) اثر وزن مولکولی بر T_g را برای انواع مالتودکسترین و مالتوز بدون آب نشان می‌دهد [۶، ۲۴].

جدول (۳) نیز دمای گذار شیشه‌ای ریشه خردل، دانه سویا، کلم پیچ، هویج و سیب‌زمینی در مقادیر مختلف رطوبت را نشان می‌دهد [۲۵، ۲۶، ۲۷].

- 1- Extrusion
- 2- Homogen
- 3- Maltodextrin
- 4- Fox
- 5- Flory

جدول ۲- اثر وزن مولکولی بر T_g انواع مالتودکسترین و مالتوز بدون آب

ترکیب	وزن مولکولی	T_g (درجه سلسیوس)
آب	۱۸	-۱۳۵
مالتوز	۳۴۳/۲	۸۷
M365	۵۰۰	۱۰۰
M200	۹۰۰	۱۴۱
M100	۱۸۰۰	۱۶۰
M040	۳۶۰۰	۱۸۸

M040 و M100، M200، M365 به ترتیب مالتودکسترین با اکی‌والان دکستروز ۳۶، ۲۵، ۱۰، ۵ و وزن مولکولی ۹۰۰، ۵۰۰، ۱۸۰۰ و ۳۶۰۰ هستند)

جدول ۳- دمای گذار شیشه‌ای (برحسب درجه سلسیوس) برخی محصولات گیاهی در مقادیر مختلف رطوبت (برحسب گرم آب بر گرم ماده خشک)

سیب‌زمینی		هویج		کلم پیچ		دانه سویا		ریشه خردل	
رطوبت	T_g	رطوبت	T_g	رطوبت	T_g	رطوبت	T_g	رطوبت	T_g
صفر	۷۰	صفر	۵۵	صفر	۴۵	۰/۰۶	۴۰	صفر	۵۷/۵
۰/۰۳	۵۰	۰/۰۲۵	۴۰	۰/۰۱	۲۰	۰/۰۷۵	۲۰	۰/۰۵۴	۱۶/۷
۰/۰۶	۳۵	۰/۰۵	۱۵	۰/۰۴	-۵	۰/۰۸	۱۰	۰/۰۷۶	۵/۳
۰/۰۹	۲۵	۰/۱۰۵	۵	۰/۱	-۲۰	۰/۱۲۵	-۹	۰/۰۹۵	-۱۰
۰/۱	۱۰	۰/۱۴	-۴۰	۰/۱۴	-۴۰	۰/۱۴	-۱۱	۰/۱۵۸	-۴۳
۰/۱۳	-۳۰/۵	۰/۱۵۵	-۴۵	۰/۲۱	-۵۵	۰/۱۸	-۱۵	۰/۲۷۲	-۴۳
۰/۱۵	-۴۰	۰/۲۸۵	-۵۵	۰/۳۱	-۶۵	۰/۲۸	-۲۰	-	-

۸- نرم‌کنندگی^۱

دمای انتقال شیشه‌ای به شدت به وزن مولکولی ماده وابسته است (معادله ۲):
معادله ۲:

$$1/T_g = 1/T_{g\infty} + K/DP$$

در اینجا D_p درجه پلیمریزاسیون، K عدد ثابت و $T_{g\infty}$ محدوده وزن مولکولی بالای T_g است که برای توضیح وابستگی وزن مولکولی T_g در یک مجموعه پلیمری هموزن به کار می‌رود. از آنجا که آب دمای انتقال شیشه‌ای بسیار پایینی (-۱۳۵ درجه سلسیوس) دارد ترکیب اصلی نرم‌کننده

1- Plasticization

و کاهنده T_g مواد غذایی محسوب می‌شود، البته حلال‌های دارای کوچک مولکول‌های کوچک دیگر، نظیر گلیسرول نیز به عنوان عوامل نرم‌کننده عمل می‌کنند. در پلی‌ساکاریدها، شاخه‌ای شدن می‌تواند به عنوان یک عامل نرم‌کننده داخلی عمل کرده و در مقایسه با زنجیره‌های خطی سبب کاهش اندکی در T_g شود. در مقابل مشخص شده است که اتصالات عرضی، به شدت دمای انتقال شیشه‌ای را بالا می‌برد [۵].

دمای انتقال شیشه‌ای یک ترکیب، تابعی غیرخطی از دمای انتقال شیشه‌ای اجزای تشکیل‌دهنده آن می‌باشد. کربوهیدرات‌ها و پروتئین‌ها با آب و نرم‌کننده‌های قطبی (مثل پلی‌اول‌ها) برهم کنش‌های شدیدی می‌دهند.

معادله ۴:

$$T_{gm} = \frac{w_1 T_{g1} + \left(\frac{\Delta C_{p1}}{\Delta C_{pl}}\right) w_2 T_{g2}}{w_1 + \left(\frac{\Delta C_{p2}}{\Delta C_{pl}}\right) w_2}$$

در این معادله T_{gm} دمای انتقال شیشه‌ای مخلوط (درجه کلین)، W_i فراکسیون مولی جزء تشکیل‌دهنده i ، ΔC_{pi} اختلاف ظرفیت گرمایی جزء تشکیل‌دهنده بین حالت‌های شیشه‌ای و لاستیکی و T_g دمای انتقال شیشه‌ای جزء تشکیل‌دهنده i (درجه کلین) است.

معادله گوردون و تیلور برای پیش‌بینی اثر مقدار رطوبت، بر T_g یا برای برآورد نمودن T_g یک مخلوط پلیمری، مثل کربوهیدرات‌های دارای وزن مولکولی بالا و پایین به کار می‌رود. در معادله گوردون و تیلور، نسبت تغییر در ظرفیت گرمایی می‌تواند به وسیله ثابت (k) برای یک مخلوط همانند رابطه کوچمن و کاراسز جایگزین شود. معادله ۴ می‌تواند توسعه یافته و برای سامانه‌های مخلوط چند ترکیبی از قبیل آب، گلوکز و ساکاروز به کار رود [۶].

برای یک سامانه n جزئی، معادله کوچمن و کاراسز به صورت زیر قابل بسط است:

معادله ۵:

$$T_{gm} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i \Delta C_{pi} T_{gi}}{\sum_{i=1}^n w_i \Delta C_{pi}}$$

معادله کوچمن و کاراسز چنین نیز بیان شده است:

معادله ۶:

$$\ln T_g = \sum_{i=1}^n (m_i \Delta C_{pi} \ln T_{gi}) / \sum_{i=1}^n (m_i \Delta C_{pi})$$

این معادله می‌بایست T_g را از روی m_i (فراکسیون جرمی)، T_{gi} (دمای انتقال شیشه‌ای) و ΔC_{pi} (افزایش در ظرفیت گرمایی) در هر T_g برای هر یک از اجزای تشکیل‌دهنده پیش‌بینی کند. به علت شرایط غیرمطمئن در تعیین T_{gi} و ΔC_{pi} برای بیوپلیمرها و تا اندازه‌ای مطابقت کم مقادیر پیش‌بینی شده با مقادیر تجربی مخصوصاً زمانی که یکی از اجزای تشکیل‌دهنده ترکیب، آب است اغلب

این ترکیبات، ویژگی‌های جریانی و مکانیکی وابسته به زمان و متأثر از نرم‌کنندگی را نشان می‌دهند. اجزای کربوهیدراتی، بیشترین تأثیر را بر دمای انتقال شیشه‌ای یک ماده غذایی خشک شده بی‌شکل دارند. قندهای طبیعی نظیر فروکتوز، گلوکز و ساکاروز^۱ دمای انتقال شیشه‌ای بسیار پایینی دارند، بنابراین تأثیر آن‌ها بر کاهش دمای انتقال شیشه‌ای در مواد غذایی غنی از قند بسیار محسوس است [۶].

مواد افزودنی با هدف تغییر یا بهبود خواص پلیمر به اشکال مختلف در مراحل تولید به پلیمرهای بسته‌بندی اضافه می‌شوند. ترکیبات نرم‌کننده به منظور روان‌کنندگی و افزایش انعطاف‌پذیری در پلیمرها به کار می‌روند. افزودن ترکیبات نرم‌کننده به پلیمر بسته‌بندی، کاهش دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب آن را نیز به دنبال دارد [۲۸].

هنگامی که نرم‌کننده به پلیمر افزوده می‌شود، نرم‌کننده بین زنجیره‌های پلیمر قرار می‌گیرد، لذا فضای بیشتری بین زنجیره‌ها ایجاد شده و حجم آزاد افزایش می‌یابد. به این ترتیب حرکت زنجیره‌های پلیمر، در دمای پایین‌تر امکان‌پذیر شده و دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر کاهش می‌یابد [۲۹].

۹- پیش‌بینی دمای انتقال شیشه‌ای سیستم چندترکیبی

گوردون^۲ و تیلور^۳ (۱۹۵۲) و کوچمن^۴ و کاراسز^۵ (۱۹۷۸) معادلات ۳ و ۴ را برای تعیین T_g یک ترکیب تعریف کردند. معادله کوچمن و کاراسز (معادله ۴) یک معادله گوردون و تیلور (معادله ۳) بسط یافته است:

معادله ۳:

$$T_{gm} = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2}$$

- 1- Sucrose
- 2- Gordon
- 3- Taylor
- 4- Couchmann
- 5- Karasz

آب، T_g فرآورده را کاهش می‌دهد و این ویژگی‌ها نیز دچار نقصان می‌شوند. افزودن قندهای دارای وزن مولکولی پایین و پلی‌ال‌ها به عنوان عوامل جاذب الرطوبه، می‌تواند بافت محصولات خشک شده با رطوبت متوسط را حتی در مقادیر رطوبت پایین نیز حفظ کند [۶].

۱۲- فروپاشی و کلوخه شدن

ارتباط فروپاشی و کلوخه شدن با انتقال شیشه‌ای به وسیله مقایسه دمای آگلومره^۱ شدن و دمای انتقال شیشه‌ای به عنوان تابعی از مقدار رطوبت به اثبات می‌رسد. توضیح فعالیت مفید ضدکلوخه‌کنندگی عوامل ضدکلوخه شدن، به کمک چندین مکانیسم امکان‌پذیر است.

یکی از این مکانیسم‌ها، بالا بردن دمای انتقال شیشه‌ای از طریق افزایش وزن مولکولی متوسط فاز بی‌شکل می‌باشد. افزودن مقدار کمی از ترکیبات دارای وزن مولکولی بالا در طی خشک کردن انجمادی، بدون تغییر دادن T_g می‌تواند از فروپاشی ممانعت کند [۵].

نگهداری فرآورده‌های خشک غنی از قند مانند تکه‌های میوه یا میوه‌های کامل از قبیل کشمش بی‌دانه، در یک ظرف به صورت انبوه، می‌تواند منجر به کلوخه شدن و تشکیل یک بلوک سخت شود. قند آزاد می‌تواند در نتیجه تخریب پوست بر روی سطح نشت کند. با نگهداری چنین محصولاتی در دمای پایین، ویسکوزیته شربت بسیار غلیظ، افزایش می‌یابد که این امر منجر به چسبیدن تکه‌های میوه به صورت یک توده جامد به یکدیگر می‌شود.

در این حالت، امکان بلورینگی جزئی و به هم پیوستن قندها نیز وجود دارد. این پدیده زمانی که محصول به صورت توده‌های بزرگ، بسته‌بندی می‌شود به دلیل کاهش فاصله بین ذرات و امکان نشت بیشتر شربت از نسوج داخلی به سطح برجسته‌تر می‌شود. برای به حداقل رساندن این مشکل، معمولاً برای اجتناب از تماس بین سطوح چسبنده یا خشک شدن بیشتر، سطح محصول با

عبارت گوردون و تیلور (که به صورت معادله ۷ نیز بیان می‌شود) ارجحیت دارد:

معادله ۷:

$$T_g = (m_2 T_{g2} + k m_1 T_{g1}) / (m_2 + k m_1)$$

در این معادله m_1 و m_2 به ترتیب فراکسیون‌های جرمی جامد و مایع و T_{g1} و T_{g2} دماهای انتقال شیشه‌ای آن‌ها و k شاخص تطابق است [۶].

۱۰- انتشار مواد فرار و نفوذپذیری اکسیژن

دمای انتقال شیشه‌ای نه تنها با سیالیت مولکولی شبکه بلکه با سیالیت آب و دیگر اجزای تشکیل‌دهنده محصور در شبکه نیز در ارتباط است. اجزای تشکیل‌دهنده فرار در یک سیستم غذایی، در یک شبکه شیشه‌ای سیالیت بسیار محدود شده‌ای دارند. انتشار در شبکه، ابتدا از میان حفرات شبکه انجام می‌شود.

انتشار مواد فرار زمانی که دما از انتقال شیشه‌ای تجاوز می‌نماید، به شدت افزایش می‌یابد و با افزایش دما این افزایش ادامه پیدا می‌کند. در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای، شبکه لاستیکی، به دلیل افزایش حجم آزاد و تغییر رفتار حلالیت و انتقال مواد فرار، انتشار را تسریع می‌کند. نفوذپذیری شبکه‌های شیشه‌ای به اکسیژن، نیز محدود شده است که این امر طعم‌های حساس را در مقابل اکسیداسیون حفظ می‌کند [۶].

۱۱- ساختمان و بافت

از دست رفتن تردی به کاهش مدول سختی که یک ویژگی اختصاصی انتقال شیشه - لاستیک در پلیمرها می‌باشد نسبت داده شده است. افزودن یک رقیق‌کننده به یک پلیمر با اینکه دمای انتقال شیشه‌ای را کاهش می‌دهد می‌تواند از جنبش‌های زنجیره پلیمری ممانعت کند که این امر منجر به افزایش سفتی می‌شود [۵].

تردی و شکنندگی از ویژگی‌های مهم محصولات خشک شده هستند. افزایش مقدار قندهای دارای وزن مولکولی کم و

1- Agglomeration

روغن پوشش داده می‌شود. انجام این عمل سبب افزایش T_g خواهد شد [۳۰].

تنزل یابد، این محصولات در طی خشک کردن سفت خواهند شد [۶].

۱۳- دمای انتقال شیشه‌ای و خشک کردن

در فرآیند خشک کردن انجمادی، اگر دمای محصول متخلخل آبدگیری شده بالاتر از T_g باشد، ممکن است ویسکوزیته ماده جامد برای حفاظت از ساختمان کافی نباشد و فروپاشی یا چروکیدگی رخ دهد. برای حفظ حجم اصلی، دمای محصول نباید بالاتر از T_g باشد. مشکل چسبندگی در طی خشک کردن پاششی مواد غذایی غنی از قند مانند عصاره میوه‌ها، عسل و برخی از مشتقات نشاسته به T_g پایین آن‌ها نسبت داده شده است. در عمل، ویسکوزیته بحرانی در دماهای ۱۰ تا ۲۰ درجه سلسیوس بالاتر از T_g حاصل می‌شود. بنابراین می‌توان پذیرفت که دمای سطح ذره در طی خشک کردن پاششی، نباید به ۱۰ تا ۲۰ درجه سلسیوس بالاتر از T_g برسد.

دمای انتقال شیشه‌ای فرآورده‌های غنی از مواد قندی آن‌قدر پایین است که خشک کردن پاششی محصول خالص معمولاً از نظر اقتصادی عملی نیست.

رایج‌ترین روش برای خشک کردن این قبیل محصولات، اضافه کردن مواد افزودنی دارای وزن مولکولی بالا است. این کار سبب افزایش T_g می‌شود. فرآورده‌های غنی از قند حتی در مقادیر خیلی پایین رطوبت، هم مرطوب به نظر می‌آیند. بافت چرمی این فرآورده‌ها، حتی در مقادیر رطوبت کمتر، از اثر نرم‌کنندگی قندهای دارای وزن مولکولی پایین که سبب کاهش T_g می‌شوند، ناشی می‌گردد.

چروکیدگی و سفت شدن فرآورده‌های جامد نیز می‌تواند با T_g مرتبط باشد. پدیده چروکیدگی به انحناپذیری فیزیکی ماده که خود باید متأثر از T_g و سایر عوامل باشد وابسته است. در محصولات دارای قند زیاد، اگر دمای آبدگیری بالاتر از T_g باشد، ممکن است محصول در طی خشک کردن نرم شود. چنانچه دمای محصول، به کمتر از T_g

۱۴- بلورینگی^۱

همان طور که ذکر شد تمامی فرآورده‌های بی‌شکل پایداری کمی دارند و بنابراین در طی مدت نگهداری ممکن است متبلور شوند. سرعت کریستالیزاسیون تابعی از اختلاف دمای نگهداری و دمای انتقال شیشه‌ای ماده ($T-T_g$) بوده و با افزایش دمای نگهداری افزایش می‌یابد. به علاوه، محصولات هیدرولیز پروتئین و کربوهیدرات‌های دارای وزن مولکولی کم در شکل بی‌شکل خود بسیار جاذب الرطوبه می‌باشند. اگر بخشی از فرآورده به طور موضعی در بسته رطوبت جذب کند، T_g به طور موضعی برای آن بخش خاص، کاهش می‌یابد و سرعت کریستالیزاسیون افزایش خواهد یافت [۶].

۱۵- پایداری شیمیایی

تقریباً در تمامی مطالعات ذکر شده، محدودیت سرعت واکنش‌ها در محصولات شیشه‌ای و افزایش سرعت واکنش‌ها با افزایش $T-T_g$ گزارش شده است، اگرچه در جایی که تغییرات مقدار آب، سبب تغییر T_g شده است، رابطه واحد مورد انتظار، بین سرعت واکنش‌ها و $T-T_g$ مشاهده نشده است. اغلب افزایش سرعت واکنش با دما حتی در دامنه انتقال شیشه‌ای، به صورت یکنواخت از نوع آرنیوس گزارش شده است [۵].

تغییرات شیمیایی در فرآورده‌های خشک، بسیار کند است؛ اما اگر این فرآورده‌ها در دماهای بالاتر از T_g نگهداری شوند به دلیل افزایش سیالیت داخلی واکنشگرها و نفوذپذیری اکسیژن، واکنش‌های شیمیایی مختلف نیز تسریع می‌شوند. افزایش میزان نفوذپذیری اکسیژن در

ماتریکس^۱، در دمای بالاتر از T_g نیز سبب تسریع واکنش‌های عامل فساد می‌شود، اما به دلیل رهایی اجزای انکپسوله^۲ شده حساس، اهمیت کریستالیزاسیون در اکسیداسیون^۳ به طور معنی‌دار بیشتر است [۶].

مشخص شده است که قهوه‌ای شدن غیرآنزیمی، در حالت شیشه‌ای سامانه‌های مدل کربوهیدراتی در پایین‌تر از دمای انتقال شیشه‌ای سیستم، بسیار کند است [۲۶].

نتایج بررسی‌های محققین بر افزایش سرعت واکنش‌های غیرآنزیمی در دمای بالاتر از T_g در سبزیجات خشک شده نیز دلالت داشته است [۲۶، ۳۱].

۱۶- نتیجه‌گیری

انتقال شیشه‌ای یک ویژگی فیزیکی مهم در علم مواد غذایی است که اگرچه به یک دمای واحد نسبت داده می‌شود؛ اما در یک دامنه دمایی رخ می‌دهد. در طی افزایش دمای ماده، در دماهای بالاتر از T_g ، بسیاری از ویژگی‌های فیزیکی ماده به طور ناگهانی تغییر می‌کند که شناخت این تغییرات می‌تواند به تشریح رفتارهای فیزیکوشیمیایی مهم در سامانه‌های غذایی کمک نماید. درک اساسی انتقال شیشه‌ای می‌تواند برای بهینه کردن شرایط فرآوری و نگهداری در عملیات مواد غذایی مختلف به کار رود.

با توجه به اینکه دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرهای مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی بر رفتار مکانیکی، خواص بازدارندگی و توانایی این پلیمرها، در محافظت از محصولات غذایی و حفظ کیفیت آن‌ها تأثیرگذار است، لذا شناخت ویژگی انتقال شیشه‌ای این مواد، در انجام اصلاحات صحیح در تولید و شرایط به کارگیری این نوع از مواد بسته‌بندی جهت افزایش زمان پایداری محصولات غذایی بسیار مفید خواهد بود.

۱۷- منابع

۱. فرهودی، م. رحمت زاده، ب. فلاح، ا. سلیمانی، م. (۱۳۹۲). «بررسی مهاجرت پلاستی سائیرز دی اتیل هگزیل آدیپات (DEHA) از بطری PET به داخل محلول مدل غذایی اسیدی: تخمین ضریب نفوذ و انرژی فعال‌سازی نفوذ». مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران، سال هشتم، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۲، صفحات ۳ تا ۲۷.
۲. زاهدی، ی. صداقت، ن. قنبرزاده، ب. (۱۳۸۹). «تأثیر اسید پالمیتیک بر ویژگی‌های مکانیکی، حرارتی و نفوذپذیری فیلم خوراکی گلوبولین پسته». نشریه پژوهش‌های علوم و صنایع غذایی ایران جلد ۶، شماره ۲. صفحات ۹۱ تا ۹۹.
۳. نوشیروانی، ن. قنبرزاده، ب. انتظامی، ع. ا. (۱۳۹۱). «ویژگی‌های ریز ساختاری و فیزیکی (نفوذ پذیری، مکانیکی و حرارتی) فیلم‌های نانوکامپوزیتی بر پایه نشاسته / پلی وینیل الکل / نانوسر». نشریه پژوهش‌های علوم و صنایع غذایی ایران جلد ۸، شماره ۱، صفحات ۴۹ تا ۵۹.
۴. اولیایی، ا. قنبرزاده، ب. مؤیدی، ع. ا. پورثانی، ب. خاتمیان، م. (۱۳۹۴). «تولید و بررسی نانوساختار و خواص فیزیکوشیمیایی فیلم زیست کامپوزیت نشاسته حاوی نانو ذرات TiO_2 ». فصلنامه فناوری‌های نوین غذایی، سال دوم، شماره ۸، صفحه ۸۷ تا ۱۰۱.
5. Lemeste, M., Champion, D., Roudaut, G., Blond, G. & Simatos, D. (2002). "Glass Transition and Food Technology: A Critical Appraisal". Journal of Food Science, 67(7):2444-2458
6. Bhandari, B.R. & Howes, T. (1999). "Implication of glass transition for the drying and

- 1- Matrix
- 2- Encapsulated
- 3- Oxidation

- transition and physical properties of polyol-plasticized pullulan-starch blends at low moisture".** Carbohydr Polym, 40: 29-47.
18. Kvien, I., Sugiyama, J., Votrubeč, M. & Oksman, K., (2007). **"Characterization of starch based nanocomposites"**. Journal of Material Science, 42: 8163-8171.
 19. Zolfi, M., Khodaiyan, F., Mousavi, M. & Hashemi, M. (2014). **"Development and characterization of the Polymer Nanocomposites: Synthetic and Natural Fillers a Review"**. Cien. Tech, 7: 59-178.
 20. Ghanbarzadeh, B., Oromiehie, A.R., Musavi, M., Emam D-Jomeh, Z., Razmi Rad, E. & Milani, J. (2006). **"Effect of plasticizing sugars on rheological and thermal properties of zein resins and mechanical properties of zein films"**. Food Research International, 39:882-890.
 21. Ubbink, J. (2009). **"Structural Advances in the understanding of carbohydrate glasses"**. Biopolymer science. Academic press. Chp 9: 277-292.
 22. Hatakeyama, T. & Quinn, F.X. (1999). **"Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science"**. John Wiley & Sons Ltd.
 23. Roos, Y. & Karel, M. (1991). **"Amorphous state and delayed ice formation in sucrose solutions"**. International journal of food science and technology, 26: 553-566.
 24. Slade, L. & Levine, H. (1994). **"Water and the glass transition dependence of the glass transition on composition and chemical structure: special implications for our functionality in cookie baking"**. Journal of food engineering, 22: 143-188.
 - stability of dried foods"**. Journal of Food Engineering, 40: 71-79.
 7. White, G.W. & Cakebread, S.H. (1966). **"The glassy state in certain sugar containing food products"**. J. Food technol, 1: 73- 82.
 8. Odian, G. (2004). **"Principles of polymerization"**. 4th Edition, John Wiley & Sons.
 9. Robertson, G. (1993). **"Food packaging: principles and practice"**. Marcel Dekker.
 10. Ebevele, R.O. (2000). **"Polymer science and technology."** CRC Press LLC.
 11. Ebnesajjad, S. (2012). **"Plastic films in food packaging, Materials, Technology, and Applications."** Elsevier Inc.
 12. Forrest, J.A., Dalnoki-Veress, K., Stevens, J.R. & Dutcher, J.R. (1996). **"Effect of free surfaces on the glass transition temperature of thin polymer films."** Phys Rev Lett, 77: 2002-5.
 13. He, T., Li, B. & Ren, S. (2003). **"Glass transition temperature and chain flexibility of 1,2-polybutadiene."** Journal of Applied Polymer Science, 31: 873-84.
 14. Bhunia, K., Sablani, S.S., Tang, J. & Rasco, B. (2013). **"Migration of Chemical Compounds from Packagin Polymers during Microwave, Conventional Heat Treatment, and Storage."** Comprehensive Review sin Food Science and Food Safety, Vol 12: 523- 545.
 15. Widen, H. & Leufven, A. (2004) **"Migration of model contaminants from PET bottles: influence of temperature, food simulant and functional barrier"**. food addit contam, 21(10):993-1006.
 16. Pennarun, P. (2004). **"Functional barriers in pet recycled bottles part L determination if diffusion in bioriented PET with and without contact with food simulants"**. J. Aool polym science, 92(5): 28,45-58.
 17. Biliaderis, C.G., Lazaridou, A. & Arvanitoyannis, I. (1999). **"Glass**

25. Bruni, F. & Leopold, A.C. (1991). "Glass transitions in soybean seed". *Plant Physiol*, 96: 660-663.
26. Karmas, R., Buera, M.P. & Karel, M. (1992). "Effect of glass transition on rates of nonenzymatic browning in food systems". *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 40(5): 873-879.
27. Paakkonen, K. & Roos, Y.H. (1990). "Effects of drying conditions on water sorption and phase transitions of freeze-dried horseradish roots". *Journal of food science*, 55 (1): 206-209.
28. Clark, S., Jung, S. & Lamsal, B. (2014). "Food Processing: Principles and Applications". Second Edition, John Wiley & Sons, Ltd.
29. Ljungberg N, Andersson T, Wesslen B. (2003). "Film extrusion and film weld ability of poly (lactic acid) plasticized with triacetine and tributyl citrate". *Journal of Applied Polymer Science*, 88:3239-47.
30. Patil, V.K., Chakrawar, V.R., Narwadkar, P.R. & Shinde, G.S. (1995). Grape. In D. K. Salunkhe, & S. S. Kadam (Eds.), (1995). "Handbook of fruit science and technology" (pp. 7-38). Marcel Dekker, New York.
31. Buera, M. P. & Karel, M. (1993). "Application of the WLF equation to describe the combined effects of moisture and temperature on nonenzymatic browning rates in food systems". *Journal of Food Processing and Preservation*, 17(1): 31-45.

آدرس نویسنده

کرمان - بلوار ۲۲ بهمن - دانشگاه شهید باهنر -
دانشکده کشاورزی - گروه مهندسی علوم و
صنایع غذایی.