

# تأثیر فرآیند فشار بالا بر ویژگی‌های فیلم‌های بسته‌بندی مورد استفاده در مواد غذایی

سیده معصومه عرب<sup>۱</sup>، مجتبی یوسفی اصلی<sup>۲</sup>، نسیم خورشیدیان<sup>۳\*</sup>، مهدی فرهودی<sup>۴</sup>

تاریخ دریافت مقاله: اسفندماه ۱۳۹۳

تاریخ پذیرش مقاله: خردادماه ۱۳۹۴

## چکیده

امروزه مصرف‌کنندگان انتظار محصولات غذایی ایمن، حداقل فرآیند شده، بدون مواد افزودنی و با عمر ماندگاری بالا را دارند. در این راستا، استفاده از فرآیند فشار بالا روز به روز در حال افزایش است و بسته‌بندی‌های مختلفی از نظر رفتار ساختاری و پایداری تحت فشار بالا مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در اثر فرآیند فشار بالا تغییراتی مانند لایه لایه شدن ساختار، تغییر در ویژگی‌های نفوذپذیری، تغییر خواص مکانیکی و تغییر در درجه بلورینگی و خواص حرارتی رخ می‌دهد و در برخی از موارد این تغییرات به گونه‌ای است که بسته‌بندی قابلیت استفاده در فرآیند فشار بالا را ندارد. بنابراین فرآیند HPP باید در بسته‌بندی انعطاف‌پذیر انجام شود تا بتواند فشار بالا را تحمل کرده و یکپارچگی خود را حفظ کند و در عین حال بتواند فشار را به ماده غذایی انتقال دهد و کم‌ترین اثرات مخرب را بر ویژگی‌های کاربردی پلیمرهای بسته‌بندی داشته باشد.

## واژه‌های کلیدی

فرآیند فشار بالا، ویژگی مکانیکی و حرارتی، نفوذپذیری و بسته‌بندی مواد غذایی.

۱- دانشجوی دوره دکتری رشته علوم و صنایع غذایی، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی (arab.sepideh@gmail.com).

۲- دانشجوی دوره دکتری رشته علوم و صنایع غذایی، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی (m.yousefi2006@gmail.com).

۳- دانشجوی دوره دکتری رشته علوم و صنایع غذایی، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی. (\* نویسنده مسئول : nkhoshidian85@yahoo.com)

۴- 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@sbmu.ac.ir).

استفاده از فرآوری مواد غذایی توسط فشار بالا<sup>۱</sup> (HPP) به عنوان یک روش نوین نگهداری مواد غذایی در حال افزایش است. این فرآیند هم در مورد مواد غذایی مایع و هم جامد قابل استفاده است. با استفاده از این فرآیند، ویژگی‌های حسی و ارزش غذایی مواد غذایی حفظ می‌شود. در مقایسه با روش‌های معمول فرآوری مواد غذایی، این فناوری از فشار بالا به منظور از بین بردن میکروارگانیسم‌ها و غیر فعال کردن آنزیم‌ها بهره می‌گیرد. در این روش معمولاً مواد غذایی تحت فشار<sup>۲</sup> ۳۰۰-۸۰۰ MPa به مدت چند دقیقه قرار می‌گیرند. در مواد غذایی بسته‌بندی شده و فرآوری شده با این روش، بافت اولیه و ویژگی‌های حسی حفظ شده و مدت ماندگاری افزایش می‌یابد. اساس کار در فرآوری فشار بالا، استفاده از فشار بالا در شکل ایزواستاتیک<sup>۳</sup> است که در این صورت همه نقاط ماده غذایی تحت فشار یکنواختی قرار می‌گیرند، در حالی که در فرآیند حرارتی، شاهد وجود شیب دمایی هستید. مواد غذایی بسته‌بندی شده در یک مخزن از جنس استیل و حاوی یک مایع هیدرولیک<sup>۴</sup> و تحت فشار بالا قرار می‌گیرند. انتخاب بسته‌بندی مناسب بسیار حائز اهمیت است، زیرا بسته‌بندی باید در مقابل فشار، انعطاف‌پذیری لازم را داشته و یکپارچگی خود را حفظ کند [۱].

به همین دلیل، قوطی‌های فلزی، بطری‌های شیشه‌ای و بسته‌بندی‌های مقوایی برای استفاده در این فرآیند مناسب نیستند. فرآیند فشار بالا طبق اصل لوشاتلیه<sup>۵</sup> بر واکنش‌های شیمیایی اثرگذار است: در حالت تعادل، سیستمی که در آن کاهش حجم صورت می‌گیرد، با افزایش فشار همراه است و بالعکس. حتی در فشارهای بسیار بالا، تغییر اندکی در حجم رخ می‌دهد که از نظر حفظ یکپارچگی بسته‌بندی حائز اهمیت است. بسته به میزان فشار به کار رفته، کاهش حجمی در حدود ۱۲٪ در محصول ایجاد می‌شود که بسته‌بندی باید

توانایی پذیرش این کاهش حجم را داشته باشد و پس از رفع فشار به حالت اولیه باز گردد از این رو، بسته‌بندی‌های پلاستیکی انعطاف‌پذیر که رفتار الاستیک دارند، مناسب‌ترین بسته‌بندی به منظور استفاده در فشار بالا می‌باشند. با اینکه فشار بالا یک فرآیند غیرحرارتی است، ولی اصطکاک مولکولی ایجاد شده در طول فرآیند موجب افزایش دما در داخل بسته‌بندی می‌گردد. پدیده گرم شدن آدیاباتیک<sup>۶</sup> در اغلب مواد غذایی رخ می‌دهد که متناسب با میزان فشردگی ماده غذایی است. این افزایش دما ممکن است بر ساختار پلیمر بسته‌بندی نیز اثرگذار باشد. بنابراین برای این که یک پلیمر برای استفاده در فشار بالا مناسب باشد، استرس‌های ترمودینامیکی<sup>۷</sup> ایجاد شده در طول فرآیند فشار بالا باید قابل بازگشت بوده و اجازه بازگشت پلیمر به حالت اولیه را بدهند. در مورد فرآوری مواد غذایی در فشار بالا، بسته‌بندی‌هایی مناسب هستند که تغییرات ایجاد شده ناشی از تغییر دما و فشار بر ویژگی‌های مکانیکی و نفوذپذیری فیلم‌های بسته‌بندی تأثیر قابل توجهی نداشته باشد [۲].

## ۲- تغییر ساختار در لایه‌ها و لایه لایه شدگی<sup>۸</sup> در اثر فشار بالا

بسته‌بندی دارای لایه معدنی به دو طریق تحت تأثیر فشار بالا قرار می‌گیرند: (۱) عدم انعطاف‌پذیری کافی لایه معدنی در واکنش به فشار بالا موجب ایجاد ترک<sup>۹</sup>هایی در لایه معدنی می‌شود. (۲) لایه لایه شدن بین لایه معدنی و لایه پلیمری رخ می‌دهد زیرا این دو لایه در پاسخ به فشار و دما، واکنش متفاوتی نشان می‌دهند.

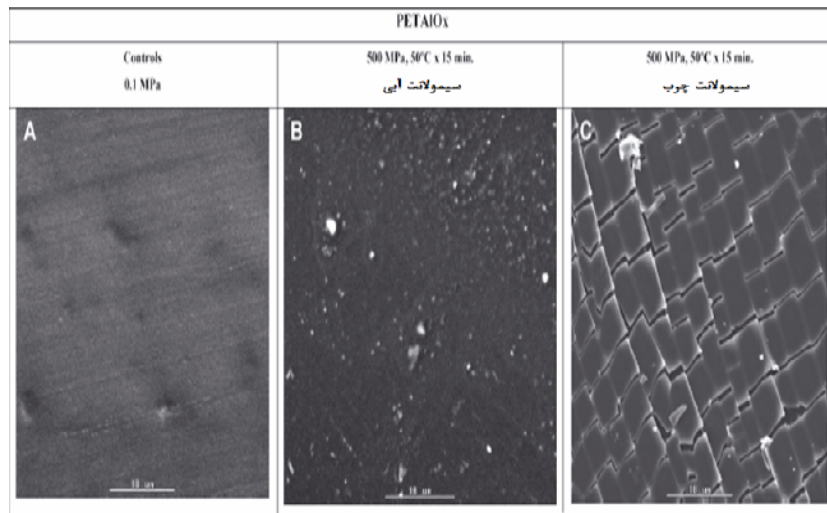
در یک مطالعه، اثر فشار بالا بر روی فیلم‌های PET/AIO<sub>x</sub>، PLA/SiO<sub>x</sub>/PLA، PP/SiO<sub>x</sub> و PET متالایز بررسی شد. در مورد PET/AIO<sub>x</sub> فشار بالا (۵۰۰ MPa) در دمای ۵۰°C به مدت ۱۵ دقیقه موجب ایجاد سوراخ‌های

- 1- High pressure processing
- 2- Pressure
- 3- Isostatic
- 4- Hydraulic fluid
- 5- Le Chatalier's principal

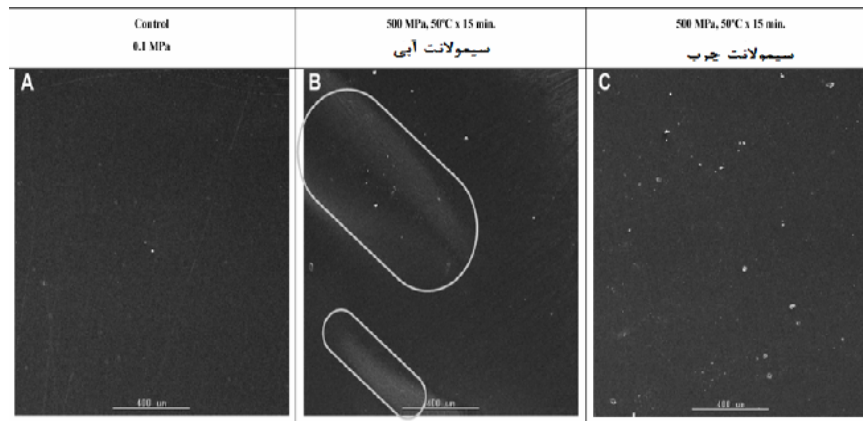
- 6- Adiabatic heating
- 7- Thermodynamic stresses
- 8- Delamination
- 9- Cracks

علاوه بر این، مناطق سفید رنگی در فیلم در تماس با سیمولانت آبی مشاهده شد (شکل ۲) [۳]. تصاویر SEM<sup>۶</sup> از فیلم PP/SiO<sub>x</sub> نشان داد که لایه SiO<sub>x</sub> پس از فرآیند در فشار ۴۰۰ MPa و دمای ۶۰<sup>۰</sup>C به مدت ۳۰ دقیقه کاملاً تخریب شد. پس از اعمال شرایط مشابه در فیلم PET/PE متالاین تنها ترک‌هایی مشاهده شد [۴].

ریز<sup>۱</sup> و ترک در این فیلم شد. این نکته قابل ذکر است که صدمات وارده در اثر فشار بالا در مورد سیمولانت<sup>۲</sup> روغنی شدیدتر از سیمولانت آبی بوده است (شکل ۱). این پدیده موجب تغییر ویژگی‌های فیزیکی فیلم (مدول الاستیسیته<sup>۳</sup>، قدرت کششی<sup>۴</sup> و درصد کشیدگی<sup>۵</sup>) می‌شود. در فیلم PLA/SiO<sub>x</sub>/PLA، سوراخ‌های ریز مشاهده شد بدون این که نوع سیمولانت غذایی اثر قابل توجهی داشته باشد.



شکل ۱ - تصویر SEM از فیلم PET/AIO<sub>x</sub> قبل و پس از فرآیند فشار بالا (۵۰۰ MPa در دمای ۵۰<sup>۰</sup>C به مدت ۱۵ دقیقه)



شکل ۲ - تصویر SEM از فیلم PLA/SiO<sub>x</sub>/PLA قبل و پس از فرآیند فشار بالا (۵۰۰ MPa در دمای ۵۰<sup>۰</sup>C به مدت ۱۵ دقیقه)

گالتو، بال<sup>۷</sup> و همکاران، علت تخریب لایه‌های معدنی را عدم انعطاف‌پذیری کافی لایه‌ها بیان کردند. به طور طبیعی، ترک‌ها زمانی ظاهر می‌شوند که مقدار استرس

- 1- Pinholes
- 2- Oil simulant
- 3- Modulud of elasticity
- 4- Tensile strength
- 5- Percent elongation

6- Scanning electron microscopy  
7- Galotto and Bull

دوبیس<sup>۹</sup> و همکاران، مهاجرت کلی<sup>۱۰</sup> در اتانول<sup>۱۱</sup> ۹۵٪ و ایزواکتان<sup>۱۲</sup> را در ۷ نوع فیلم تک لایه (۳ فیلم PP، ۲ فیلم PE و ۲ کوپلیمر اتیلن<sup>۱۳</sup>) و ۷ فیلم چند لایه (۳ نوع فیلم بر پایه<sup>۱۴</sup> EVOH) و ۴ نوع فیلم بر پایه<sup>۱۵</sup> (PA/PE) بررسی کردند. با اینکه در فشار ۶۰۰ MPa در دمای ۲۰ °C به مدت ۶۰ دقیقه، میزان مهاجرت کلی در بسته‌بندی‌ها متفاوت بود ولی مقادیر از حد مجاز تعیین شده توسط<sup>۱۶</sup> EU (۱۰ mg/dm<sup>2</sup>) کم‌تر بود. جذب ترکیبات آروماتیک<sup>۱۷</sup> مانند استوفنون<sup>۱۸</sup> و *p*-cymene در فیلم‌های PET/Al/LDPE و دو نوع فیلم بر پایه PE در فشار ۵۰۰ MPa در دمای ۲۵ °C به مدت ۶۰ ساعت بررسی شد. *p*-cymene در بسته‌بندی‌های قرار گرفته تحت فشار کم‌تر از نمونه‌های کنترل جذب شد و استوفنون در فیلم‌های دارای آلومینیوم تحت فشار و نمونه‌های کنترل جذب نشد. در فیلم‌های بر پایه PE، فشار به طور قابل توجهی، انتشار هر دو ترکیب را در بسته‌های PE کاهش داد، در حالی که بسته‌بندی‌های بر پایه Al در همه فشارها نسبت به این دو ترکیب غیر قابل نفوذ باقی ماندند. کاهش در میزان مهاجرت به دلیل افزایش در دمای انتقال شیشه‌ای فیلم بسته‌بندی در نتیجه اعمال فشار می‌باشد. از طرف دیگر، آسیب‌های ساختاری (لایه لایه شدن، ایجاد ترک و تاخوردگی) ایجاد شده در طول اعمال فشار می‌تواند به میزان زیادی میزان مهاجرت و انتشار ترکیبات را افزایش دهد [۱۰].

در مطالعه انجام شده در سال ۲۰۱۰، فیلم‌های PET/PE، metPET/PE، PE/EVOH/PE و PPSiOx تحت فشار ۴۰۰ MPa در دمای ۲۰ °C و ۶۰ به مدت ۳۰ دقیقه

کشتی بیشتر از قدرت چسبندگی لایه‌ها باشد. استرس‌های درونی در اغلب سیستم‌های چند لایه‌ای به دلیل تفاوت ویژگی‌های ترمومکانیکی بین لایه‌ها رخ می‌دهد [۴ و ۶].

در فیلمی متشکل از پلی‌استر PA6 / آلومینیوم / PP در فشارهای بالاتر از ۲۰۰ MPa و دمای بالاتر از ۹۰ °C به مدت ۱۰ دقیقه، لایه لایه شدن بین لایه‌های<sup>۱</sup> PP/Al ایجاد می‌گردد [۷]. در مطالعه مشابه دیگر انجام شده توسط گالتو و همکاران، لایه لایه شدن در فیلم<sup>۲</sup> PETmet/PE در لایه‌های فلزی مشاهده شد [۴].

در مطالعه انجام شده توسط کنر<sup>۳</sup> و همکاران، فیلم‌های چند لایه تشکیل شده از<sup>۴</sup> PET/AIOx/PE-LD و PET/SiOx/PE-LD و PET/PVDC/EVA/linear PE-LD تحت فشار ۸۰۰ و ۶۰۰ MPa در دمای ۴۵ °C به مدت ۲۰ و ۵ دقیقه قرار گرفتند. تصاویر به دست آمده از SEM نشان‌دهنده ایجاد دلامیناسیون<sup>۵</sup> در سطح بود ولی اثری از دلامینه شدن در فشار ۸۰۰ MPa مشاهده نشد [۸].

ایجاد دلامیناسیون در فیلم‌های بسته‌بندی تحت فشار بالا بسته به نوع واکنش لایه فلزی، پلیمر و لایه‌های چسبنده<sup>۶</sup> به فشار و دما متفاوت است [۴ و ۷].

### ۳- تأثیر فشار بالا بر ویژگی‌های مهاجرت و جذب

ترکیباتی که از بسته‌بندی به درون ماده غذایی نفوذ می‌کنند، بر روی ویژگی‌های نفوذپذیری و میزان سمیت محصول بسته‌بندی شده اثر گذارند. ترکیبات فرار، مونومرها<sup>۷</sup> و الیگومرها<sup>۸</sup> می‌توانند از بسته‌بندی به ماده غذایی مهاجرت کنند. همچنین ترکیبات فرار موجود در ماده غذایی نیز ممکن است توسط پلیمر جذب شود [۹].

9- Dobias

10- Global migration

11- Etanol

12- Isooctane

13- Ethylen copolymers

14- Ethylene vinyl acetate

15- Ethylene-vinyl alcohol copolymers

16- Polyamide/polyethylen

17- Aromatic

18- Acetophenon

1- Polypropylen-aluminium

2- Polyethylen-terphthalate metallized/polyethylen

3- Caner

4- Polyethylen-terphthalate/aluminium

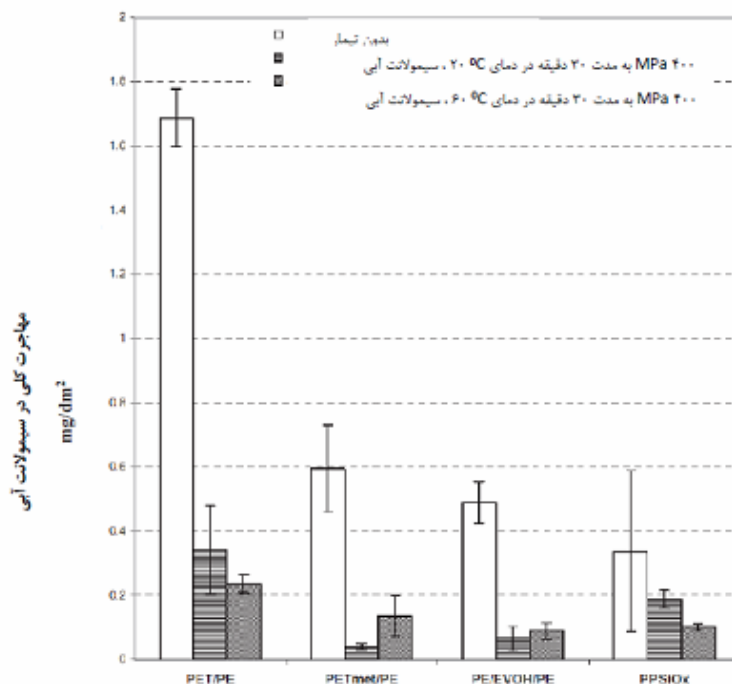
oxide/polyethylene low density

5- Delamination

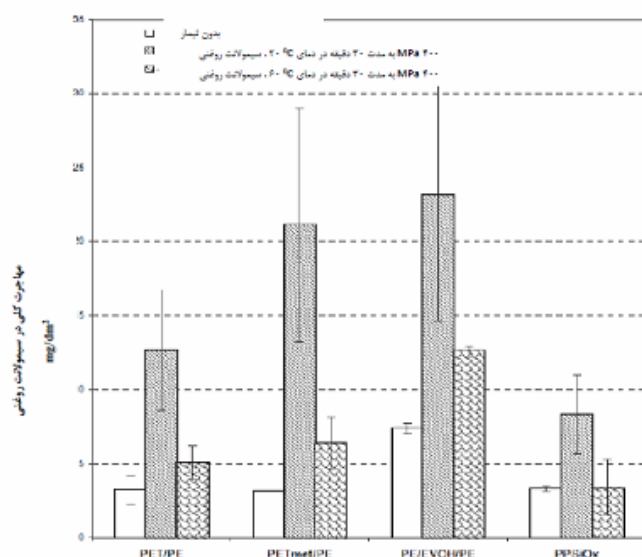
6- Adhesive layers

7- Monomer

8- Oligomers



شکل ۳- مهاجرت کل در سیمولانت آبی قبل و پس از فرآیند فشار بالا



شکل ۴- مهاجرت کل در سیمولانت چرب قبل و پس از فرآیند فشار بالا

نگرفتند در مقایسه با نمونه‌هایی که تحت فشار قرار گرفتند بیشتر بود. فرآیند فشار بالا موجب ایجاد ساختاری فشرده تر با درجه بلورینگی بیشتر در فیلم‌ها می‌گردد و در نتیجه نفوذپذیری کاهش می‌یابد. در (شکل ۴)، مقایسه فیلم‌ها از نظر میزان مهاجرت کل در سیمولانت چرب

قرار گرفتند و میزان مهاجرت کل در دو سیمولانت آبی و چرب در آن‌ها اندازه‌گیری شد. همان گونه که در (شکل ۳) مشاهده می‌شود، میزان مهاجرت کل در تمام بسته‌بندی‌ها در سیمولانت آبی در مقایسه با میزان استاندارد EU کم‌تر بود. مقدار مهاجرت در نمونه‌های کنترل که تحت فشار بالا قرار

اگرچه، وجود این گروه‌های هیدروکسیل<sup>۵</sup> موجب حساسیت این پلیمر به آب شده ولی در رطوبت نسبی بالا، ویژگی ممانعت‌کنندگی مناسبی ندارد. در تحقیق انجام شده بر روی دو نوع پلیمر بر پایه EVOH (26) و EVOH 48 در فشار ۴۰۰ MPa و ۸۰۰ در دمای ۴۰<sup>۰</sup>C و ۷۵ به مدت ۵ و ۱۰ دقیقه، مشاهده شد که در پلیمرهای دارای درصد مولی بالاتر وینیل الکل (EVOH 26)، نرخ انتقال اکسیژن کم‌تر است ( $0.6 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ day}$ ) در پلیمر EVOH26 در مقایسه با ( $4.0/88 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ day}$ ). فشار بالا تأثیر معنی‌داری بر روی نرخ انتقال اکسیژن ندارد و حتی در مواردی اندکی کاهش مشاهده می‌شود که به دلیل ایجاد ساختار فشرده‌تر در پلیمر است [۱۲].

نتایج مربوط به ویژگی‌های نفوذپذیری نسبت به اکسیژن و بخار آب در فیلم‌های PETAIOx و PLASiOx-PLA که در معرض فشار ۵۰۰ MPa در دمای ۵۰<sup>۰</sup>C به مدت ۱۵ دقیقه و دو سیمولانت چرب و آبی قرار گرفتند، در (شکل ۵ و ۶) مشاهده می‌شود. در فیلم‌های PETAIOx در تماس با سیمولانت چرب، افزایش زیادی در نفوذپذیری به اکسیژن<sup>۶</sup> (۵۶٪) مشاهده می‌شود و در مورد سیمولانت آبی، میزان افزایش کم‌تر است (۲۷٪) در مقایسه با نمونه‌های کنترل). افزایش در نفوذپذیری به اکسیژن احتمالاً در نتیجه آسیب به لایه معدنی<sup>۷</sup> (AlOx) در اثر فشار است. در مورد فیلم‌های PLASiOx-PLA، زمانی که از سیمولانت چرب استفاده شد، افزایش در OTR حدود ۳۱٪ بوده و در مورد سیمولانت آبی افزایش بسیار زیادی در نفوذپذیری ایجاد شد که به دلیل خاصیت هیدروفیلیک<sup>۸</sup> فیلم PLA و اثر آب به عنوان پلاستی‌سایزر می‌باشد. در مورد نفوذپذیری به بخار آب<sup>۹</sup>، مقدار افزایش در فیلم‌های PETAIOx در تماس با سیمولانت آبی (۸۸٪) و در مورد سیمولانت چرب (۵۳٪) بوده

دیده می‌شود. میزان مهاجرت کل در فیلم‌هایی که تحت فشار قرار گرفتند، به طور معنی‌داری بیشتر از نمونه‌های کنترل بود. در طول فرآیند HPP، روغن توسط فیلم‌ها جذب شده و به عنوان پلاستی‌سایزر<sup>۱</sup> عمل کرده و موجب تغییرات قابل توجهی در ساختار مانند تورم، لایه لایه شدن، ایجاد سوراخ‌های ریز و ترک می‌شود. میزان مهاجرت در دمای ۶۰<sup>۰</sup>C نسبت به دمای ۲۰<sup>۰</sup>C کم‌تر است، زیرا دمای بالا موجب کریستالیزاسیون<sup>۲</sup> مجدد و ایجاد ساختاری فشرده‌تر می‌شود و مسیر نفوذ ترکیبات پیچیده‌تر می‌گردد. بیشترین میزان مهاجرت در بسته‌های PE/EVOH/PE دیده می‌شود، زیرا لایه‌های چسب<sup>۳</sup> در تماس با روغن موجب لایه لایه شدن بسته‌بندی و مهاجرت مولکول‌های کوچک به داخل بسته‌بندی می‌گردند [۵].

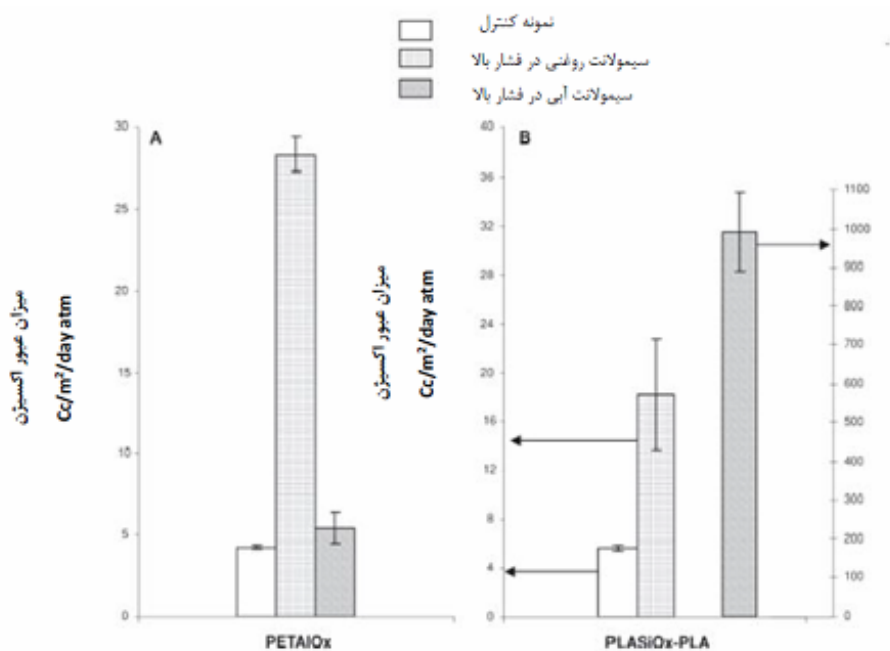
#### ۴- تأثیر فشار بالا در نفوذپذیری به اکسیژن و بخار آب

در بررسی تأثیر فشار بالا (۲۰۰ MPa و ۴۰۰ و ۶۰۰ در دمای ۱۰<sup>۰</sup>C به مدت ۱۰ دقیقه) بر ۶ نوع بسته‌بندی NOD (PA-PE) 259 (internal PE). BOA/PE. BB4L. PET/PE. EVA/PE و LDPE. PA/surllyn. PET/PVDC /PE مشخص شد که فیلم‌های PET/BOA/PE، PET/PVDC/PE و PA/surllyn بهترین کارایی را از نظر ویژگی ممانعت‌کنندگی در برابر بخار آب داشتند. فشار بالا تأثیری بر خواص ممانعت‌کنندگی فیلم‌ها نداشت، تنها در مورد فیلم<sup>۴</sup> LDPE، میزان نفوذپذیری اندکی کاهش یافت و بنابراین این فیلم‌ها به منظور استفاده در فشار بالا مناسب هستند [۱۱].

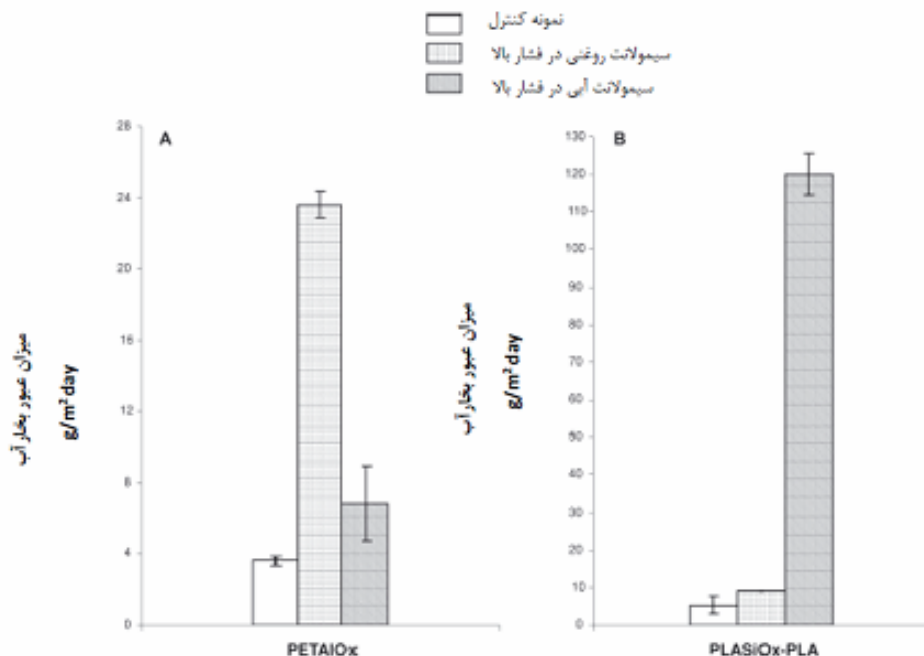
کوپلیمرهای اتیلن-وینیل الکل (EVOH)، خواص ممانعت‌کنندگی مناسبی در برابر اکسیژن دارند که به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل در ساختار است و موجب پیوستگی ساختار آن شده و فضای خالی بین زنجیره‌های پلیمری برای عبور گازها را کاهش می‌دهد.

- 5- Hydroxyl
- 6- Oxygen transmission rate (OTR)
- 7- Inorganic layer
- 8- Hydrophilic
- 9- Water vapour transmission rate (WVTR)

- 1- Plasticizer
- 2- Crystallization
- 3- Tie layers
- 4- Low density polyethylen



شکل ۵- نرخ نفوذپذیری به اکسیژن در فیلم‌های PETAIOx و PLASiOx-PLA (فشار ۵۰۰ MPa، دمای ۵۰ °C به مدت ۱۵ دقیقه)



شکل ۶- نرخ نفوذپذیری به بخار آب در فیلم‌های PETAIOx و PLASiOx-PLA (فشار ۵۰۰ MPa، دمای ۵۰ °C به مدت ۱۵ دقیقه)

## ۵- تغییر خواص مکانیکی در اثر فشار بالا

در مطالعه‌ای تأثیر فشار بالا (۲۰۰ MPa و ۴۰۰ و ۶۰۰ در دمای  $10^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۰ دقیقه) و سرعت رفع فشار (رفع فشار به صورت آهسته و کند ۲۰ MPa در دقیقه و رفع فشار به صورت سریع در کم‌تر از ۱۰ ثانیه) بر خواص مکانیکی فیلم‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

این فیلم‌ها شامل ۶ نوع بسته‌بندی BB4L(internal PE), NOD 259 (PA-PE), LDPE, PA/surlyn, PET/PVDC/PE, PET/BOA/PE و EVA/PE بودند. ویژگی‌های مکانیکی مانند استرس ماکزیمم، قدرت کششی و درصد کشیدگی تغییر معناداری نشان ندادند و سرعت رفع فشار نیز تأثیری در تغییر خواص مذکور نداشت [۱۱].

در سال ۲۰۰۹، تحقیقی بر روی اثر فرآیند فشار بالا (۵۰۰ MPa، دمای  $50^{\circ}\text{C}$  و زمان ۱۵ دقیقه) روی فیلم‌های PET/AlOx و PLA/SiOx صورت گرفت. نتایج مربوطه در (جدول ۱) مشاهده می‌شود. در فیلم‌های PET/AlOx، پس از فرآیند فشار بالا مدول الاستیک کاهش یافت. کاهش زیاد در درصد کشیدگی به دلیل ایجاد سوراخ‌های ریز و ترک‌ها در ساختار فیلم می‌باشد. افزایش در قدرت کششی به دلیل افزایش در دمای نهان ذوب و

و در فیلم PLASiOx-PLA، میزان افزایش در سیمولانت آبی بسیار زیاد و در حدود ۲۱۷۰٪ و در سیمولانت چرب ۷۱٪ گزارش شد [۳].

در مطالعه صورت گرفته در سال ۲۰۱۰ بر روی فیلم‌های PET/PE, PETmet/PE, PE/EVOH/ PE و PPSiOx در فشار ۴۰۰ MPa، دمای  $20^{\circ}\text{C}$  و ۶۰ به مدت ۳۰ دقیقه در دو سیمولانت چرب و آبی، نفوذپذیری به اکسیژن و بخار آب مورد ارزیابی قرار گرفت. در فیلم PETmet/PE، آسیب به لایه فلزی و لایه لایه شدن موجب کاهش ویژگی‌های مانع‌کنندگی نسبت به اکسیژن و بخار آب شد. در فیلم PE/EVOH/ PE، به دلیل حساسیت فیلم نسبت به بخار آب، نقاط متورمی در آن دیده شد و نفوذپذیری افزایش یافت. از نظر نفوذپذیری به اکسیژن، تغییری مشاهده نشد. فیلم PPSiOx به میزان زیادی در اثر فشار بالا آسیب دید و افزایش زیادی در میزان نفوذپذیری به بخار آب مشاهده شد و مقدار این افزایش در سیمولانت چرب بیشتر بود [۵].

در بررسی اثر فشار بالا بر ۶ نوع پلیمر با ترکیب PA/PE در فشارهای ۲۰۰ MPa، ۳۵۰ و ۵۰۰ در دمای معمولی به مدت ۳۰ دقیقه، نفوذپذیری به اکسیژن و بخار آب به طور معنی‌داری تحت تأثیر فشار قرار نگرفت [۱۳].

جدول ۱ - اثر فشار بالا بر ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های PET/AlOx و PLA/SiOx

درصد کشیدگی (percent elongation)	قدرت کششی (tensile strength)	مدول الاستیسیته (N/mm <sup>2</sup> )	فاز در تماس با پلیمر	نوع پلیمر
۵۱/۲ ± ۲۸/۱	۵۱/۵ ± ۱۱	۴۷۵۷ ± ۳۴۴	کنترل	PET/AlOx
۲۱ ± ۱۳/۳	۱۱۷/۸ ± ۹/۶	۴۴۷۰ ± ۵۸	HPP - سیمولانت چرب	
۶/۸ ± ۳	۱۰۶/۴ ± ۳	۴۳۴۰ ± ۲۹۴	HPP - سیمولانت آبی	
۴/۱ ± ۰/۲	۱۰۱/۱ ± ۴/۶	۲۵۸۰ ± ۵۵	کنترل	PLA/SiOx
۲/۸ ± ۰/۱	۷۵/۴ ± ۲/۵	۲۵۸۰ ± ۸۱	HPP - سیمولانت چرب	
۲/۹ ± ۰/۲	۷۹/۲ ± ۴/۴	۲۶۰۰ ± ۶۳	HPP - سیمولانت آبی	

### 1- Maximum stress



ایجاد کریستالیزاسیون و محکم شدن ساختار پلیمر در نتیجه ایجاد کریستال‌ها می‌باشد.

در فیلم‌های PLA/SiOx تغییر در مدول الاستیک مشاهده نشد. کاهش زیادی در قدرت کششی و درصد کشیدگی مشاهده شد. این فیلم درجه بلورینگی کمی دارد و بسیار آمورف<sup>۱</sup> است. این کاهش به دلیل پلاستیسیته شدن فیلم در تماس با سیمولانت آبی و ضعیف شدن ساختار می‌باشد [۳].

در مطالعه دیگری، تأثیر فشار بالا بر ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های LDPE در فشارهای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۸۰۰ MPa به مدت ۵ و ۱۰ دقیقه در دمای ۲۵°C و ۷۵°C بررسی شده و میزان مدول ذخیره<sup>۲</sup>، مدول افت<sup>۳</sup> و تن دلتا<sup>۴</sup> قبل و بعد از فرآیند HPP مقایسه شد. مدول ذخیره اطلاعات مهمی در ارتباط با توانایی نمونه برای ذخیره انرژی در پاسخ به نیروی به کار رفته در دما مشخص است و با سختی ذاتی نمونه مرتبط می‌باشد. نتایج نشان داد که اعمال فشار، اثر معنی‌داری بر مدول ذخیره در فیلم‌ها داشت و با فشار زیاد، مدول ذخیره افزایش یافت.

بر طبق مطالعات انجام شده توسط محققین مختلف، مشخص شده است که در اثر فشار بالا، درجه بلورینگی پلیمر LDPE در اثر فشرده شدن فضاهای خالی موجود در مناطق آمورف پلیمر افزایش یافته و پلیمر سخت‌تر می‌گردد. تن دلتا نسبت مدول افت به مدول ذخیره است. افزایش مدت زمان اعمال فشار موجب کاهش تن دلتا در گستره دمایی ۸۵°C - ۰ گردید. کاهش تن دلتا نشان‌دهنده افزایش درجه بلورینگی پلیمر است. همچنین با افزایش فشار، مقدار قدرت کششی زیاد ولی درصد کشیدگی کاهش می‌یابد [۱۴].

در مطالعه انجام شده توسط کتر و همکاران، تأثیر فشار بالا (۶۰۰ و ۸۰۰ MPa به مدت ۵، ۱۰ و ۲۰ دقیقه در دمای ۴۵°C را بر ویژگی‌های مکانیکی ۸ نوع فیلم بسته‌بندی

مختلف PET/AL2O3/LDPE, PE/PET/SiOx/LDPE, PET/PVDC/nylon/HDPE/PE/nylon/EVOH/PE, metPET/EVA/LLDPE/PP/nylon/PP/PE/nylon/PE, PET/EVA/PET بررسی کردند. نتایج نشان داد که هیچ تغییر معناداری در ویژگی‌های مکانیکی ایجاد نمی‌گردد، با این که در بسته‌بندی‌های متالایز اثراتی از لایه لایه شدن نیز مشاهده شد [۸].

## ۶- تغییر در درجه بلورینگی و خواص حرارتی

یو<sup>۵</sup> و همکارانش بیان کردند که فشار بالا (۸۰۰ MPa - ۲۰۰، ۵/۱۰ min و ۲۵/۷۵°C) موجب افزایش درجه بلورینگی در فیلم‌های PE-LD از ۴۲٪ به ۵۸٪ می‌گردد. علاوه بر این، مشخص شد که با افزایش فشار از ۲۰۰ به ۶۰۰ MPa، مقدار بلورینگی زیاد می‌شود، در حالی که مدت زمان فرآیند اثر معنی‌داری بر میزان بلورینگی ندارد [۱۴].

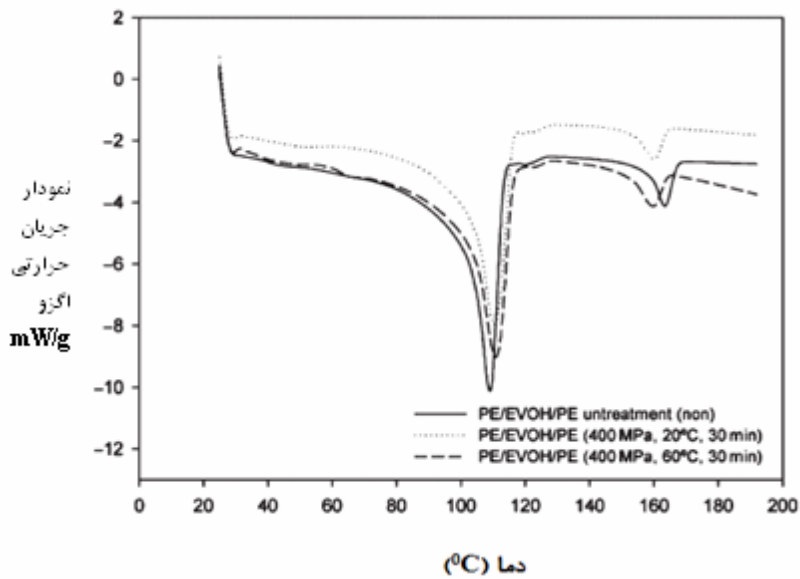
در مطالعه انجام شده بر روی فیلم‌های PP/EVOH26/PP و PP/EVOH48/PP در فشار ۸۰۰ و ۴۰۰ MPa، به مدت ۵/۱۰ min و دمای ۴۵/۷۵°C، افزایش فشار موجب افزایش درجه بلورینگی شده و این امر سبب افزایش دمای ذوب (T<sub>m</sub>) و آنتالپی ذوب نیز می‌گردد [۱۲].

در فیلم‌های PETAIOx<sup>۶</sup> و PLASiOx-PLA<sup>۷</sup> که در معرض فشار ۵۰۰ MPa در دمای ۵۰°C به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفتند، در فیلم‌های PETAIOx، در سیمولانت چرب، درجه بلورینگی از ۲۸/۵٪ به ۳۶/۳٪ و در سیمولانت آبی به ۳۵/۵٪ افزایش پیدا کرد. در فیلم‌های PLASiOx-PLA، در سیمولانت آبی مقدار بلورینگی از ۲/۴٪ به ۱/۹٪ کاهش یافت و در سیمولانت چرب از ۲/۴٪ به ۱/۷٪ کاهش یافت [۳].

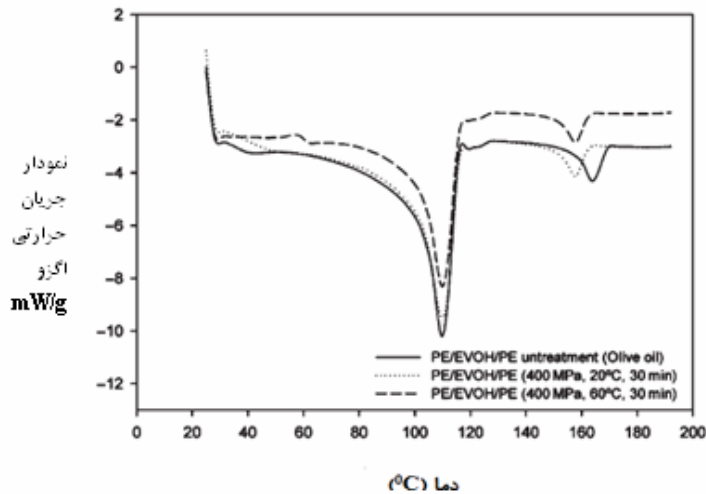
- 1- Amorphous
- 2- Storage modulus
- 3- Loss modulus
- 4- Tan delta

گرفتند، هیچ تغییری در ویژگی‌های حرارتی در پلیمرهای PE/EVOH/PE و PETmet/PE مشاهده نشد. در پلیمر PE/EVOH/PE دمای ذوب ( $^{\circ}\text{C}$ ) و آنتالپی ذوب ( $\text{J/g}$ ) مشاهده شد که دلیل آن اندازه کوچک کریستال‌ها و درجه بلورینگی کم‌تر ذکر شد. آنتالپی ذوب در پلیمرها تحت تأثیر سیمولانت غذایی قرار می‌گیرد که به علت واکنش متقابل سیمولانت و پلیمر و در نتیجه تغییر ساختار آن می‌باشد. در مورد سیمولانت روغنی نیز روند مشابهی گزارش شد [۵].

فیلم‌های PE/EVOH/PE، PETmet/PE، PET/PE و PPSiOx تحت تیمار فشار بالا در  $400\text{ MPa}$ ، دمای  $20^{\circ}\text{C}$  و  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفتند. ولی تفاوت معنی‌داری در ویژگی‌های حرارتی، دمای ذوب و آنتالپی ذوب در پلیمرهایی که در تماس با سیمولانت نبودند، مشاهده نشد. با این حال، همان گونه که در (شکل‌های ۷-۹) دیده می‌شود، در ساختار PE/EVOH/PE، کاهش جزئی در دمای ذوب و آنتالپی ذوب رخ داد. هنگامی که بسته‌بندی‌ها با آب مقطر پر شدند و تحت فشار قرار

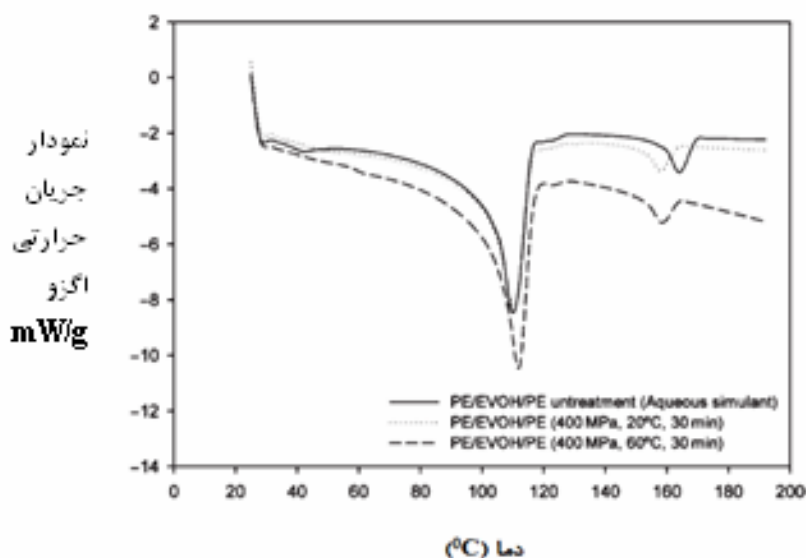


شکل ۷ - ترموگرام DSC پلیمر PE/EVOH/PE بدون سیمولانت غذایی



شکل ۸ - ترموگرام DSC پلیمر PE/EVOH/PE در سیمولانت چرب

## 1- Enthalpy



شکل ۹- ترموگرام DSC پلیمر PE/EVOH/PE در سیمولانت آبی

## ۷- نتیجه گیری

به منظور پاستوریزاسیون<sup>۱</sup> و استریلیزاسیون<sup>۲</sup> مواد غذایی به وسیله فشار بالا از بسته‌بندی‌های انعطاف‌پذیر استفاده می‌گردد که این بسته‌بندی‌ها باید معیارهای مناسب را از نظر ویژگی‌های نفوذپذیری، مکانیکی و حرارتی دارا باشند و متحمل کم‌ترین تغییرات و آسیب در طول اعمال فشار شده و بتوانند کیفیت ماده غذایی را حفظ نمایند. بدین منظور بسته‌بندی‌های مختلفی از نظر رفتار ساختاری و پایداری در شرایط فشار بالا مورد ارزیابی و مطالعه قرار گرفته‌اند. مطالعات انجام شده، نشان می‌دهد که فرآیند فشار بالا موجب تغییر مورفولوژی<sup>۳</sup> مناطق آمورف و کریستالی<sup>۴</sup> در پلیمرها و افزایش درجه بلورینگی می‌گردد، با این حال، فرآیند فشار بالا به طور معنی‌داری بر ویژگی‌های نفوذپذیری، مکانیکی و حرارتی پلیمرهای مورد استفاده در صنعت غذا اثرگذار نیست. تنها در مورد پلیمرهای دارای لایه معدنی که در اثر فشار بالا آسیب می‌بینند، ویژگی‌های

ممانعت‌کنندگی کاهش می‌یابد و این نوع بسته‌بندی‌ها به منظور استفاده در صنعت غذا در فشار بالا مناسب نیستند.

علاوه بر این، در بسیاری از مطالعات همه ویژگی‌های کاربردی بسته‌بندی (نفوذپذیری، مکانیکی و حرارتی) به طور همزمان مورد مطالعه قرار نگرفته‌اند و تحقیقات بیشتری که این خصوصیات را همزمان با هم در فشار بالا مورد ارزیابی قرار دهند، لازم است.

## ۸- منابع

1. Balasubramaniam, VM, & Farkas, D.(2008). "High pressure processing". Food science and technology international; Vol 14, NO 5: 413-418.
2. Norton, T, & Sun, D-W. (2008). "Recent advances in the use of high pressure as an effective processing technique in the food industry". Food and bioprocess technology, Vol 1, NO 1, 2-34.
3. Galotto MJ, Ulloa PA, Guarda A, Gavara R, Miltz J.(2009). "Effect of high-pressure food processing on the physical properties of synthetic and

- 1- Pasteurization
- 2- Esterilization
- 3- Morphology
- 4- Crystalline

11. Le-Bail A, Hamadami N, Bahuaud S. (2006). "Effect of high pressure processing on the mechanical and barrier properties of selected packagings". *Packaging technol Sci*, Vol 19, 237-243.
12. López-Rubio A, Lagarón JM, Hernández-Muñoz P, Almenar E, Catalá R, Gavara R, Pascall MA. (2005). "Effect of high pressure treatments on the properties of EVOH-based food packaging materials". *Innovative food science & emerging technologies*, Vol 6, NO 1, 51-58.
13. Lambert Y, Demazeau G, Largeteau A, Bouvier JM, Laborde-Croubit S, Cabannes M. (2000). "Packaging for high-pressure treatments in the food industry". *packaging technology and science*, Vol 13, NO 2, 63-71.
14. Yoo S, Lee J, Holloman C, Pascall MA. (2009). "The effect of high pressure processing on the morphology of polyethylene films tested by differential scanning calorimetry and X-ray diffraction and its influence on the permeability of the polymer". *Journal of applied polymer science* Vol 112, NO 1, 107-113.
4. Galotto MJ, Ulloa PA, Hernández D, Fernández-Martín F, Gavara R, Guarda A. (2008). "Mechanical and thermal behaviour of flexible food packaging polymeric films materials under high pressure/temperature treatments". *Packaging technology and science*, Vol 21, No 5, 297-308.
5. Galotto MJ, Ulloa P, Escobar R, Guarda A, Gavara R, Miltz J. (2010). "Effect of high-pressure food processing on the mass transfer properties of selected packaging materials". *Packaging technology and science*, Vol 23, NO 5, 253-266.
6. Bull MK, Steele RJ, Kelly M, Olivier SA, Chapman B. (2010). "Packaging under pressure: effects of high pressure, high temperature processing on the barrier properties of commonly available packaging materials". *Innovative food science & emerging technologies*, Vol 11, NO 4, 533-537.
7. Schauwecker A, Balasubramaniam VM, Sadler G, Pascall MA, Adhikari C, (2002). "Influence of high-pressure processing on selected polymeric materials and on the migration of a pressure-transmitting fluid". *packaging technology and science*, Vol 15, NO 5, 255-262.
8. Caner C, Hernandez RJ, Pascall MA, Riemer J. (2003). "The use of mechanical analyses, scanning electron microscopy and ultrasonic imaging to study the effects of high-pressure processing on multilayer films". *Journal of the science of food and agriculture*, Vol 83, NO 11, 1095-1103.
9. Tehrany EA, Desobry S. (2004). "Partition coefficients in food/ packaging systems: a review". *Food addit contam part a chem anal control expo risk assess* Vol 21, 1186-1202.
10. Dobias J, Voldrich M, Marek M, Chudackova K. (2004). "Changes of properties of polymer packaging films during high pressure treatment". *J food Eng*, Vol 61, 545-549.

#### آدرس نویسنده

تهران- شهرک غرب- بلوار فرحزادی- خیابان شهید حافظی (ارغوان غربی)- پلاک ۴۶-  
انستیتو تحقیقات تغذیه‌ای و صنایع غذایی  
کشور- دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی  
دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی- گروه  
آموزشی علوم و صنایع غذایی.