

تأثیر پدیده زمانمندی فیزیکی بر روی خواص مکانیکی، نفوذپذیری و خواص حرارتی بسته‌بندی‌های پلاستیکی

مریم چایچی^{۱*}، مهدی فرهودی^۲

تاریخ دریافت مقاله: مرداد ماه ۱۳۹۴

تاریخ پذیرش مقاله: آبان ماه ۱۳۹۴

چکیده

زمانمندی فیزیکی یک پدیده رایج در مواد جامد آمورف است که در طول زمان، در طی قرار گرفتن این مواد در زیر دمای انتقال شیشه‌ای اتفاق می‌افتد و از این حقیقت ناشی می‌شود که این مواد در دمای پایین‌تر از این دما در حالت خارج از تعادل ترمودینامیکی هستند. بنابراین، مواد تحت فرآیندهای آرامی قرار می‌گیرند تا به حالت تعادل برسند. این حرکت تدریجی به سمت حالت تعادل به عنوان زمانمندی فیزیکی شناخته می‌شود. قرار گرفتن در زمان‌های طولانی در زیر دمای انتقال شیشه‌ای باعث تغییرات فیزیکی در ساختار مولکولی پلیمرها می‌شود. بنابراین مطالعه پدیده زمانمندی فیزیکی به هنگام کاربرد طولانی مدت مواد جامد آمورف و یا نیمه کریستالی ضروری است، زیرا زمانمندی فیزیکی، منجر به تغییر در خواص مکانیکی و فیزیکی مثل افزایش چگالی، افزایش مدول الاستیک، تنش تسلیم، شکنندگی و کاهش میرایی، کاهش سرعت خزش و آسودگی از تنش و همچنین کاهش نفوذپذیری می‌شود. در این مقاله، ابتدا مفهوم پدیده زمانمندی فیزیکی شرح داده شده و سپس تأثیر آن بر روی خواص مکانیکی، نفوذپذیری و خواص حرارتی بسته‌بندی‌های پلاستیکی بررسی می‌شود.

واژه‌های کلیدی

زمانمندی فیزیکی، حجم آزاد، دمای انتقال شیشه‌ای، خواص مکانیکی، نفوذپذیری به گاز، خواص حرارتی

۱- مقدمه

سال‌ها پیش سیمون^۳ و همکارانش نشان دادند که مواد جامد آمورف در دماهای پایین‌تر از دمای انتقال شیشه‌ای خود در حالت تعادل، ترمودینامیکی^۴ نیستند. این مواد به

عنوان مایعاتی که به سرعت سرد و جامد می‌شوند در نظر گرفته شده‌اند که آنتالپی^۵، انتروپی^۶ و حجم بالاتری نسبت به زمانی که در حالت تعادل باشند، دارند[۱]. در هنگام سرد کردن، مواد جامد و سخت می‌شوند؛ اما مدت زمان لازم برای کامل شدن این فرآیند بسیار کوتاه است. بنابراین جامد و سخت شدن در مدت زمان سرویس‌دهی قطعه پلیمر نیز ادامه می‌یابد و موجب تغییر در خواص آن با گذشت زمان می‌شود. پس می‌توان گفت در نتیجه حالت نامتعادل و غیرپایدار حالت شیشه‌ای، این مواد در طول زمان تحت تغییرات ترمودینامیکس^۷ آرام و خودبه‌خودی

۱- دانشجوی دوره دکتری رشته علوم و صنایع غذایی، دانشکده علوم

تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی.

(* نویسنده مسئول: Chaichi.maryam@yahoo.com)

۲- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده علوم تغذیه و

صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید

بهشتی (farhoodi@sbm.ac.ir).

3- Simon

4- Thermodynamic Equilibrium

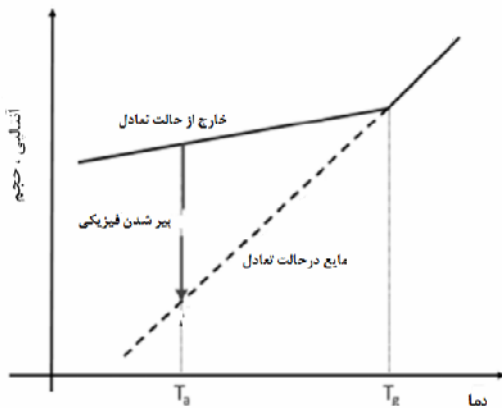
5- Enthalpy

6- Entropy

7- Thermodynamic Changes

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون

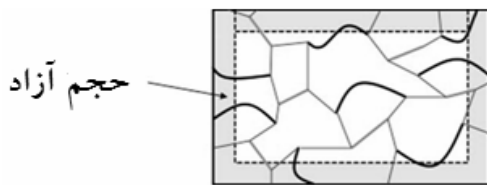
نفوذپذیری به گاز، کاهش آنتالپی و آنتروپی انجام می‌شود [۳].



شکل ۱- نمایش گرافیکی پدیده زمانمندی فیزیکی [۱]

۲- نظریه حجم آزاد

مطابق این نظریه، برای تحرک مولکول‌ها، وجود حفره‌ها و فضاهای خالی در داخل توده ضروری است. این فضاها اجازه می‌دهند که مولکول‌ها از یک مکان به مکان بین حفره‌ای دیگری حرکت کنند. چنین فضاهای خالی که مولکول‌ها (زنجیره‌های پلیمری) برای حرکت خود به آن‌ها نیاز دارند، حجم آزاد نامیده می‌شود (شکل ۲) [۱].



شکل ۲- حجم آزاد در حالت آمورف ماده [۴]

حجم آزاد از رابطه زیر به دست می‌آید:
(رابطه ۱)

$$V_f = V - V_0$$

V_f : حجم آزاد

V : حجم ماکروسکوپیک ماده^v

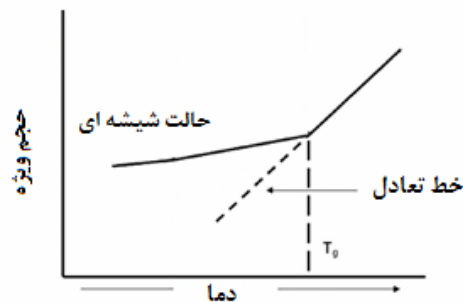
قرار گرفته و به سمت حالت تعادل (با آنتالپی، آنتروپی و حجم پایین‌تر) پیش می‌رود که این سیر تدریجی به سمت حالت تعادل "زمانمندی فیزیکی"^۱ نامیده می‌شود (شکل ۱) [۲]. این پدیده بسیاری از خصوصیات ماده را تحت تأثیر قرار می‌دهد و گفته می‌شود ماده متحمل زمانمندی یا گذر تغییر^۲ شده است. پسوند فیزیکی در عبارت "زمانمندی فیزیکی" به منظور تمایز قائل شدن این پدیده از زمانمندی یا گذر تغییر شیمیایی و بیولوژیکی می‌باشد [۲]. در پیر شدن‌های شیمیایی و بیولوژیکی^۳ تغییرات غیرقابل برگشت و دائمی در ساختار ماده مثل شکسته شدن پیوندهای اتمی اولیه و ... اتفاق می‌افتد ولی پدیده زمانمندی فیزیکی تنها تغییرات برگشت‌پذیر در خصوصیات ماده را شامل می‌شود و هیچگونه تغییر شیمیایی و فیزیکی دائمی در ساختار ماده رخ نمی‌دهد. این پدیده تغییر مشاهده شده در خصوصیات پلیمر به عنوان تابع زمان نگهداری در دمای ثابت، تنش خارجی صفر و تحت هیچگونه تأثیرپذیری از هر گونه شرایط خارجی دیگر نمی‌باشد. رایج‌ترین وضعیتی که در آن زمانمندی فیزیکی مشاهده می‌شود، هنگامی است که یک پلیمر آمورف^۴ از بالا تا زیر دمای انتقال شیشه‌ای خود سرد می‌شود. بعد از آن، پدیده زمانمندی فیزیکی هنگامی آشکار می‌شود که یک کاهش در حجم ویژه یا آنتالپی و یک جابه جایی آشکار در پاسخ خزش به زمان‌های طولانی صورت گیرد [۲]. زمانمندی فیزیکی منجر به تغییر در خواص مکانیکی و فیزیکی مثل افزایش چگالی، افزایش مدول الاستیک و تنش تسلیم، شکنندگی و کاهش میرایی^۵، آهنگ خزش و آسودگی از تنش^۶ و همچنین کاهش نفوذپذیری می‌شود [۱]. ردیابی پدیده زمانمندی فیزیکی به روش‌های مختلفی مانند اندازه‌گیری مقدار کاهش حجم آزاد، تغییرات

- 1- Physical Aging
- 2- Aging
- 3- Biological
- 4- Amorphous
- 5- Damping
- 6- Stress-Relaxation

7- Macroscopic

V_0 : حجم اشغال شده توسط مولکول‌ها که شامل حجم موجود در شعاع و اندروالسی^۱ و حجم مربوط به حرکات لرزشی مولکولی است.

وجود حجم آزاد در نتیجه حالت آمورف و قرار گرفتن پلیمر در وضعیت غیر پایدار و نامتعادل است و تأثیر مهمی روی چگالی و رفتار مکانیکی پلیمر دارد [۴]. با افزایش دما و رسیدن به دمای انتقال شیشه‌ای، انرژی جنبشی افزایش آنی قابل ملاحظه‌ای می‌یابد. در واقع نیروی جاذبه بین مولکول‌های پلیمری افت قابل ملاحظه‌ای نموده و حجم آزاد نیز افزایش شدیدی نشان می‌دهد و بدین ترتیب نمودار حجم بر حسب دما، مطابق شکل زیر، دچار شکست می‌شود (شکل ۳).



شکل ۳- نمودار تغییر حجم آزاد با افزایش دما [۱]

از آنجایی که خواص ماکروسکوپی پلیمرهای شیشه‌ای به درجه فشردگی مولکولی و یا حجم آزاد بستگی دارد. بنابراین حجم آزاد در طی زمانمندی فیزیکی به علت آرایش مجدد کنفورماسیون مولکول‌ها و متراکم شدن بیشتر آن‌ها، کاهش یافته و منجر به تغییر این خواص می‌شود. اگرچه تغییرات چگالی در طول زمانمندی معمولاً خیلی کوچک است؛ اما می‌تواند به کاهش معنی‌دار نفوذپذیری منجر شود [۵]. زیرا بین حجم آزاد و نفوذپذیری به گاز، رابطه‌ی نمایی وجود دارد (رابطه ۲).

$$P = Ae^{-B/f}$$

P : نفوذپذیری

f : حجم آزاد کسری ($f = \frac{V_f}{V}$)

A, B : ثابت مخصوص هر گاز

۳- تأثیر زمانمندی فیزیکی بر نفوذپذیری به گاز

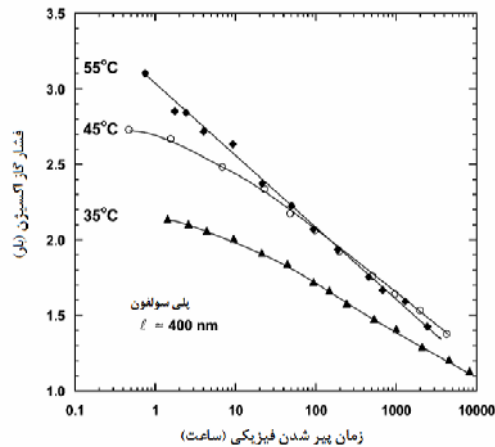
ردیابی تغییرات نفوذپذیری به گاز در فیلم‌های پلیمری روش مفیدی برای کنترل زمانمندی فیزیکی می‌باشد، زیرا نفوذپذیری کاملاً به از بین رفتن حجم آزاد وابسته است. رو^۲ و همکارانش در سال ۲۰۰۹ تأثیر زمانمندی فیزیکی را بر نفوذپذیری به گاز اکسیژن در فیلم‌های پلیمری پلی‌سولفون^۳ فوق نازک بررسی کردند. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تغییرات، نفوذپذیری این فیلم‌ها نسبت به گاز اکسیژن به سرعت کاهش می‌یابد [۶]. زیرا مواد به سمت حالت تعادل پیش رفته و حجم آزاد آن‌ها کاهش پیدا می‌کند و افت حجم آزاد، منجر به کاهش نفوذپذیری به گاز در این فیلم‌ها می‌شود. همچنین در اثر کاهش حجم آزاد، فیلم‌های پلیمری متراکم‌تر شده و ضخامت آن‌ها کاهش یافته ولی ضریب شکست آن‌ها افزایش می‌یابد. از طرف دیگر این پدیده با کاهش نفوذپذیری به گاز اکسیژن و در نتیجه کاهش حضور آن در سایت اکسیداسیون^۴ باعث افزایش پایداری و مقاومت پلیمر در برابر اکسیداسیون می‌شود [۷]. در یک مطالعه دیگر [۸] تأثیر ضخامت فیلم‌های پلیمری پلی‌سولفون بر روی میزان کاهش نفوذپذیری به گاز اکسیژن در طی زمانمندی فیزیکی مطالعه شد. همانطور که در (شکل ۴) قابل مشاهده است با افزایش زمان aging، نفوذپذیری فیلم‌های ضخیم به گاز اکسیژن ($21/2 \mu\text{m}$) در مقایسه با فیلم‌های نازک (413nm) با سرعت کمتری کاهش می‌یابد. سرعت بالای کاهش نفوذپذیری به گاز در فیلم‌های نازک به این علت است که در این فیلم‌ها احتمال انتشار یا تخلیه حجم آزاد از سطح آن‌ها نسبت به فیلم‌های ضخیم بیشتر است.

2- Rowe

3- Polysulfone

4- Oxidation

1- Vander Vaals

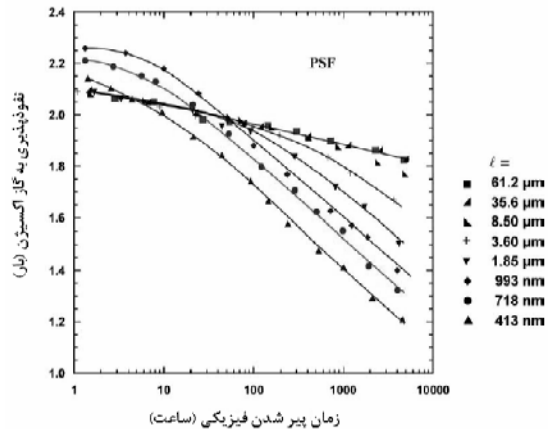


شکل ۵- نفوذپذیری به اکسیژن در فیلم‌های پلی سولفون به عنوان تابع زمان تغییرات در سه دمای مختلف [۸]

باعث تحرک بالاتر مولکول‌ها شده و سرعت بازیابی ساختار افزایش می‌یابد.

۵- تأثیر زمانمندی فیزیکی بر خواص مکانیکی

خواص مکانیکی پلیمرهای بسته‌بندی نیز تحت تأثیر زمانمندی فیزیکی قرار می‌گیرند. در مطالعه انجام شده توسط اسروبار^۵ و همکاران، تغییرات ایجاد شده در خواص مکانیکی دو پلی‌استر ترموپلاستیک^۶ باکتریایی تجاری پلی‌هیدروکسی بوتیرات^۷ (PHB) و پلی‌هیدروکسی بوتیرات-پلی‌هیدروکسی والرات^۸ (PHBV) در طی زمانمندی بررسی شد [۹]. بررسی نمودارهای تنش به کرنش این نمونه‌ها (شکل ۶) بعد از ۱، ۱۴ و ۱۶۸ روز نشان داد که با افزایش زمان در هر دو نمونه، مقدار مدول الاستیسیته^۹ به طور قابل توجهی افزایش (بعد از ۱۶۸ روز ۵۴٪ برای نمونه PHBV و ۳۴٪ برای نمونه PHB) و درصد کشش تا نقطه پارگی به طور معنی‌داری کاهش (۷۲٪ برای نمونه PHBV و ۶۴٪ برای نمونه PHB) می‌یابد.



شکل ۶- تأثیر زمانمندی فیزیکی بر نفوذپذیری به گاز اکسیژن در فیلم‌های پلیمری پلی سولفون با ضخامت‌های مختلف [۸]

۶- تأثیر دما بر سرعت زمانمندی فیزیکی

زمانمندی در محدوده دمایی بین دمای انتقال شیشه‌ای^۱ (T_g) و $T\beta$ انتقال ثانویه است که در ارتباط با حرکت‌های داخل مولکولی در مقیاس کوچک در مورد پیوندهای انعطاف پذیر در زنجیره پلیمری می‌باشد) اتفاق می‌افتد. در یک مطالعه اثر دما روی ستیک^۲ زمانمندی فیلم‌های نازک که از دو پلیمر شیشه‌ای آمورف (پلی سولفون بر پایه بیس فنل A و پلی (۲ و ۶ دی متیل - ۱ و ۴ فنیلین اکسید)^۳ تشکیل شده‌اند، توسط کنترل کردن تغییرات در نفوذپذیری به گاز و ضریب شکست بررسی شد [۸]. فیلم‌ها در سه دمای مختلف (۴۵، ۳۵ و ۵۵°C) برای مدت زمان بیشتر از ۲۰۰ روز در معرض تغییرات قرار گرفتند. سرعت کاهش نفوذپذیری و سرعت متراکم شدن^۴ که نشان‌دهنده زمانمندی می‌باشند با افزایش دمای زمانمندی (از ۳۵ به ۵۵°C) افزایش یافتند (شکل ۷). ضرایب نفوذ بالای مشاهده شده در دماهای بالاتر، به دلیل اثر نرمال دما بر روی نفوذپذیری می‌باشد. دمای بالاتر باعث کاهش سریع‌تر نفوذپذیری در طول زمانمندی می‌شود. همچنین افزایش دما

5- Srubar
6- Thermoplastic
7- Polyhydroxybutyrate
8- Polyhydroxybutyrate-Co-Polyhydroxyvalerate
9- Elasticity

1- Glass Transition Temperature
2- Kinetics
3- Phenylene Acid
4- Densification

قرار می‌گیرد و تنش یا کرنش حاصل اندازه‌گیری می‌شود. در این آزمون‌ها از کرنش‌های کوچک استفاده می‌شود تا اطمینان حاصل شود که آزمایش‌ها در محدوده ویسکوالاستیک خطی صورت می‌گیرد. کرنش ایجاد شده در این روش به صورت یک موج سینوسی است و مقدار آن تابع زمان است.

خواص ویسکوالاستیک پلیمر اپوکسی بی آمینومتیل سیکلوهگزان^۷ DGEBA/(1,3-BAC) با استفاده از این روش توسط بارال^۸ بررسی شده است [۱۰]. در (شکل ۷) نمودار سمت راست نشان‌دهنده تانژانت^۹ افت و نمودار سمت چپ مدول ذخیره را در زمان‌های مختلف (۰، ۲۴ و ۱۶۸ ساعت) نشان می‌دهد. با افزایش زمان تغییرات مدول ذخیره افزایش و تانژانت افت کاهش می‌یابد. همچنین هرچه دما به T_g نزدیک می‌شود، مدول ذخیره به تدریج کاهش می‌یابد. هنگامی که دما داخل محدوده T_g می‌باشد، مدول ذخیره به شدت نزدیک صفر می‌افتد. تانژانت افت هنگامی که دما به T_g می‌رسد از نزدیک صفر شروع به افزایش می‌کند و مدول ذخیره به سرعت کاهش می‌یابد. در محدوده T_g تانژانت افت ماکزیمم^{۱۰} مقدار خود را دارد. هنگامی که دما بعد از محدوده T_g شروع به افزایش می‌کند تانژانت افت دوباره به سرعت به صفر نزدیک می‌شود [۴]. در مطالعه دیگر انجام شده توسط استریک^{۱۱} و همکاران، تأثیر زمانمندی فیزیکی بر خصوصیات مکانیکی پلی‌پروپیلن در فرکانس ۱Hz در زمان‌های ۰، ۱۸، ۳۰۰ و ۶۰۰۰ ساعت بررسی شده است [۱۱]. در طول این پدیده مقدار جزء کریستالی افزایش و جز آمورف کاهش می‌یابد که خود را در نمودارهای مدول ذخیره و تانژانت افت در برابر دما نشان می‌دهد که با افزایش گذر زمان به دلیل زیاد شدن جزء کریستالی، مدول ذخیره افزایش و تانژانت افت کاهش می‌یابد.

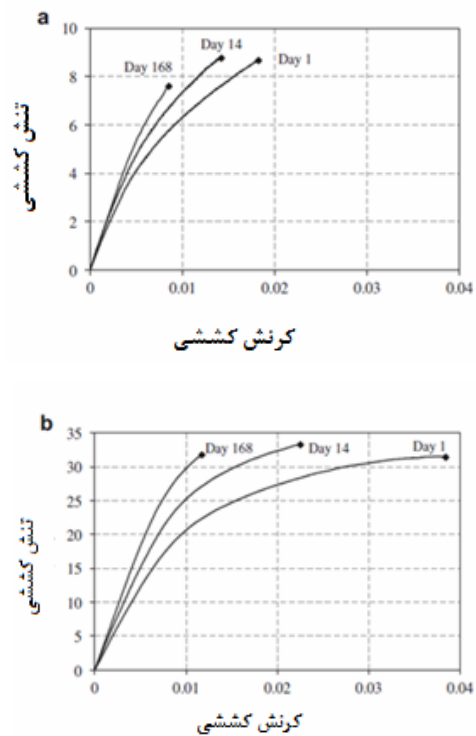
7- Bisaminomethylcyclohexane

8- Barral

9- Tan

10- Maximum

11- Struik



شکل ۶- نمودار تنش - کرنش وابسته به زمان نمونه (a) PHB و (b) PHBV بعد از ۱ و ۱۴ و ۱۶۸ روز نگهداری در 15°C [۹]

در طول زمان و طی پدیده زمانمندی فیزیکی، شکندگی پلیمر افزایش یافته و همچنین توانایی پلیمر به تغییر شکل و جذب انرژی کاهش می‌یابد که منجر به تقلیل عامل درصد کشش تا نقطه پارگی^۱ می‌شود.

۶- تأثیر زمانمندی فیزیکی بر رفتار ویسکوالاستیک دینامیک پلیمرها

به منظور بررسی رفتار ویسکوالاستیک^۲ دینامیک^۳ پلیمرها از آزمون‌های نوسانی و روش آنالیز^۴ حرارتی- مکانیکی دینامیک (DMTA)^۵ استفاده می‌شود. در روش‌های دینامیک یا نوسانی، نمونه در معرض کرنش یا تنش سینوسی^۶ کوچک

1- Elangation

2- Viscoelastic

3- Dynamic

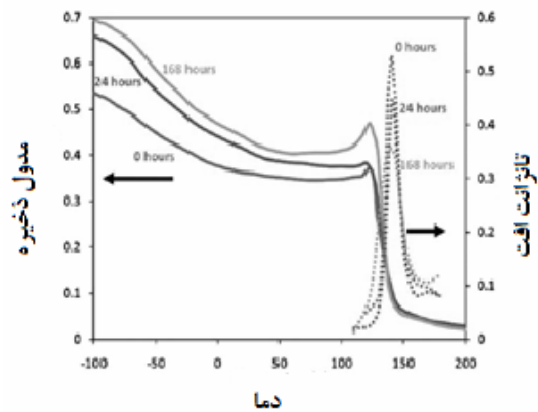
4- Analysis

5- Dynamic Thermal Mechanical Analyzer

6- Sinusy

و 45°C باعث افزایش دمای کریستالیزاسیون و همچنین درجه کریستاله بودن شد؛ اما این پدیده در دمای 45°C بیشتر قابل توجه بود. آرمیدگی آنتالپی^۳ زنجیره‌های پلیمری به ویژه در دماهای نزدیک به دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر، می‌تواند انرژی فعال‌سازی برای حرکت و نوآرایی زنجیره‌های پلیمری را برای تشکیل کریستال‌ها فراهم کند. بنابراین زنجیره‌ها زودتر و در دماهای بالاتری شروع به تشکیل کریستال می‌کنند. همچنین در این مطالعه، درجه کریستاله بودن نمونه‌ها بعد از ۷۵ و ۱۲۰ روز نگهداری در دمای 45°C به ترتیب ۱۳٪ و ۲۱٪ افزایش یافت. این امر به دلیل بزرگ شدن هسته اولیه در طول نگهداری در نمونه‌ها گزارش شد. افزایش درجه کریستاله بودن منجر به محدود کردن حرکت زنجیره‌ها شده و در نهایت باعث کاهش مقدار فاز آمورف به علت افزایش فاز کریستالی می‌شود. بنابراین حجم آزاد پلیمر کاهش یافته و دمای انتقال شیشه‌ای به سمت دماهای بالاتر هدایت می‌شود.

در مطالعه دیگر که توسط تانگ پاسوتادول^۴ و همکاران [۱۳] انجام گرفت، ترموگرام DSC پلی‌کربنات مشتق شده از تیروزین^۵ در ناحیه T_g رسم شد. ترموگرام‌های جداگانه در زمان‌های تغییرات فیزیکی مختلف (۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۷۸۰ دقیقه) به دست آمد (شکل ۸). دمایی که در آن زمان آنتالپی به ماکزیمم مقدار خود می‌رسد. با افزایش زمان تغییرات به سمت دماهای بالاتر هدایت پیدا می‌کند و پلیمر سخت‌تر و متراکم‌تر شده و درجه کریستالی آن افزایش می‌یابد. این اثر به علت کاهش اساسی در تحرک مولکولی به هنگام زمانمندی پلیمر است. در مطالعات انجام شده توسط وندرلیند^۶ و همکاران [۱۴] ترموگرام پلی‌استر/تری گلیسیدین ایزوسیاناتورات^۷ در زمان‌های ۰، ۷، ۲۱، ۶۳ و ۱۵۹ روز به دست آمد و نتایج مشابه حاصل شد و



شکل ۷- مدول ذخیره و تأثرات افت برای پلیمر اپوکسی DGEBA/(1,3-BAC) به عنوان تابع زمان تغییرات [۱۰]

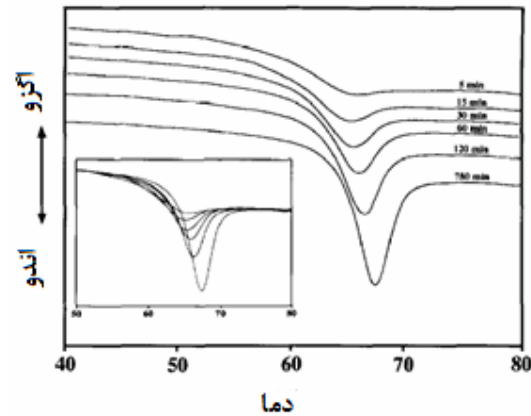
۷- تأثیر زمانمندی فیزیکی برخواص حرارتی پلیمرها

پلیمرها در طول زمان با کاهش حجم آزاد (که با متراکم شدن و فشردگی آشکار می‌شود) و همچنین کاهش آنتالپی (افت حرارت) به دنبال پایداری هستند. ظهور پیک گرم‌گیر در ترموگرام (DSC) پلیمرها در طول زمان تغییرات برای دنبال کردن این پدیده می‌تواند استفاده شود. در مطالعه انجام شده توسط فرهودی و همکاران [۱۲] تأثیر زمانمندی فیزیکی بر روی دمای انتقال شیشه‌ای و فرآیند کریستالیزاسیون^۲ پلیمر پلی‌اتیلن ترفتالات نیمه کریستالی در دو دمای 25°C و 45°C با استفاده از کالریمتری روشی افتراقی بررسی شد. نتایج نشان داد که فرآیند زمانمندی در دمای 25°C تأثیر معنی‌داری بر روی T_g نداشت در حالی که برای نمونه‌های نگهداری شده در 45°C با افزایش زمان تغییرات، دمای T_g بعد از ۱۲۰ روز از 73°C به 86°C افزایش یافت. افزایش دمای انتقال شیشه‌ای در دماهای نزدیک به دمای T_g پلیمر می‌تواند توسط فرآیند آرمیدگی مناطق آمورف پلیمر به علت تحرک زنجیره‌ها توضیح داده شود. همچنین فرآیند زمانمندی در دو دمای 25°C

- 3- Enthalpic Relaxation
- 4- Tangpasuthadol
- 5- Tyrosine
- 6- Van der linde
- 7- Polyester Triglycidyl Isocyanurate

- 1- Thermogram
- 2- Crystalline

مساحت پیک اندوترمیک^۱ و دمایی که در آن ماکزیمم زمان اتفاق می‌افتد با افزایش زمان تغییرات زیاد می‌شود.



شکل ۸- ترموگرام DSC پلی کربنات مشتق شده از تیروزین در ناحیه $T_g [13]$

۸- بازگشت پذیری پدیده زمانمندی فیزیکی با دما

در مقایسه با تخریب شیمیایی یا زمانمندی شیمیایی، زمانمندی فیزیکی، پدیده‌ای بازگشت پذیر است به این معنی که اگر ماده پیر شده تا دمای بالای T_g به مدت زمان کافی حرارت داده شود، زمانمندی فیزیکی می‌تواند حذف شود. هنگامی که ماده تا دمای بالای T_g حرارت داده می‌شود به تعادل ترمودینامیکی می‌رسد و تاریخچه خود را فراموش می‌کند و تمامی تغییرات که در اثر زمانمندی در آن ایجاد شده بود، پاک می‌شود. بنابراین زمانمندی فیزیکی یک پدیده برگشت پذیر با دما می‌باشد [۱].

۹- نتیجه گیری

پدیده زمانمندی فیزیکی، فرآیند آرمیدگی ساختاری^۲ پلیمرها می‌باشد که در هنگام نگهداری آن‌ها در زیر دمای انتقال شیشه‌ای اتفاق می‌افتد و از ماهیت غیرتعادلی حالت شیشه‌ای ناشی می‌شود. به عبارت دیگر، زمانمندی فیزیکی،

تغییرات ساختاری وابسته به زمان، در دمای ثابت و تنش خارجی صفر در زیر دمای انتقال شیشه‌ای است که تا رسیدن به تعادل ادامه می‌یابد. فرآیند زمانمندی با کاهش نفوذپذیری به گازها (به عنوان مثال گاز اکسیژن) در پلیمرهای بسته‌بندی می‌تواند باعث کاهش اکسیداسیون چربی‌ها و روغن‌ها شده و همچنین از رشد میکروبی نیز جلوگیری کند و بنابراین باعث افزایش مدت زمان ماندگاری مواد غذایی و حفظ ارزش غذایی آن (با حفظ ویتامین‌ها و رنگ‌ها) شود. از طرف دیگر، این پدیده باعث تغییر خواص مکانیکی و فیزیکی ماده شده و با افزایش مدول الاستیسیته و کاهش انعطاف پذیری (درصد کشش تا نقطه پارگی)، منجر به کاهش مقاومت و افزایش شکنندگی پلیمر بسته‌بندی می‌شود. بنابراین مطالعه این پدیده در فهم رفتار پلیمرهای بسته‌بندی به هنگام انبارمانی طولانی مدت آن‌ها و تأثیر آن در مدت زمان ماندگاری مواد غذایی و مقاومت بسته‌بندی ضروری به نظر می‌رسد.

۱۰- منابع

1. Struik, L.C.E., (1977), "Physical aging in amorphous polymers and other materials", TU Delft, Delft university of technology.
2. Hutchinson, J.M.,(1995)."Physical aging of polymers", Progress in polymer science, Vol 20, NO.4, 703-760.
3. Pfromm, P. and W. Koros, (1995). "Accelerated physical ageing of thin glassy polymer films: evidence from gas transport measurements", Polymer, Vol 36, NO. 12, 2379-2387.
4. Odegard, G. and A. Bandyopadhyay,(2011)."Physical aging of epoxy polymers and their composites", Journal of polymer science part B: Polymer physics, Vol 49, NO. 24,1695-1716.
5. Doolittle, A.K., (1951). "Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on freespace", Journal of

1- Endothermic
2- Structural Relaxation

آدرس نویسنده

تهران- شهرک غرب- بلوار فرحزادی- خیابان
شهید حافظی (ارغوان غربی)- پلاک ۴۶.

- applied physics, Vol 22, NO. 12, 1471-1475.
- Rowe, B.W., B.D. Freeman, and D.R. Paul, (2009). "Physical aging of ultrathin glassy polymer films tracked by gas permeability", Polymer, Vol 50, NO. 23, 5565-5575.
 - Boersma, A., D. Cangialosi, and S.J. Picken, (2003). "Mobility and solubility of antioxidants and oxygen in glassy polymers II. Influence of physical ageing on antioxidant and oxygen mobility", Polymer degradation and stability, Vol 79, NO. 3, 427-438.
 - Huang, Y. and D.R. Paul, (2005). "Effect of temperature on physical aging of thin glassy polymer films", Macromolecules, Vol 38, NO. 24, 10148-10154.
 - Srubar, W., et al., (2012). "Characterizing the effects of ambient aging on the mechanical and physical properties of two commercially available bacterial thermoplastics", Polymer degradation and stability, Vol 97, NO. 10, 1922-1929.
 - Barral, L., et al., (1999). "Physical aging of an epoxy/cycloaliphatic amine resin", European polymer Journal, Vol 35, NO. 3, 403-411.
 - Struik, L., (1987). "The mechanical behaviour and physical ageing of semicrystalline polymers: 2", Polymer, Vol 28, NO. 9, 1534-1542.
 - Farhoodi, M., et al., (2012). "A study on physical aging of semicrystalline polyethylene terephthalate below the glass transition point", J. Appl. Res. Technol, Vol 10, 698-702.
 - Tangpasuthadol, V., et al., (1996). "Thermal properties and physical ageing behaviour of tyrosine-derived polycarbonates", Biomaterials, Vol 17, NO.4, 463-468.
 - van der Linde, R., E.G. Belder, and D.Y. Perera, (2000). "Effect of physical aging and thermal stress on the behavior of polyester/TGIC powder coatings", Progress in organic coatings, Vol 40, NO. 1, 215-224.