اثر حضور آنتی‌اکسیدانت طبیعی فرولیک اسید بر رفتار بلورینگی و مکانیکی آلیاژ پلیمری پلی‌اتیلن سبک و پلی(اتیلن-کو-وینیل استات)

سعید گیلک حکیم آبادی*[۱]، مرتضی احسانی[۲]، حسین‌علی خنکدار[۳]، مهدی غفاری[۴]

۱- کارشناس ارشد مهندسی صنایع پلیمر پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران *Saeidgilak.3@gmail.com*

۲- استاد تمام مهندسی پلیمر پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، *M.ehsani@ippi.ac.ir*

۳- استاد تمام مهندسی پلیمر پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران *H.Khonakdar@ippi.ac.ir*

۴- استادیار مهندسی صنایع پلیمر دانشگاه گلستان *M.ghaffari@gu.ac.ir*

چکیده

استفاده از آنتی‌اکسیدانت‌های طبیعی به عنوان عامل فعال در بسته‌بندی‌های پلیمری مواد غذایی لیپیدی گسترش زیادی یافته است. این نوع بسته‌بندی‌ها که به بسته‌بندی‌های فعال معروف هستند باعث افزایش ماندگاری محصولات غذایی لیپیدی می‌شوند. اما یکی از مسائلی که باعث محدود شدن استفاده از این آنتی‌اکسیدانت‌ها شده است تاثیر این مواد بر خواص مختلف پلیمرها است. در این تحقیق به بررسی اثر حضور آنتی‌اکسیدانت طبیعی فرولیک اسید در درصدهای مختلف ۲، ۴، ۶، ۱۰ و ۱۴ درصد بر رفتار مکانیکی و بلورینگی فیلم‌های پلیمری آلیاژی LDPE/EVA با نسبت ۵۰/۵۰ پرداخته شد. نتایج کار نشانگر وابستگی هر دو ویژگی خواص مکانیکی و حرارتی فیلم پلیمری حاصل به ترکیب درصد آنتی‌اکسیدانت بودند. در واقع تنها نمونه حاوی ۲ درصد آنتی اکسیدانت تغییر چندانی از لحاظ میزان بلورینگی و دمای ذوب و خواص مکانیکی نداشت اما با افزایش درصد آنتی آکسیدانت دمای ذوب و میزان بلورینگی آلیاژ افزایش یافت که در نمونه حاوی ۴ درصد آلیاژ بیشترین میزان بلورینگی به واسطه‌ی اثر هسته‌سازی و در ۶ درصد آنتی آکسیدانت بیشترین دمای بلورینگی مشاهده شد. همچنین حضور آنتی‌اکسیدانت باعث افزایش مدول و کاهش افزایش طول در شکست شد.

واژه های کلیدی: بسته‌بندی فعال، آنتی اکسیدانت طبیعی، پلی‌اتیلن سبک، پلی(اتیلن-کو-وینیل استات)، بلورینگی

مقدمه

توسعه و پیشرفت علوم سبب توسعه کارآمد مواد و تکنولوژی‌های جدیدی شده است که همگی در جهت رفاه بشر هستند. در این راستا بکارگیری پلیمرها در صنایع مختلف بویژه در صنایع بسته بندی سبب کاربردهای ویژه با ارزش افزوده بالا می شود که از آن جمله می توان به فیلم های ممانعت کننده و فیلمهای با کاربرد حفاظت مواد غذایی در برابر اکسید شدن اشاره کرد. از این فیلم‌ها در صنایع بسته بندی مواد غذایی، پزشکی، داروی و آرایشی استفاده می‌شود. صنایع بسته بندی ارتباط زیادی با صنایع غذایی دارد. اهمیت صنایع غذایی از آنجا که ارتباط مستقیمی با سلامت بشر دارد ما را بر آن می دارد تا با نگاه ویژه ای به مشکلات موجود در این صنعت بنگریم. مهم ترین عوامل تهدید کننده ی کیفیت و ایمنی محصولات غذایی نور، رطوبت، آلودگی، گازها و آسیب های مکانیکی هستند. که به همین خاطر باید از بسته بندی ها به صورت های مختلف برای محافظت از مواد غذایی استفاده کرد. شاید بتوان گفت مشکل اساسی صنایع غذایی بر سر راه ماندگاری محصولات، احتمال اکسید شدن آنها می باشد. این موضوع باعث فساد، تغییر رنگ و بو و مزه ی ماده ی غذایی، سمیت و در نهایت کاهش ماندگاری آن می شود (Gómez-Estaca, López-de-Dicastillo, Hernández-Muñoz, Catalá, & Gavara, 2014; Han, 2005).

یکی ازروش های نوین محافظت مواد غذایی از اکسایش استفاده از بسته بندی ها فعال است. بسته بندی فعال به صورت سیستم بسته بندی تعریف می شود که به طور هدفمند جز فعال قرار گرفته درون آن به محیط ماده ی غذایی بسته بندی شده رهایش پیدا کند و یا جزئی را از محیط اطراف آن جذب می کند. این کار به منظور افزایش طول عمر و یا بهبود شرایط بسته بندی ماده ی غذایی صورت می گیرد. در سال های اخیر به دلیل رویکرد مشتریان به غذاهای کاملا طبیعی دید منفی نسبت به این آنتی اکسیدان ها بوجود آمده است. به این ترتیب می توان گفت که آنتی اکسیدان های طبیعی به دلیل مشتری پسندی مزیت بسیار خوبی نسبت به نوع مصنوعی دارند. ویتامین‌های C و E و همچنین عصاره چای سبز و روزماری و فرولیک اسید از معروف‌ترین آنتی‌اکیدان‌های طبیعی هستند (Dainelli, Gontard, Spyropoulos, Zondervan-van den Beuken, & Tobback, 2008; Gómez-Estaca et al., 2014; Taylor, 2010).

ترکیب یا گرفت کردن آنتی اکسیدان به مواد بسته بندی ممکن است خواص مهندسی(مانند خواص مکانیکی، عبور دهی گاز، خواص حرارتی و خواص نوری) مواد بسته بندی را تغییر دهد. Bastarrachea و همکاران تاثیر عوامل فعال را بر خواص مهندسی فیلم های بسته بندی ضدمیکروبی بررسی کردند(Bastarrachea, Dhawan, & Sablani, 2011).همچنین Lopez-de-Dicastillo و همکاران نیز تغییرات عبوردهی آب و اکسیژن، تغییرات Tg و بلورینگی و مقاومت حرارتی و خواص نوری EVOH را پیش و پس از افزودن کاتچین و کوئرستین بررسی کردند(López De Dicastillo et al., 2011). Wessling و همکاران تغییرات نامطلوبی را در خواص مهندسی (مکانیکی،عبوردهی،نوری و حرارتی) فیلم های LDPE پس از ترکیب شدن با درصدهای بالای آلفا-توکوفرول گزارش کردند(Wessling, Nielsen, & Leufven, 2000). جمشیدیان و همکاران نیز گزارش کردند که پوشش آسکوربیل پلامیتات برای فیلم فعال PLA بخاطر اثر منفی بر روی خواص نوری آن نامناسب است (Jamshidian et al., 2012).

به همین خاطر برای تعیین حد خواص مطلوب در حضور این عوامل و فهم امکان سنجی تجاری آن باید به مطالعه ی دقیق این موضوع پرداخت.در این تحقیق به بررسی اثر ترکیب درصد مختلف آنتی اکسیدان طبیعی فرولیک اسید بر خواص حرارتی و مکانیکی آلیاژ ۵۰/۵۰ دو پلیمر LDPE و EVA که مصرف زیادی در صنایع بسته‌بندی دارند پرداخته شد.

مواد

در این تحقیق از LDPE گرید ۰۲۰۰ ساخت پتروشیمی بندر امام و EVA گرید VS430 با درصد وینیل استات ۱۹ ساخت شرکت LOTTE CHEMICAL و همچنین فرولیک اسید ترانس تولید شرکت مرک با حلالیت 50mg/ml در اتانول ۹۵٪ و زایلن که از شرکت مرک استفاده شد. همچنین اتانول ۹۵٪ از شرکت تهیه شد.

ساخت آلیاژها

برای این منظور از مخلوط کن داخلی برابندر[1] استفاده شد. مواد مختلف در درصدهای مشخص شده در جدول ۱ طبق شرایطی یکسان و مشخص مخلوط شدند. برای این منظور از دور 60rpm و دمای ۱۴۰°C استفاده شد.

جدول ۱- معرفی نمونه‌های مورد استفاده در این تحقیق

کد نمونه	درصدFA	درصدEVA	درصدLDPE
E50	0	50	50
E50F2	2	49	49
E50F4	4	48	48
E50F6	6	47	47
E50F10	10	45	45
E50F14	14	43	43

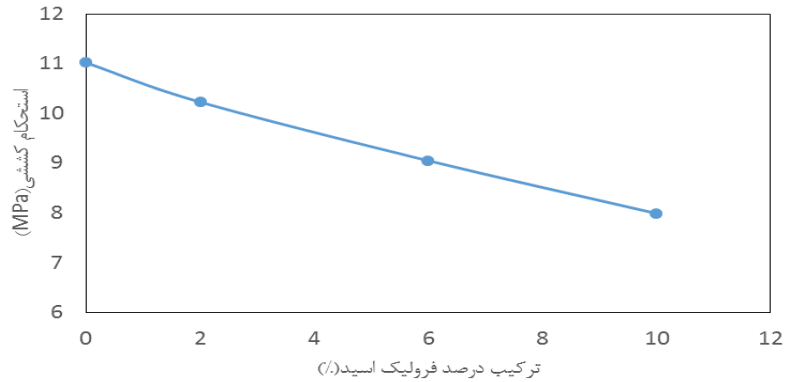
آزمون‌ها

[1] Brabender

رفتار گرمایی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی با نام تجاری DSC Maia F200٣ ساخت شرکت NETZSCH کشور آلمان و تحت اتمسفر نیتروژن مورد بررسی قرار گرفت. بررسی خواص مکانیکی (استحکام کششی، مدول الاستیک و میزان ازدیاد طول در نقطه شکست) نمونه ها با دستگاه Santam STM انجام شد. دستورالعمل انجام آزمون بر اساس استاندارد ASTM D ٨٨٢ قرار گرفت.

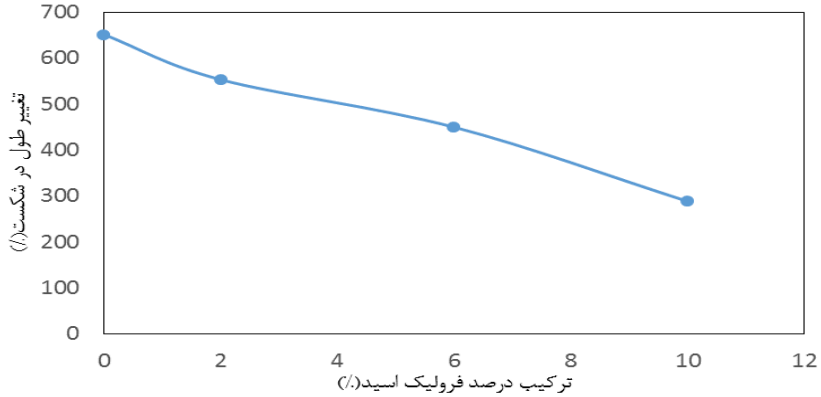
نتایج و بحث

همانطور که در شکل ١ مشخص است با افزایش درصد آنتی‌اکسیدانت استحکام کششی فیلم پلیمری افت می‌کند. این موضوع به دلیل ایجاد نقاط تمرکز تنش توسط ذرات آنتی‌اکسیدانت است. این ذرات به دلیل ابعاد میکرومتری که دارند و ناسازگاری نسبی و قطبیت زیاد تمایل کمی به مخلوط شدن با پلیمرها داشته و باعث افت استحکام می‌شوند. این موضوع در تحقیقات زیادی گزارش شده است و یکی از مشکلات اساسی استفاده از مواد فعال در ساختار بسته‌بندی است. همانطور که مشاهده می‌شود تنها نمونه حاوی ٢ درصد آنتی‌اکسیدان افت ناچیزی در استحکام کششی داشته و با افزایش درصد آنتی اکسیدانت به ۶ و ١٠ افت استحکام مشاهده می‌شود(Jamshidian et al., 2012).



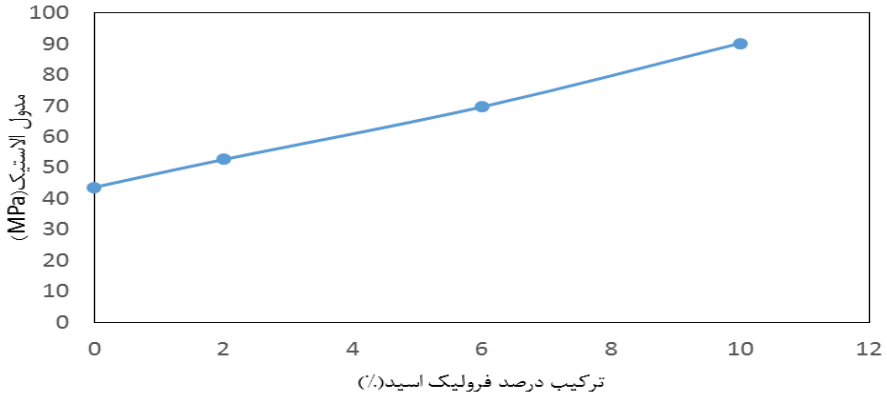
شکل ١-اثر افزودن آنتی‌اکسیدانت بر استحکام مکانیکی فیلم‌های پلیمری

با توجه به شکل ٢ نیز می‌توان دریافت که حضور آنتی‌اکسیدانت تأثیر بسیار زیادی روی کرنش در شکست نمونه‌ها داشته و باعث افت شدید کرنش شده است. همانطور که در قسمت مربوط به استحکام کششی بیان شد این آنتی‌اکسیدانت قطبی است و با توجه به اینکه این آنتی‌اکسیدانت در شرایط فرآیندی تولید نمونه‌ها ذوب نمی‌شوند و به شکل پودر باقی می مانند باعث افت تحرک زنجیرها و افت توان انتقال تنش از ماتریس به EVA می‌شود. این موضوع به شدت افت کرنش را سبب شده است. همچنین ایجاد نقاط تمرکز تنش نیز باعث می‌شود تا نمونه‌های فیلمی آلیاژ پیش از رسیدن به استحکام و کرنش بیشینه شکسته شوند (Gemili, Yemenicioğlu, & Altınkaya, 2010; Sun, Lu, Qiu, & Tang, 2017).



شکل ٢-اثر افزودن آنتی‌اکسیدانت بر کرنش در شکست فیلم‌های پلیمری

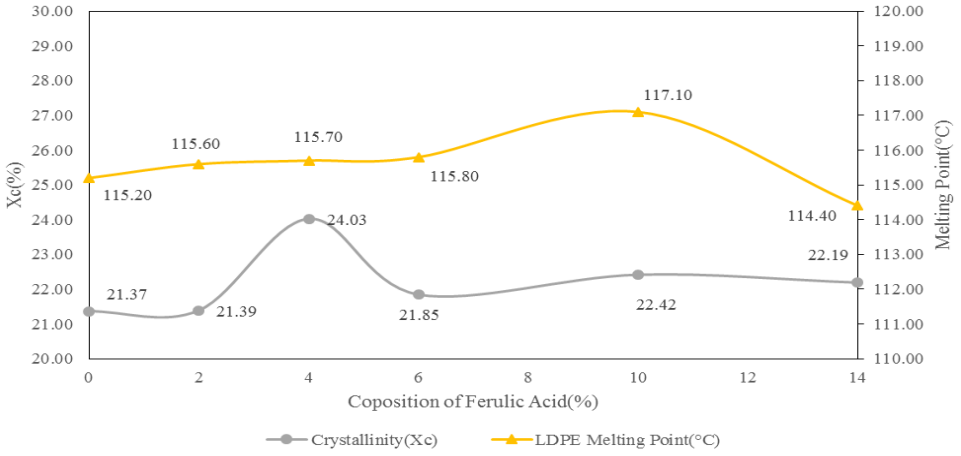
اما در شکل ۳ مشاهده می‌شود برخلاف انتظار که باید مدول الاستیک نیز مانند استحکام کششی کاهش یابد، افزایش یافته است. فرولیک اسید ماده‌ای قطبی است و در صورت افزوده شدن به آلیاژ ۵۰/۵۰ از EVA و LDPE تمایل به حضور در فاز قطبی تر(EVA) دارد. اما از آنجا که قطبیت دو فاز به دلیل درصد کم وینیل استات EVA چندان متفاوت نیست انتظار می‌رود فرولیک اسید در EVA و سطح تماس دو پلیمر قرار گیرد. به همین خاطر باعث بهبود اندک سازگاری و افزایش یکنواختی آلیاژ می‌شود. به ویژه این ترکیب درصد از پلیمر که به صورت هم-پیوسته[۲] است به دلیل سطح تماس بسیار زیاد دو پلیمر در سرتاسر آلیاژ، قرارگیری این ماده‌ی سفت که اندازه‌ی ذرات کوچکی دارد باعث بهبود سازگاری و افزایش مدول می‌شود.



شکل ۳-اثر افزودن آنتی‌اکسیدانت بر مدول فیلم‌های پلیمری

با بررسی رفتار حرارتی و بلورینگی آلیاژ در حضور آنتی اکسیدانت می‌توان به نتایج بهتری دست یافت. برای آلیاژ این دو پلیمر میزان بلورینگی و دمای ذوب مورد بررسی قرار گرفت. چون دو پلیمر پس از سرد شدن دچار جدایی فازی می‌شوند به همین خاطر هر فاز یک دمای ذوب خواهد داشت(Faker, Razavi Aghjeh, Ghaffari, & Seyyedi, 2008). شکل ۴ نشان‌دهنده این موضوع است که میزان بلورینگی آلیاژ در ۲ درصد فرولیک اسید تغییر چندانی نکرده که موید بی تاثیر بودن این ترکیب درصد از آنتی‌اکسیدانت بر خواص مکانیکی نیز است.

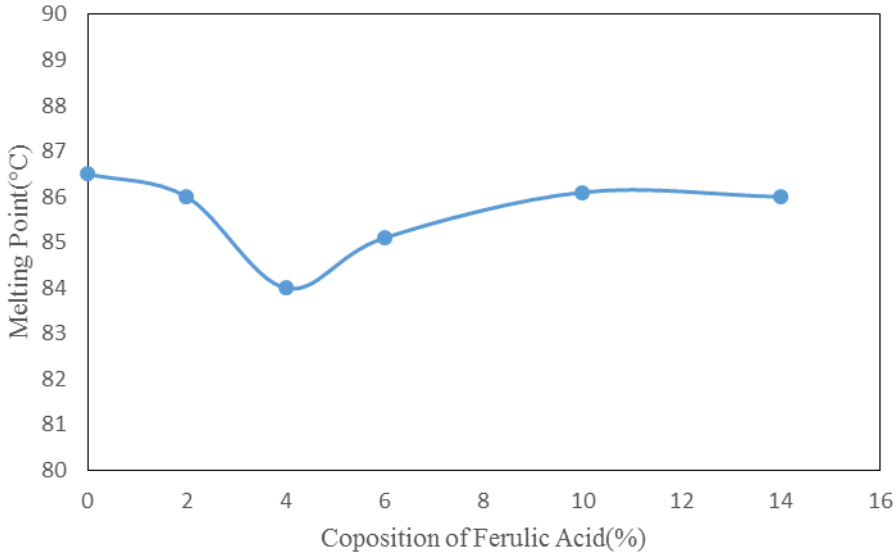
[2] Co-Continues



شکل ۴-درصد بلورینگی آلیاژ و دمای ذوب فاز LDPE

اما با افزایش درصد فرولیک اسید تا ۴ بلورینگی افزایش یافته است اما دمای ذوب فاز LDPE تغییر چندانی نکرده است. این موضوع نشانگر وجود فرولیک اسید در فاز EVA و تنها افزایش درصد بلورینگی در این فاز به واسطه‌ی هسته‌سازی است.

نمودار شکل ۵ نیز که نشانگر افت دمای ذوب فاز EVA در ۴ درصد فرولیک اسید است تایید کننده‌ی هسته‌سازی فرولیک اسید در فاز EVA است. وجود این آنتی‌اکسیدانت باعث کاهش اندازه بلور و افت دمای ذوب EVA شده است. با افزایش درصد فرولیک اسید میزان بلورینگی نیز دوباره کاهش یافته اما از میزان خالص پلیمر بیشتر است. این موضوع به دلیل تجمع این ماده در پلیمر و عدم ایجاد هسته سازی نا مناسب است.



شکل ۵- تاثیر میزان فرولیک اسید بر دمای ذوب فاز EVA آلیاژ

به همین خاطر تنها نمونه حاوی ۲ درصد آنتی‌اکسیدانت چه از لحاظ حرارتی و بلورینگی و چه از لحاظ مکانیکی تغییر چندانی نکرده است.

نتیجه گیری

همانطور که بیان شد حضور آنتی‌اکسیدانت در درصدهای بیشتر از ۴ درصد باعث تغییر خواص مکانیکی و حرارتی شد. آنتی اکسیدانت به دلیل ایجاد نقاط تمرکز تنش باعث افت استحکام کششی و کرنش در شکست بود در حالی که به دلیل قرارگیری در بین سطح دو پلیمر باعث بهبود سازگاری و افزایش مدول شد. همچنین حضور این آنتی‌اکسیدانت باعث هسته سازی و افزایش بلورینگی در نمونه ۴ درصد بود اما تغییر چندانی بر دمای ذوب فاز LDPE نداشت. همچنین کلیه‌ی خواص برای نمونه حاوی ۲ درصد آنتی‌اکسیدانت تقریبا ثابت ماند و برای مقاصد بعدی و ساخت بسته‌بندی حاوی این آنتی‌اکسیدانت این ترکیب درصد بهینه می‌باشد.

مراجع

1. Bastarrachea, L., Dhawan, S., & Sablani, S. S. (2011). Engineering properties of polymeric-based antimicrobial films for food packaging: a review. *Food Engineering Reviews*, *3*(2), 79–93.
2. Dainelli, D., Gontard, N., Spyropoulos, D., Zondervan-van den Beuken, E., & Tobback, P. (2008). Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. *Trends in Food Science & Technology*, *19*, S103–S112.
3. Faker, M., Razavi Aghjeh, M. K., Ghaffari, M., & Seyyedi, S. A. (2008). Rheology, morphology and mechanical properties of polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (PE/EVA) blends. *European Polymer Journal*, *44*(6), 1834–1842. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.04.002
4. Gemili, S., Yemenicioğlu, A., & Altınkaya, S. A. (2010). Development of antioxidant food packaging materials with controlled release properties. *Journal of Food Engineering*, *96*(3), 325–332. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.08.020
5. Gómez-Estaca, J., López-de-Dicastillo, C., Hernández-Muñoz, P., Catalá, R., & Gavara, R. (2014). Advances in antioxidant active food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, *35*(1), 42–51.
6. Han, J. H. (2005). *Innovations in food packaging*. Academic Press.
7. Jamshidian, M., Arab Tehrany, E., Cleymand, F., Leconte, S., Falher, T., & Desobry, S. (2012). Effects of synthetic phenolic antioxidants on physical, structural, mechanical and barrier properties of poly lactic acid film. *Carbohydrate Polymers*. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.09.089
8. López De Dicastillo, C., Nerín, C., Alfaro, P., Catalá, R., Gavara, R., & Hernández-Muñoz, P. (2011). Development of new antioxidant active packaging films based on ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH) and green tea extract. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *59*(14), 7832–7840. https://doi.org/10.1021/jf201246g
9. Sun, L. nan, Lu, L. xin, Qiu, X. lin, & Tang, Y. li. (2017). Development of low-density polyethylene antioxidant active films containing ??-tocopherol loaded with MCM-41(Mobil Composition of Matter No. 41) mesoporous silica. *Food Control*, *71*, 193–199. https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.06.025
10. Taylor, P. (2010). Critical Reviews in Food Science and Nutrition, (June 2013), 37–41. https://doi.org/10.1080/10408690490441578
11. Wessling, C., Nielsen, T., & Leufven, A. (2000). Influence of trace metals, acids and ethanol in food-simulating liquids on the retention of α-tocopherol in low-density polyethylene film. *Food Additives & Contaminants*, *17*(8), 713–719.