

## ارزیابی حضور همزمان رزین‌های اپوکسی و پلی استر حاوی نانو ذرات سیلیکا در ساختار پوشش قوطی‌های مواد غذایی

شهرزاد پاشاپور یگانه<sup>۱</sup>، داود زارعی<sup>۲\*</sup>، مرتضی احسانی<sup>۳</sup>، محمد رضا کلایی<sup>۴</sup>، عبد الرسول ارومیه‌ای<sup>۵</sup>

۱ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، صندوق پستی: ۴۶۶-۱۹۵۸۵ تهران، ایران

۲. دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، صندوق پستی: ۴۶۶-۱۹۵۸۵ تهران، ایران

۳. استاد، دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، صندوق پستی: ۴۶۶-۱۹۵۸۵ تهران، ایران

۴. استاد، گروه فرآیند پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۶۹۵۷، تهران، ایران

۵. دانشیار، مرکز تحقیقات نانو، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب صندوق پستی ۴۳۳۱۱-۱۵۸۴۷ تهران، ایران

۶. دانشیار، گروه فرآیند پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۶۹۵۷، تهران، ایران

رزین اپوکسی به دلیل خواص شیمیایی و مکانیکی مناسب در مقایسه با سایر رزین‌ها یکی از پرکاربردترین مواد برای پوشش داخلی قوطی‌های مواد غذایی بوده است. اخیراً، به دلیل تشدید قوانین زیست محیطی، استفاده از اپوکسی به دلیل مهاجرت مشتقات بیسفنل آ به درون مواد غذایی محدود شده است. راهکارهای متفاوتی برای حل این مشکل و جایگزینی آن پیشنهاد گردیده و لیکن تاکنون پاسخ مناسب، فراگیر و جامعی ارائه نشده است. در مطالعه حاضر، بخشی از رزین اپوکسی پوشش قوطی با مقادیر مختلف رتبه غذایی رزین پلی استر جانشین شد و در ساختار فرمولاسیون، مقادیر مختلف نانو ذرات سیلیس بر اساس مدل طراحی آزمون تاگوچی اضافه شد. پوشش‌های فرموله شده در حضور رزین ملامین فرمالدئید پخت شدند. خواص مکانیکی و شیمیایی پوشش‌های پخته شده بر اساس روش‌های استاندارد بررسی شد. مهم‌ترین آزمون ارزیابی پوشش‌های قوطی یعنی آزمایشات مهاجرت عام و مهاجرت ویژه بر روی این پوششها مطابق با استاندارد بین المللی: EN1186-EU 10: 2011 انجام شد. تحقیقات سمیت نشان داد که غلظت مواد آزاد شده در شبیه سازهای غذا بر اساس استاندارد فوق در محدوده قابل قبولی بوده است. همچنین، نتایج نشان داد که رزین پلی استر می‌تواند یک ساختار مناسب برای افزودن به فرمولاسیون‌های روکش قوطی‌های مواد غذایی و جایگزینی با رزین اپوکسی تا حدود ۴۷ درصد باشد و حضور نانو ذرات سیلیس در حدود ۰.۵ درصد وزنی موجب ایجاد هم‌افزایی در خواص ممانعتی و حفاظتی این پوشش‌ها می‌گردد.

چکیده

تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۱۰/۱۷

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۱۱/۱۲

روش تاگوچی، رزین پلی استر، نانو سیلیس، آزمون مهاجرت، قوطی مواد غذایی

واژگان کلیدی

## Evaluation of simultaneous presence of epoxy and polyester resins containing silica nanoparticles in the structure of foodstuff can coatings

Shahrzad Pashapour Yeganeh<sup>1</sup>, Davood Zaarei<sup>\*2</sup>, Morteza Ehsani<sup>3</sup>, Mohammadreza Kalae<sup>2</sup>, Abdolrasul Oromiehie<sup>4</sup>

1- Ph.D. student, Department of Polymer Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University.

2- associate professor, Department of Polymer Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University.

3- professor, Department of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute

4- associate professor, Department of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute

### Abstract

Epoxy resin has been used as can coating material for decades because of its suitable chemical and mechanical properties compared to the other resins. Recently, usage of this resin has been limited due to the migration of Bisphenol A (BPA) derivatives into the foodstuffs. Different solutions have been proposed to solve this problem, but so far, no suitable, comprehensive and comprehensive answer has been provided. In the current study, coating material containing mixed polyester and epoxy resins with different amounts of nano-silica particles, using Taguchi experimental design method, were prepared. The formulated coating materials were cured in the presence of melamine formaldehyde resin. The mechanical and chemical properties of cured coatings were investigated based on the EN1186-EU 10:2011 standard method.

Migration tests containing global migration and BPA migration were performed, and also toxicity assessment showed that the concentrations of released materials into the food simulants were in the acceptable ranges, based on the above-mentioned standard. Also, the results showed that the polyester resin can be a suitable structure for can coatings and replacing it with epoxy resin, up to about 47%, and the presence of silica nanoparticles (about 0.5 wt%), leads to synergistic effects and increases the barrier and protective properties of the modified coatings.

### Keywords

Taguchi method, hybrid, Nanosilica, Migration Test, bisphenol A.

## ۱- مقدمه

استفاده از پوشش‌های گوناگون برای بسته بندی مواد غذایی به صورت صنعت عظیمی در آمده است. در حال حاضر با توجه به رشد و ایجاد تحول در فرهنگ مصرف، استفاده از مواد بسته بندی شده جایگاه ویژه‌ای پیدا کرده است [۱]. زمانیکه اولین بار قوطی‌های فلزی به جای ظروف شیشه‌ای برای بسته بندی کنسروها مورد استفاده قرار گرفتند، موارد زیادی از مسمومیت ناشی از ترکیبات آهن در مصرف کنندگان کنسروها گزارش شد زیرا ورق آهن در برابر عوامل خورنده مانند اکسیژن، رطوبت، اسیدها، کلوروسدیم، گوگرد موجود در مواد غذایی مقاومت نداشته و ترکیبات حاصل از واکنش این عوامل با آهن مانند سولفات فریک وارد محتوی بسته شده و از آنجا وارد بدن مصرف کننده می‌گردد و عوارض کبدی در پی دارد و به همین جهت کنگره پزشکان آلمان ممنوعیت کاربرد این گونه بسته بندی را پیشنهاد نمود. اما بعدها با پیشرفت تکنیک بسته‌های فلزی با یک لایه قلع پوشش داده شد و کاربرد آنها در صنایع کنسروسازی روز به روز افزایش یافت. با استفاده از پوشش قلع مشکل مهاجرت ترکیبات آهن در محتوی بسته‌ها به کنسروها حل شد اما مشکل جدیدی بوجود آمد و آن مهاجرت یون‌های قلع به محتوی کنسروها بود، برای حل این مشکل استفاده از یک پوشش پلیمری در قوطی‌های کنسرو پیشنهاد گردید. این لاک‌ها از ایجاد فعل و انفعالات شیمیایی میان فلز و ماده غذایی جلوگیری می‌کند [۲-۵]. به صورت کلی پوشش قوطی‌های مواد غذایی می‌بایستی دارای مقاومت به دمای استریلیزاسیون، مقاومت به اسیدها، قلیاها و مواد خورنده محتوی بسته (کنسرو)، مقاومت مکانیکی کافی، بدون بو، عاری از ترکیبات سمی و مضر باشند. عموماً این پوششها از جنس رزین‌هایی مانند الئورزین، اپوکسی فنولیک، آکریلیک، پلی استر و ... هستند [۳، ۶ و ۷].

رزین اپوکسی به دلیل وجود بیسفنل<sup>۱</sup> در ساختار و اثراتی که این ترکیب به روی سلامتی انسانها می‌گذارد، اخیراً توجهات زیادی را معطوف خود کرده است [۷-۱۰]. مهاجرت اجزای این مواد به درون ماده غذایی ممکن است بر خواص ارگانولپتیک<sup>۲</sup> غذا تأثیر بگذارد و اگر میزان مهاجرت به اندازه کافی کنترل نشود و مقادیر بالاتر از میزان سمیت مجاز باشد، اثرات مخربی بر سلامتی خواهد داشت [۱۱]. در بسته بندی پلیمری، مهاجرت با پیچیدگی بالایی مشخص می‌شود، که به شدت تحت تأثیر تعاملات بین مواد غذایی و مواد بسته بندی قرار می‌گیرد [۱۲]. قوانین و الزامات جدید اتحادیه اروپا که از ۶ دسامبر ۲۰۱۸ لازم الاجرا شده اند بیان می‌کند که میزان محدودیت مهاجرت ویژه<sup>۳</sup> که قبلاً تا ۶۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم مجاز بود به ۵۰ میکروگرم بر کیلوگرم کاهش یافته است و این محدودیت بایستی بر لاک‌ها و پوشش‌های در تماس با مواد غذایی اعمال شود. به منظور اطمینان از

رعایت این محدوده‌ها آزمایش‌های مهاجرت با شبیه سازهای مواد غذایی انجام می‌شود [۱۳].

به عنوان مشوقی بر فعالیتهای زیست محیطی، اداره غذا و داروی آمریکا<sup>۴</sup> عنوان نموده که از هرگونه بازنگری در فرمولاسیون پوشش قوطی‌ها برای جایگزینی با کاهش سطح بیسفنل<sup>۱</sup> حمایت می‌کند [۱۴-۱۶]. در طی چند سال گذشته، فرمولاسیون پوشش‌های جدید در بازار به منظور جایگزینی پوشش‌های موجود حاوی بیسفنل<sup>۱</sup> معرفی شده است [۱۳ و ۱۷]. رزین‌های پلی استر به عنوان یک جایگزین برای رزین‌های اپوکسی به عنوان پوشش‌هایی برای قوطی‌های فلزی مواد غذایی معرفی شده اند ولیکن شناسایی و ارزیابی پتانسیل مهاجرت، از این رزین‌ها به درون مواد غذایی به علت تنوع مواد مورد استفاده در ساخت پوشش‌ها، یک چالش تحلیلی قابل توجه است [۱۸]. در هر حال، پوشش داخلی قوطی مواد غذایی بر پایه پلی استر فقط برای تعداد محدودی از قوطی‌های مواد غذایی مورد استفاده قرار گرفته اند که دلیل آن ضعف در مقابل خوردگی ناشی از مجاورت با مواد غذایی اسیدی بوده است. پوشش‌های پلی استر می‌توانند از طریق واکنش‌های شبکه‌ای شدن که در هنگام پخت انجام می‌شود منجر به افزایش دانسیته شبکه‌ای شدن گردند و در نهایت مقاومت شیمیایی سیستم پوشش افزایش یابد [۱۹-۲۰]. همچنین، فرآیند پذیری و انعطاف فیلم آنها مناسب بوده و مزه یا بوی غذاها و نوشیدنی‌ها را تغییر نمی‌دهد [۱۸]. اگرچه پوشش‌های قوطی پلی استر نسبت به پوشش‌های اپوکسی در برابر خوردگی مقاومت کمتری دارند، اما به طور قابل توجهی جایگزین‌های نسبتاً مطمئن تری هستند. مواد اولیه مورد استفاده در پوشش قوطی باید به نحوی انتخاب شوند که مجوز استفاده در صنایع غذایی را داشته باشند [۲۳-۲۴ و ۱۸]. در این راستا، لازم است با استفاده از روش‌های تحلیلی مختلف، مانند کروماتوگرافی گازی<sup>۵</sup> یا مایع با کارایی بالا<sup>۶</sup>، طیف جذبی عبوری<sup>۷</sup>، مهاجرت ترکیبات از قوطی به درون مواد غذایی تجزیه و تحلیل گردند [۱۳ و ۲۵].

فناوری نانو در دهه‌های اخیر به دلیل پتانسیل افزودنی‌های نانو برای بهبود برخی از خواص یا ارتقاء پوشش‌ها، جای خود را در محصولات در تماس با مواد غذایی پیدا کرده است [۲۶]. از آنجا که نانوذرات  $\text{SiO}_2$  تمایل به پر کردن حفرات ایجاد شده درون پوشش‌ها را دارند، از آنها به عنوان پل‌هایی در ماتریس استفاده می‌شود. در نتیجه، حضور نانوذرات سیلیس باعث اصلاح خواص ضد خوردگی و مکانیکی پوشش به طور همزمان می‌گردد. علاوه بر کاهش فضاهای آزاد با حضور نانوذرات، آنها می‌توانند نقش مهمی در فعال کردن مناطقی را داشته باشند که تراکم پیوند متقاطع پوشش‌ها را افزایش می‌دهند [۲۷-۳۱]. در این تحقیق با هدف جایگزینی مقادیر قابل توجهی از رزین اپوکسی

4 US FDA

5 Gas chromatography

6 High-performance liquid chromatography

7 UV-VIS

1 BPA

2 Organoleptic

3 SML (Specific Migration Limit)

عامل پخت رزین پلی استر کشور آلمان استفاده شد. برای دستیابی به ویسکوزیته مناسب از حلال‌های مناسب متوکسی پروپیل استات شرکت METRON کشور یونان استفاده شد. ( تمامی مواد اولیه تأییدیه رتبه غذایی در برگه اطلاعات فنی را دارا بودند). همچنین از مواد تشکیل دهنده مندرج در جدول ۱ به عنوان شبیه ساز غذایی مواد غذایی<sup>۱</sup> استفاده شد [۳۲].

## ۲-۲- تهیه محلول‌های معادل سازی شده

محلول‌های ۱ تا ۵ به عنوان محلول‌های مرجع در آزمون‌های شبیه سازی عملکرد پوشش در شرایط استریلیزاسیون و یا پاستوریزاسیون و فرآیندهای حرارتی دیگر مطابق استاندارد ملی ایران ۲۵۰۹ ساخته و بکار گرفته شدند [۳۲].

محلول (۱) اسید استیک گلاسیال و نمک طعام

محلول (۲) اسید لاکتیک و نمک طعام

محلول (۳) اسید سیتریک و نمک طعام

محلول (۴) کلرور سیستین و محلول بافر فسفات

محلول (۵) اسید سیتریک و شکر (این محلول جهت فرآیند پاستوریزاسیون کاربرد دارد).

## ۲-۳- روش‌ها

در این تحقیق نمونه‌سازی لاک سفید مورد مصرف در قوطی مواد غذایی انجام و آزمایش‌های مکانیکی و شیمیایی انجام شد و در انتها بهترین نمونه، بعد از بهینه‌سازی فرموله شد و پس از اخذ نتیجه قابل قبول آزمون اتوکلاو، تمامی آزمون‌های تکمیلی مطابق استانداردهای ملی ایران و سازمان غذا و دارو و استانداردهای بین المللی بر روی محصول انجام شد.

با پلی استر و استفاده از روش‌های طراحی آزمایش و بهینه سازی، یک فرمول جدید از پوشش قوطی مواد غذایی دارای مقدار کمتر رزین اپوکسی معرفی گردید تا کاهش مهاجرت بیسفنل آبه درون مواد غذایی مورد بررسی قرار گیرد. برای بررسی و مقایسه این هدف، از پوشش اپوکسی خالص متداول در صنعت لاک قوطی، پوشش هیبریدی پلی استر/ اپوکسی و پوشش پلی استر/ اپوکسی حاوی نانو ذرات سیلیس به عنوان لاک داخل قوطی استفاده شد. نمونه‌ها از نظر مکانیکی، شیمیایی و مورفولوژیکی مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین برخی آزمایشات از جمله سمیت، مهاجرت عام و مهاجرت ویژه بیسفنل آ، انجام شد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

رزین پلی استر با نام تجاری DUROFTAL PE 6160/50MPAC از شرکت ALLNEX آلمان خریداری شد. نانو سیلیکای هیدروفوب با عنوان تجاری AEROSIL R972 محصول شرکت EVONIK، که دارای خواص بهبود دهنده خواص انبارداری، مقاومت در برابر آب، کنترل رئولوژی در سیستم‌های مایع و ضد خوردگی فوق العاده استفاده شد. رزین ملامین فرمالدهید با نام تجاری MAPRENAL MF 904/97 محصول شرکت CYTEC آلمان به عنوان عامل پخت استفاده شد، جهت بهبود خواص مکانیکی رزین پلی استر از رزین اپوکسی با عنوان تجاری KUKDO YD 019 کشور کره جنوبی و جهت بهبود خواص پوشش از افزودنی‌های با نام تجاری Disperbyk 161 و BYK CATALYST 450 و BYK 310 استفاده شد. همچنین برای ایجاد فام در پوشش مذکور از پیگمنت تیتانیوم دی اکساید شرکت KRONOS و از ایزوسیانات آلیفاتیک بلاک شده VP LS2078/2 دزمودور شرکت Covestro به عنوان

1 Simulant

جدول ۱: مشخصات مواد اولیه شبیه ساز غذایی [۳۲]

تولید کننده	(%) خلوص	نام شیمیایی
شرکت مرک (آلمان)	۱۰۰	اسید استیک گلاسیال
شرکت مرک (آلمان)	۹۰	اسید لاکتیک
شرکت مرک (آلمان)	۹۹٫۵	اسید سیتریک یک آبه
شرکت سیگما آدریج (آلمان)	۹۸	کلرور سیستین یک آبه
شرکت سیگما آدریج (آلمان)	۱۰۰	فسفات بافر ۷ pH
شرکت فارابی نیشکر (ایران)	۱۰۰	شکر
شرکت سپید دُر (ایران)	۹۹٫۲	نمک
شرکت تماد کالا (ایران)	--	آب مقطر

### ۲-۳-۱ شناسایی سطوح و متغیرها در تحلیل تاگوچی

برنامه Qualitek-4 که براساس روش تاگوچی طراحی شده است و معروفترین نرم افزار در زمینه انتخاب نمونهها است [۳۳-۳۴]. پس از مشخص نمودن متغیرها و سطوح پروژه، بر اساس جدول آرایه‌های اورتوگونال  $L_9$  (جدول ۲) طراحی آزمایشات تاگوچی نمونه‌های پوشش در آزمایشگاه ساخته شدند. بر اساس روش استاندارد آماری<sup>۲</sup> که تحلیل واریانس نامیده در محاسبات درجه اطمینان صورت پذیرفت و تغییرات فاکتورهای قابل کنترل و غیر قابل کنترل مورد تحلیل قرار گرفت.

### ۲-۳-۲ تهیه نمونه‌های پوشش پلی استر/ اپوکسی

فرمولاسیون نمونه‌ها با رویکرد روش تاگوچی انتخاب و بهترین نمونه با در نظر گرفتن بالاترین مقاومت‌های شیمیایی و مکانیکی انتخاب شد. برای ساخت فرمولاسیون، ابتدا رزین پلی‌استر، حلال و نانو سیلیکا و پیگمنت تیتانیوم دی اکساید درون ظرف ریخته به مدت زمان ۶۰ دقیقه با همزن ۳۰۰۰ دور بر دقیقه مخلوط شدند و سپس با گوی‌هایی از جنس زیرکونیا به قطر ۱ میلی متر به مدت ۹۰ دقیقه عملیات آسیاب انجام شد. بعد از دیسپرسیون کامل ذرات جامد، در مرحله تکمیلی رزین اپوکسی، ملامین و افزودنی Disperbyk 161 اضافه شد و اختلاط به مدت زمان ۴۵ دقیقه با همزن ۱۵۰۰ دور بر دقیقه ادامه یافت. ورق‌های قلع اندود مطابق استاندارد ASTM A623M [۳۵] در ابعاد ۰,۲\*۵۵\*۷۵ میلی‌متر با حلال متیل اتیل کتون<sup>۳</sup> چربیگیری و تمیز شدند و فیلم تر با ضخامت ۳۰-۲۵ میکرون بصورت تک لایه اعمال شد. بعد از مدت زمان ۵ تا ۷ دقیقه و گذشت زمان انتظار<sup>۴</sup>، نمونه‌ها را درون آون با دمای  $190 \pm 1$  درجه سانتی‌گراد به مدت زمان  $17 \pm 1$  دقیقه جهت

انجام پخت قرار داده شدند. پس از تهیه نمونه‌ها برای شناسایی خواص شیمیایی، مکانیکی و فیزیکی، آزمون‌های متفاوت صورت پذیرفت. لازم به ذکر است که تعداد تکرار پذیری آزمون‌ها سه نمونه بود و میانگین اعداد در نتایج ارائه گردیده است.

### ۲-۳-۳ مورفولوژی

#### آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی

جهت بررسی و چگونگی پخش نانو ذرات سیلیس در بستر رزین پلی استر/ اپوکسی از میکروسکوپ روبشی الکترونی<sup>۵</sup> استفاده و همچنین برای تشخیص عناصر از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۶</sup> بهره گرفته شده‌است. آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مشاهده چگونگی پخش نانو ذرات سیلیکا در محمل رزین به کار گرفته شد. برحسب نوع آزمون تصویرگیری از نمونه‌ها توسط آشکار سازها و در بزرگنمایی‌های مختلف توسط میکروسکوپ FEI ESEM QUANTA 200 ساخت کشور آمریکا و آنالیز عنصری EDAX EDS Silicon Drift مختلف توسط آشکار ساز ساخت کشور آمریکا انجام شد. نحوه آماده سازی و ارزیابی ساخت کشور آمریکا انجام شد. نحوه آماده سازی و ارزیابی این نمونه‌ها بدین صورت بود که مطابق جدول ۴، نمونه نهایی  $S_{7*}$  به روی زیرآیند تفلونی خام با ضخامت حدود  $(3 \pm 4)$  میکرون بصورت فیلم پلیمری اعمال و با ضخامت حدودا ۱ میلی‌متر در ابعاد  $2*2$  سانتی‌متر پخت شد به علت ضخامت بالا، فیلم به راحتی از زیرآیند جدا شد و برای تصویر برداری ارسال گردید.

### ۲-۳-۴ آزمون‌های فیزیکی مکانیکی

#### ۲-۳-۴-۱ آزمون چسبندگی

آزمون چسبندگی با استفاده از دستگاه کراس‌کات<sup>۷</sup> شرکت BYK Gardner ساخت کشور آلمان جهت اندازه‌گیری میزان چسبندگی لاک با زیرآیند مطابق استاندارد ملی ۲۵۰۹ انجام شد.

- 1 orthogonal array
- 2 ANOVA
- 3 MEK
- 4 flash off

جدول ۲: سطوح و متغیرهای انتخاب شده در طراحی آزمایش

نمونه‌ها	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>	S <sub>6</sub>	S <sub>7</sub>	S <sub>8</sub>	S <sub>9</sub>
درصد وزنی مواد متغیر									
رزین اپوکسی	۱۰	۱۰	۱۰	۱۵	۱۵	۱۵	۲۰	۲۰	۲۰
نانو ذرات سیلیس	۰,۵	۱	۲	۰,۵	۱	۲	۰,۵	۱	۲
ملامین	۱۵	۲۰	۲۵	۲۰	۲۵	۱۵	۲۵	۱۵	۲۰
کاتالیست	۱	۱,۵	۲	۲	۱	۱,۵	۱,۵	۲	۱

- 5 SEM
- 6 SEM-EDX
- 7 Cross cut

آنقدر استن اضافه می‌کنیم تا کاملاً خیس شود سپس وزنه روی پنبه فشرده را که بر روی آزمون مماس شده است توسط دستگاه حداقل ۱۰ دور رفت و برگشت (۲۰ بار) جلو و عقب کشیده می‌شود تا جاییکه با وزنه پانصد گرمی سطح فلز مشاهده نگردد. آزمون را به محلول سولفات مس اسیدی آغشته نموده و پس از حداکثر ده دقیقه سطح آزمون را شسته و با چشم غیر مسلح بررسی می‌شوند. هیچگونه از بین رفتگی فیلم خشک (تشکیل رسوب مس) بر روی زیرآیند نیابستی مشاهده شود [۳۲].

#### ۲-۳-۴-۶ بررسی مقاومت در برابر عملیات ساخت بدنه و سر و کف

این آزمون به منظور بررسی پایداری فیلم خشک روی ورق فلزی و یا بسته بندی فلزی در برابر عملیات ساخت بدنه و سر و کف که شامل لبه خمیده بدنه، قسمت رول شده، دوخت درز بدنه، سر و کف و مانند آنها می‌باشد، انجام می‌گردد. آزمون را از نقاط مختلف بسته بندی فلزی مثل نقاط صاف، لبه خمیده بدنه، دوخت درز بدنه، قسمت‌های رول شده، سر و کف و مانند آنها جدا نموده و پس از خروج از زیر دستگاه، نوار چسب را روی سطح کنگره‌ای چسبانده و با زاویه ۶۰ درجه با یک حرکت ناگهانی و سریع در جهت چسباندن چسب به طرف خود می‌کشیم. مطابق استاندارد ملی ۲۵۰۹ با محلول سولفات مس اسیدی تمیز نموده و پس از حداکثر ده دقیقه آزمون را با آب شسته می‌شود و با بزرگ نمایی ۶ الی ۱۰ برابر، وجود هر گونه ترک یا شکستگی احتمالی بررسی می‌گردد [۳۲].

#### ۲-۳-۵ آزمون‌های شیمیایی

#### ۲-۳-۵-۱ آزمون بررسی مقاومت شیمیایی پوشش آلی بر روی ورق فلزی

این آزمون به منظور بررسی مقاومت شیمیایی پوشش آلی بسته بندی فلزی در برابر شرایط پاستوریزاسیون و استریلیزاسیون در دستگاه اتوکلاو در دما، فشار، زمان و محلول‌های شبیه ساز مواد غذایی استاندارد می‌باشد. عملیات شیمیایی و حرارتی که طبعاً پوشش از آنها متاثر می‌گردد پاستوریزاسیون و استریلیزاسیون می‌باشد. این آزمون‌ها مطابق استاندارد ملی ۲۵۰۹ انجام شدند [۳۲].

در پاستوریزاسیون، به محض جوش آمدن محلول‌های آزمون، ورق پوشش شده به مدت ۳۰ دقیقه در همان وضعیت جوشان نگه داشته و سپس آزمون‌ها را خارج نموده و با آب معمولی شسته و خشک می‌شوند.

در استریلیزاسیون، برای پوشش‌های داخلی آن را در محلول‌های معادل سازی شده قرار داده و پس از بستن درب، عملیات استریل

#### ۲-۳-۴-۲ آزمون ضربه ۱

این آزمون به منظور بررسی پایداری فیلم خشک بر روی زیرآیند در برابر نیروی ضربه ناگهانی انجام می‌گردد. آزمون ضربه با استفاده از دستگاه ضربه کمپانی Sheen ساخت کشور انگلستان جهت بررسی تاثیر میزان ضربه مستقیم و غیر مستقیم به روی نمونه‌ها مطابق استاندارد ملی ۲۵۰۹ انجام شد [۳۲].

#### ۲-۳-۴-۳ آزمون تعیین مقاومت در برابر خراش (سختی پوشش)

این آزمون به منظور تعیین میزان مقاومت فیلم خشک در برابر خراش بر روی ورق فلزی انجام گرفت و از تجهیز به نام قلم سختی سنج با سوزن به قطر ۱ میلی‌متر استفاده شد. این دستگاه متشکل از از فنر و نوک گوی مانند با قطر ۱ میلی‌متر می‌باشد. آزمون بر روی یک سطح صاف و سخت قرار داده و قلم سختی سنج را با یک فنر با کمترین نیروی سطح گذاشته و فشرده شدند. سپس به طور عمودی قلم را به طول ۲۰ تا ۳۰ میلی‌متر کشیده شده و این عمل را ۳ تا ۴ بار در نقاط مختلف تکرار نموده و هر بار نیروی فنر افزایش یافت تا جاییکه اثر خراش بر روی فیلم خشک منجر به آشکار شدن سطح زیرآیند گردد. حداقل محدوده مورد توافق در فیلم‌های گرماسخت نباید کمتر از ۶۰۰ گرم نیرو باشد و به روی نمونه‌ها مطابق استاندارد ملی ۲۵۰۹ انجام شد [۳۲].

#### ۲-۳-۴-۴ آزمون کنگره‌ای نمودن فیلم خشک

این آزمون برای بررسی میزان انعطاف پذیری و پایداری پوشش‌های داخل و خارج بسته بندی‌های فلزی در عملیات ایجاد کنگره‌های روی بدنه انجام می‌شود. دستگاه کنگره‌زنی قادر است کنگره‌های موازی بر روی ورق پوشش داده شده ایجاد نماید. مطابق استاندارد ملی ۲۵۰۹ با محلول سولفات مس اسیدی پوشش در معرض این آزمون قرار داده شده تمیز شده و با بزرگ نما ۶ الی ۱۰ برابر، وجود هر گونه ترک یا شکستگی احتمالی بررسی می‌گردد [۳۲].

#### ۲-۳-۴-۵ آزمون مقاومت فیلم خشک در برابر حلال استن

این آزمون به منظور تعیین مقاومت فیلم خشک در برابر استن انجام می‌شود. دستگاه آزمون استن از یک وزنه ثابت تشکیل شده است که توسط دسته عمودی به جلو و عقب کشیده می‌شود و زیر آن پنبه فشرده طوری تعبیه شده است که براحتی به روی آزمون (فیلم خشک پوشش بر روی ورق فلزی) حرکت می‌کند. همچنین دستگاه دارای شماره انداز جهت ثبت تعداد دفعات رفت و برگشت می‌باشد. آزمون را در جای مخصوص قرار داده روی پنبه فشرده

۲۵-۳۰ میکرون ( مشابه ضخامت در خط تولید قوطی مواد غذایی) پوشانده شدند و بعد از طی زمان پخت آزمون مهاجرت عام در محیطهای اسیدی (۳% اسید استیک) و قلیایی (۲۰% اتانول) مورد ارزیابی قرار گرفتند.

**۲-۳-۵-۵-۵ آزمون تعیین مهاجرت ویژه بیسفنل آ**  
دستگاه اسپکتروسکوپی طیف جذبی عبوری LAMBDA 365 ساخت شرکت PerkinElmer برای این آزمون به کار گرفته شد. این دستگاه قادر به اندازه گیری میزان عبور و جذب نمونه‌های مایع و فیلم در ناحیه ۱۹۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر بوده است. نمونه‌های انتخابی پوشش پخت شده بر روی ورق قلع اندود درون شیشه‌ای قرار داده شدند و محلول‌های استاندارد داخل آن ریخته و درب ظروف محکم بسته و داخل دستگاه اتوکلاو که به دما ۱۲۱ درجه سلسیوس و فشار ۱/۲ بار به مدت ۶۰ دقیقه قرار داده شدند. در انتها ظروف از دستگاه اتوکلاو خارج و پس از سرد شدن، محلول‌های درون ظروف برای تعیین میزان خروج بیسفنل آ مورد آزمون قرار گرفتند.

### ۳-نتایج و بحث

**۱-۳-۳-۱ تعیین فرمولاسیون بهینه بر اساس خواص نمونه‌های اعمال شده بر ورق قلع اندود**  
بر اساس جدول ۲ و روش تاگوچی، تعداد ۹ نمونه انتخاب شد و آزمون‌های اولیه فیزیکی، مکانیکی و اتوکلاو (مقاومت شیمیایی) بر روی آنها انجام گردید. بر اساس نتایج جدول ۳، مبنای انتخاب نمونه بهینه، استاندارد ملی ایران به شماره ۲۵۰۹ بوده و تایید خواص به صورت رد (x) و یا قبول (v) مد نظر قرار گرفته است [۳۲].

با بررسی داده‌های جدول ۳ مشاهده می‌شود که نمونه S<sub>7</sub> از لحاظ آزمون‌های مقاومت مکانیکی/فیزیکی و شیمیایی در مقایسه با سایر نمونه‌ها S<sub>1</sub> تا S<sub>9</sub> و نمونه شاهد S<sub>7 without Nano SiO2</sub> (فرمولاسیون نمونه فاقد نانو ذرات سیلیس) بهترین نمونه می‌باشد و تشابه نسبی بیشتری با نمونه اپوکسی خالص مورد مصرف در صنعت دارد که می‌تواند بعلت حضور نانو ذرات و پخت کامل لاک باشد.

به دلیل وجود نقص مقاومت شیمیایی (در برابر محلول شماره ۳)، بر روی پوشش S<sub>7</sub> مجدداً فرمولاسیون اصلاحی انجام شد و نهایتاً بر اساس جدول ۴، فرمولاسیون نمونه بهینه نهایی (بر مبنای کاهش مقدار ملامین، افزایش رزین پلی استر و افزایش مقدار کمی رزین اپوکسی)، با شماره S<sub>7\*</sub> به دست آمد. علاوه بر آن، در جدول ۴ ترکیب اجزای فرمولاسیون بهینه نهایی فاقد وجود ذرات نانو (با نام

صورت می‌پذیرد. ورق‌های پوشش‌دار در محلول‌های معادل سازی شده اسیدی به مدت ۶۰ دقیقه و برای محلول‌های پروتئینی یا سیستین به مدت ۹۰ دقیقه در اتوکلاو قرار گرفتند.

### ۲-۳-۵-۲ بررسی پایداری پوشش‌های داخلی بسته بندی فلزی پر شده در برابر مواد غذایی و آشامیدنی<sup>۱</sup>

این آزمون بر اساس استاندارد ملی ۲۵۰۹ به منظور بررسی اثر متقابل ماده غذایی یا آشامیدنی بر روی فیلم خشک انجام گرفت [۳۲]. بررسی‌های علمی و تجربی نشان داده اند که هیچ روش قطعی و مطمئنی برای معادل سازی سیکل‌های تغییرات "دما- زمان" در فرآیند تسریعی مقاومت پوشش‌های داخلی بسته بندی فلزی در برابر مواد غذایی پر شده وجود ندارد. آنچه که تا اکنون قطعیت پیدا کرده است شرایط واقعی ماندگاری غذای کنسرو شده به صورت بسته پر شده می‌باشد، چون تنها در این شرایط است که فاکتورهای ناشناخته (مثل وجود نیتراها در رب گوجه فرنگی و صیفی جات و وجود یون‌های کلر آزاد در آب داخل قوطی و یا وجود اکسیژن تهویه نشده در هنگام بسته بندی و...) تاثیر واقعی خود را در آزمون پایداری نشان خواهد داد. لذا آنچه در این بند مورد بررسی و آزمون قرار گرفت، برای اطمینان از مقاومت پوشش‌ها در برابر مواد غذایی کنسرو شده بود.

### ۲-۳-۵-۳ آزمون سمیت با استفاده از اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی<sup>۲</sup> (Si,Pb,Cr,Cd,As,Co)

این آزمون بعلت ارزیابی حضور ناخالصی‌های احتمالی موجود در رزین‌ها در هنگام فرآیند و همچنین احتمال خروج از زیرآیند قلع انجام می‌شود. اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی به دلیل تکرارپذیری بالا و نیز امکان اندازه‌گیری همزمان چند عنصر با هم مدنظر قرار داده شد. انجام این آزمون با دستگاه ۵۳۰۰ DV ساخت کمپانی Perkin-Elmer بر اساس استاندارد ASTM D5863 [۳۶] صورت پذیرفت.

### ۲-۳-۵-۴ آزمون تعیین قابلیت تماس با مواد غذایی، مهاجرت عام<sup>۳</sup>

آزمون مهاجرت مطابق با استاندارد بین المللی EN1186-EU (Commission Regulation 2011: 10) انجام شد. میزان مهاجرت کل در پوشش و یا کالای نهایی نباید بیشتر از ۱۰ میلی‌گرم بر دسی متر مربع و یا ۶۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم (60ppm) غذا یا مشابه غذایی باشد [۳۷]. آزمون‌های قلع‌اندود به اندازه ۰.۲\*۳۰\*۳۰ سانتی‌متر با پوشش فیلم‌های تر به ضخامت

- 1 Pack test
- 2 ICP-OES
- 3 Global Migration

4 Specific Migration

جدول ۳: نتایج نمونه‌های لاک سفید پلی استر/ اپوکسی حاوی نانوسیلیس

آزمونه	چسبندگی	ضربه	گوه ای شدن	جامی شدن			خرایش	کنگره ای شدن	مقاومت در برابر استن	مقاومت در برابر عملیات بدنه، سر و کف	مقاومت در برابر پهنم چسبیدن ورق ها	تعیین نقاط بدون پوشش	بررسی مقاومت شیمیایی				
				۴ میلی متر	۵ میلی متر	۷ میلی متر							محل شماره ۱	محل شماره ۲	محل شماره ۳	محل شماره ۴	محل شماره ۵
S <sub>1</sub>	GT0	✓	✓	✓	✓	×	۵۰۰	۰/۱ میلی متر	۴۰ بار	×	×	×	✓	✓	×	×	✓
S <sub>2</sub>	GT0	×	✓	✓	×	×	۵۵۰	۰/۱ میلی متر	۹۰ بار	×	✓	×	✓	✓	×	×	✓
S <sub>3</sub>	GT0	×	✓	✓	✓	×	۶۵۰	×	۹۰ بار	متوسط	✓	✓	✓	✓	×	×	✓
S <sub>4</sub>	GT0	×	✓	✓	×	×	۶۰۰	۰/۱ میلی متر	۹۰ بار	×	✓	✓	✓	✓	×	×	✓
S <sub>5</sub>	GT0	×	✓	✓	✓	×	۶۵۰	×	۱۰۰ بار	متوسط	✓	✓	✓	✓	×	×	✓
S <sub>6</sub>	GT0	×	✓	✓	✓	×	۶۵۰	۰/۱ میلی متر	۱۰۰ بار	متوسط	×	✓	✓	✓	×	×	✓
S <sub>7</sub>	GT0	✓	✓	✓	✓	✓	۷۵۰	۰/۱ میلی متر	۱۲۰ بار	✓	✓	✓	✓	✓	×	✓	✓
S <sub>8</sub>	GT0	×	✓	✓	×	×	۶۵۰	×	۱۰۰ بار	×	×	✓	✓	✓	×	✓	✓
S <sub>9</sub>	GT0	✓	✓	✓	✓	متوسط	۶۵۰	۰/۱ میلی متر	۱۰۰ بار	متوسط	✓	✓	✓	✓	×	×	✓
شاهد S <sub>7</sub> without Nano SiO <sub>2</sub>	GT0	✓	✓	✓	×	×	۴۵۰	۰/۱ میلی متر	۱۰۰ بار	متوسط	×	✓	✓	✓	×	×	✓
S <sub>neat Epoxy</sub>	GT0	✓	✓	✓	✓	✓	۷۵۰	۰/۱ میلی متر	۱۲۰ بار	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

رزین پلی استر و ذرات نانو با فرمولاسیون رزین اپوکسی (کاربردی در صنعت قوطی سازی) می باشد.

### ۳-۲- مورفولوژی

### میکروسکوپ روبشی الکترونی

شکل ۱ تصویر نانو کامپوزیت پلی استر- اپوکسی حاوی نانو ذرات

(S<sub>7</sub>\* without Nano SiO<sub>2</sub>)، و هم چنین پوشش خالص رزین اپوکسی(با نام S<sub>neat Epoxy</sub>) جهت مقایسه ارایه شده است.

جهت ارزیابی اثر حضور ذرات نانو سیلیکا، خواص نهایی این فرمولاسیون‌های بهینه در قیاس با رزین اپوکسی در جدول ۵ ارایه شده است که موید تشابه خواص رفتاری فرمولاسیون بهینه حاوی

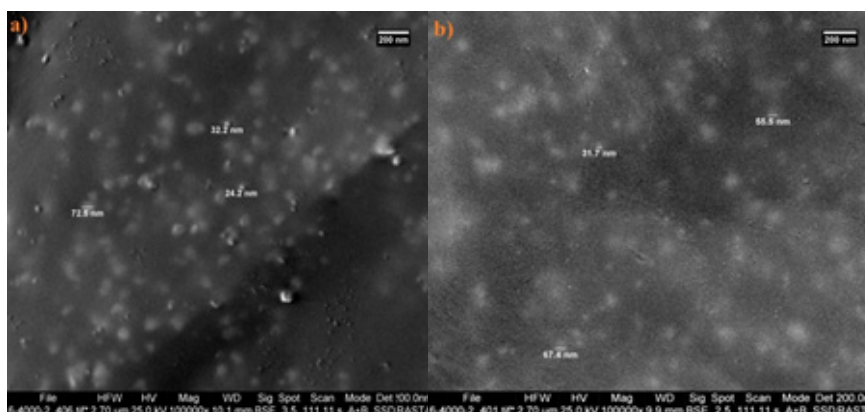


جدول ۴: فرمولاسیون نهایی نمونه های اپوکسی خالص و هیبریدی

نام مواد اولیه		نمونه ها			
		S <sub>neat Epoxy</sub>	S <sub>7</sub>	S <sub>7*</sub> without Nano SiO <sub>2</sub>	S <sub>7*</sub>
۱	رزین پلی استر ۵۰%	۰	۲۵	۴۵	۴۵
۲	رزین اپوکسی ۵۰%	۷۰	۲۰	۲۵	۲۵
۳	رزین ملامین ۹۶%	۰	۲۵	۱۰	۱۰
۴	نانو سیلیس هیدروفوب (R 972)	۰	۰.۵	۰	۰.۵
۵	تیتانیوم دی اکساید	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
۶	کاتالیست (BYK450)	۱.۵	۱.۵	۱.۵	۱.۵
۷	افزودنی (BYK310)	۰.۵	۰.۵	۰.۵	۰.۵
۸	حلال متوکسی پروپیل استات	۷	۱۶.۵	۷	۶.۵
۹	Disperbyk 161	۱	۱	۱	۱
۱۰	Desmodur® VP LS 2078/2 (62%)	۱۰	۰	۰	۰
مقدار کل (گرم)		۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰

جدول ۵: مقایسه نتایج نهایی نمونه های نهایی

آزمونه	چسبندگی	ضربه	گوه ای شدن	جامی شدن			خرایش	کنگره ای شدن	مقاومت در برابر استن	مقاومت در برابر عملیات بدنه، سر و کف	مقاومت در برابر بهم چسبیدن ورق ها	تعیین نقاط بدون پوشش	بررسی مقاومت شیمیایی					
				۴ میلی متر	۵ میلی متر	۷ میلی متر							محل شماره ۱	محل شماره ۲	محل شماره ۳	محل شماره ۴	محل شماره ۵	
S <sub>7*</sub>	GT0	✓	✓	✓	✓	✓	۷۵۰	۰/۱ میلی متر	۱۷۰ بار	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
S <sub>7*</sub> without Nano SiO <sub>2</sub>	GT0	✓	✓	✓	×	×	۴۵۰	۰/۱ میلی متر	۱۰۰ بار	متوسط	×	✓	✓	×	×	✓	✓	✓
S <sub>neat Epoxy</sub>	GT0	✓	✓	✓	✓	✓	۷۵۰	۰/۱ میلی متر	۱۲۰ بار	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه  $S_{7*}$  پلی استر / اپوکسی (a) نمای سطحی (b) نمای مقطعی در مقیاس های بزرگنمایی ۲۰۰ نانومتر

### بسته بندی فلزی پرشده در برابر مواد غذایی و آشامیدنی<sup>۴</sup> (رب گوجه فرنگی)

این آزمون به منظور بررسی اثر متقابل ماده غذایی یا آشامیدنی بر روی فیلم خشک و یا پوشش های یک و یا چندلایه و بالعکس انجام گرفت. نمونه ها مطابق جدول ۴ آماده سازی شدند. در این آزمون لاک های تهیه شده (نمونه  $S_{7*}$  بدون نانو و با نانو  $SiO_2$  و لاک اپوکسی خالص) بر روی ورق اعمال و ورق بصورت قوطی تهیه و درون آنها رب گوجه فرنگی ریخته شد و مطابق شرایط زمانی و دمایی ذکر شده در جدول ۶ (انکوبه گذاری) بر اساس استاندارد ملی ۲۵۰۹ قرار گرفت [۳۲]. پس از سپری شدن شرایط ذکر شده، وضعیت ظاهری قوطی های پر شده بر اساس اشکال ۳ و ۴ بررسی گردید. نتایج این آزمون در جدول ۶ ارائه گردیده است. با بررسی جدول ۶ و مقایسه نتایج نمونه  $S_{7*}$ ،  $S_{7*}$  و  $S_{7*}$  without Nano  $SiO_2$  نمونه اپوکسی خالص مشاهده می گردد که نمونه  $S_{7*}$  without Nano دارای مقداری ترک خوردگی در اطراف درز بدنه می باشد که با بزرگنمایی پس از مدت زمان انکوبه گذاری ۳۰ و ۱۵ روز در دمای

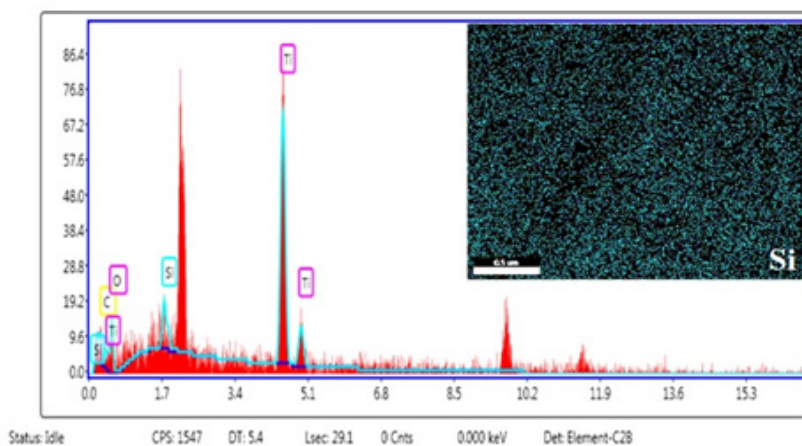
$SiO_2$  مشاهده می شود. تصویربرداری در دو نمای، سطح<sup>۱</sup> و مقطع<sup>۲</sup> انجام شد.

پراکندگی خوب ذرات نانو را می توان به شکل کروی و تعامل قابل توجه آنها مابین گروه های عاملی  $DDS^3$  بر روی سطوح  $SiO_2$  و پایه اپوکسی / پلی استر نسبت داد که باعث تشکیل پیوندهای هیدروژن با تراکم بالاتر می شود. وجود ترکیبات آلی در ساختار سطح ذرات  $SiO_2$ ، ویژگی آبگریزی آنها را افزایش می دهد و منجر به دستیابی به سطح بالاتری از سازگاری بین اجزای پوشش می شود و در نتیجه، پخش سیلیکا را در زنجیره های پلیمری تسهیل می کند. عدم تجمع و یکنواختی توزیع نانو ذرات سیلیکا توسط طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از سطوح فیلم تأیید شده است (شکل ۲).

### ۳-۳-۳ آزمون های تخصصی لاک قوطی مواد غذایی

#### ۳-۳-۳-۱ آزمون بررسی پایداری پوشش های داخلی

- 1 Surface
- 2 Cross
- 3 Dimethyl Dichlorosilane



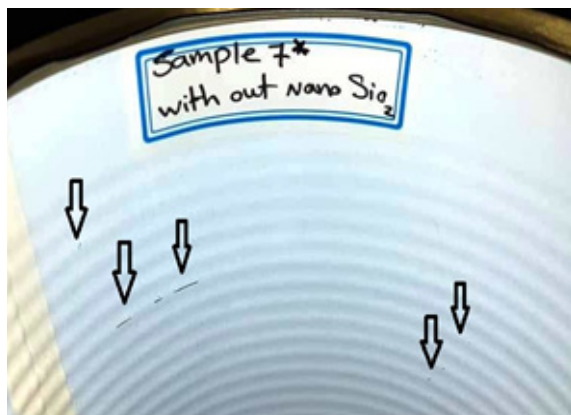
شکل ۲: داده های تجزیه و تحلیل طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از  $S_{7*}$  (پوشش پلی استر / اپوکسی حاوی نانو  $SiO_2$ ) و آنالیز عنصری Si.

جدول ۶: نتایج پایداری پوشش در برابر ماده غذایی رب گوجه فرنگی

شرایط انکوبه گذاری مطابق استاندارد ۲۵۰۹	بسته بندی پر شده که کمتر از یک دوم و بیشتر از یک سوم عمر نگهداری آن باقی مانده است		
	زمان: ۳۰ روز دما: ۴۵±۱	زمان: ۱۵ روز دما: ۴۵±۱	بدون انکوبه گذاری
نمونه	بدون ترک و شکستگی در سر، کف، بدنه، درز بدنه	بدون ترک و شکستگی در سر، کف، بدنه، درز بدنه	بدون ترک و شکستگی در سر، کف، بدنه، درز بدنه
S <sub>7*</sub>	مقداری در کنار درز بدنه ترک و شکستگی دارد	مقداری در کنار درز بدنه ترک و شکستگی دارد	بدون ترک و شکستگی در سر، کف، بدنه، درز بدنه
S <sub>7* without Nano SiO<sub>2</sub></sub>	بدون ترک و شکستگی در سر، کف، بدنه، درز بدنه	بدون ترک و شکستگی در سر، کف، بدنه، درز بدنه	بدون ترک و شکستگی در سر، کف، بدنه، درز بدنه
S <sub>neat Epoxy</sub>	بدون ترک و شکستگی در سر، کف، بدنه، درز بدنه	بدون ترک و شکستگی در سر، کف، بدنه، درز بدنه	بدون ترک و شکستگی در سر، کف، بدنه، درز بدنه



شکل ۳: قوطی‌های مصرف شده پس از Pack Test با محتوی رب گوجه فرنگی



شکل ۴: ایراد ایجاد شده پس از چسباندن چسب

می‌گردد که میزان سرب و کرم در نمونه اپوکسی بالاتر از دو نمونه لاک پلی استر/ اپوکسی S<sub>7\*</sub> با و بدون نانوذرات سیلیس S<sub>7\* without Nano SiO<sub>2</sub></sub> می‌باشد میزان سمیت نانو ذرات سیلیس نیز در محدوده مجاز قرار دارد و همچنین سمیت نمونه‌ها مطابق دستورالعمل بسته‌بندی اتحادیه اروپا (EC/94/62، ماده (۱۱) [۳۸] در مجموع کل فلزات سنگین می‌بایستی کمتر از ۱۰۰ ppm باشد که نتایج جدول ۷ نشان می‌دهد تمامی نمونه‌ها در محدوده مجاز قرار دارند.

### ۳-۳-۳-آزمون تعیین مهاجرت عام

۴۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده گردید، S<sub>7\*</sub> نتایجی مشابه با لاک اپوکسی متداول در صنعت دارد که نشان دهنده پایداری مناسب این لاک در محیط‌های غذایی می‌باشد.

### ۳-۳-۲-آزمون سمیت با استفاده از اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی (Si,Pb,Cr,Cd,As,Co)

نتایج این آزمون در جدول ۷ ارائه گردیده است. با بررسی جدول ۷ و مقایسه نتایج نمونه S<sub>7\*</sub>، S<sub>7\* without Nano SiO<sub>2</sub></sub> و S<sub>neat Epoxy</sub> مشاهده

جدول ۷: نتایج آزمون سمیت (Si,Pb,Cr,Cd,As,Co) نمونه S<sub>7\*</sub>

نمونه	عنوان آزمون	واحد	نتایج
S <sub>7*</sub>	فلزات سنگین مورد ارزیابی	Pb	۰,۰۰۲۷
		Cr	۰,۰۱۸
		Cd	مشاهده نگردید
		As	مشاهده نگردید
		Co	مشاهده نگردید
		Si	۰,۵۶
S <sub>7* without Nano SiO2</sub>	فلزات سنگین مورد ارزیابی	Pb	۰,۰۰۲۴
		Cr	۰,۰۱۹
		Cd	مشاهده نگردید
		As	مشاهده نگردید
		Co	مشاهده نگردید
		Si	۰,۴۸
S <sub>neat Epoxy</sub>	فلزات سنگین مورد ارزیابی	Pb	۰,۰۱۳۶
		Cr	۰,۰۴۲
		Cd	مشاهده نگردید
		As	مشاهده نگردید
		Co	مشاهده نگردید
		Si	۰,۴۳

میزان مهاجرت عام در محیط قلیایی در نمونه S<sub>7\*</sub> بسیار کمتر از دو نمونه دیگر می‌باشد و نشان می‌دهد نمونه S<sub>7\*</sub> می‌تواند پوشش مناسب‌تری نسبت به لاک اپوکسی متداول در محیط اسیدی و علل الخصوص در محیط قلیایی باشد.

### ۳-۳-۴- آزمون تعیین مهاجرت ویژه بیسفنل‌آ به وسیله دستگاه اسپکتروسکوپی طیف جذبی عبوری

این آزمون به منظور محاسبه غلظت بیسفنل‌آ با استفاده از دستگاه

نتایج آزمون مهاجرت عام در جدول ۸ ارائه شده است. با بررسی جدول ۸ و مقایسه نتایج S<sub>7\*</sub> نمونه شاهد (S<sub>7\* without Nano SiO2</sub>) و نمونه اپوکسی خالص S<sub>neat Epoxy</sub> مشاهده می‌گردد، هر سه نمونه در محیط اسیدی و قلیایی (الکلی) دارای مهاجرت عام در بازه قابل قبول می‌باشند. میزان مهاجرت در محیط اسیدی نمونه اپوکسی S<sub>neat Epoxy</sub> و نمونه شاهد (S<sub>7\* without Nano SiO2</sub>) بالاتر از لاک پلی استر/ اپوکسی با نانوذرات سیلیس S<sub>7\*</sub> است، همچنین مشاهده می‌گردد

جدول ۸: نتایج آزمون تعیین مهاجرت عام نمونه ۷ اصلاح شده نهایی

نمونه	حد مجاز	عنوان آزمون	واحد	نتایج
S <sub>7*</sub>	<۱۰	مهاجرت عام در محیط ۲۰٪ اتانول	mg/dm <sup>2</sup>	۱,۵۹
		مهاجرت عام در محیط ۳٪ اسیداستیک		۳
S <sub>7* without Nano SiO2</sub>	<۱۰	مهاجرت عام در محیط ۲۰٪ اتانول	mg/dm <sup>2</sup>	۳,۷۱
		مهاجرت عام در محیط ۳٪ اسیداستیک		۴,۶
S <sub>neat Epoxy</sub>	<۱۰	مهاجرت عام در محیط ۲۰٪ اتانول	mg/dm <sup>2</sup>	۲,۳
		مهاجرت عام در محیط ۳٪ اسیداستیک		۴,۲۴

حلالیت هانسن از هم دور باشند) ماده بیشتر تمایل دارد در پوشش باقی بماند و مهاجرت چندانی صورت نمی گیرد. در این جا نیز می توان با توجه به پارامتر حلالیت نشان داد که آیا بیسفنل آ تمایل به مهاجرت دارد یا خیر و در حضور کدام سیال شبه غذایی تمایل بیشتری برای مهاجرت خواهد داشت.

با استفاده از دستگاه طیف جذبی عبوری غلظت بیسفنل آ در خروجی محلول مورد ارزیابی قرار گرفت . برای انجام آزمون، در ابتدا یک محلول مرجع تهیه شد و بعد از آن ۱۰ محلول رقیق شده از این محلول مرجع ساخته و از آنها طیف گرفته شد تا شدت جذب مشخص شود. نمودار کالیبراسیون برای آن رسم به صورت شدت جذب بر حسب غلظت ترسیم شد و با بدست آوردن معادله خطی شدت بر حسب غلظت، میزان بیسفنل آ مجهول در نمونه مهاجرت خاص بدست آمد. همچنین طول موج شاخص جذب بیسفنل آ در حلال نیز استخراج گردید.

نمونه های حلال ها (محلول های استخراج شده پس از آزمون اتوکلاو) به همراه پودر بیسفنل آ و حلال اتانول جهت آزمون طیف جذبی عبوری و تعیین میزان مقدار شدت جذب و غلظت در طول موج های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفتند. جهت محاسبات می بایستی حلالیت تمامی مواد را بدست آورد و با توجه به داده های دستگاه طیف جذبی عبوری هر چقدر پارامتر حلالیت حلال ها به بیسفنل آ نزدیک باشد میزان خروج بیسفنل آ بیشتر است. همانطور که در جدول ۹ نشان داده شده است، نرخ مهاجرت بیسفنل آ برای محلول های مختلف متفاوت است. همچنین، در حضور نمونه حاوی پلی استر S<sub>7\*</sub>، میزان بیسفنل آ منتشر شده در همه نمونه ها به میزان قابل توجهی کاهش یافته است.

همانطور که در جدول ۹ نشان داده شده است، مهاجرت بیسفنل آ

طیف جذبی عبوری می باشد و با محاسبه اختلاف پارامتر حلالیت بیسفنل آ و حلال ها (محلول های استخراج شده پس از آزمون اتوکلاو) میزان استخراج بیسفنل آ و مهاجرت ویژه آن تخمین زده می شود. اگرچه روش های مختلفی برای تخمین برهمکنش های حلال- حل شونده وجود دارد، اما گرایش به استفاده از پارامتر حلالیت Hildebrand-Hansen بیش از سایر روش ها است و یک تخمین دقیق از میزان حلالیت مواد حل شونده و حلال های مختلف را فراهم می کند. پارامتر حلالیت پیشنهاد شده توسط Hildebrand و Hansen توسط سه پارامتر، رفتار مواد حل شونده در حلال را تشریح می کند. دانسیته انرژی چسبندگی، از جمع انرژی های مورد نیاز برای غلبه بر نیروهای پراکندگی  $\delta_d$ ، نیروهای بین ملکولی مجاور دوقطبی (برهمکنش های دوقطبی)  $\delta_p$  و شکست پیوندهای هیدروژنی بین مولکولها  $\delta_h$ :

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

و حلالیت متقابل بین حل شونده i و حلال j از رابطه ذیل محاسبه می گردد.

$$R_{ij} = \sqrt{4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2}$$

در این تحقیق پارامتر حلالیت به طور کمی می تواند تمایل بیسفنل آ را برای حضور در هر فاز نشان دهد. یک سیستم متشکل از چند جز بسته به تمایل ترمودینامیک اجزا پس از به تعادل رسیدن در مکانی قرار خواهند گرفت که وابسته به پارامتر حلالیت آن ها است. یعنی اگر ماده ای در پوشش وجود داشته باشد که پارامتر حلالیت آن تقریباً شبیه به سیال های شبه غذایی باشد، این ماده از پوشش مهاجرت کرده و وارد سیال می شود و در آن حل می شود. اما اگر تمایل ترمودینامیکی وجود نداشته باشد (یا پارامترهای

جدول ۹: غلظت بیسفنل آ پس از مهاجرت (ppb)

نمونه	غلظت بیسفنل آ پس از مهاجرت در محیط های مختلف (ppb)				
	محلول ۱	محلول ۲	محلول ۳	محلول ۴	محلول ۵
S <sub>neat Epoxy</sub>	۴۷.۵۴	۴۰.۵۸	۱.۹۷	۱۷	۳۱.۷۷
S <sub>7*</sub>	۶.۷۷	۵.۵۹	۰.۶۴	۰.۶۷	۰.۷۰

جدول ۱۰: میزان پارامتر حلالیت [۴۹]

ماده	شکر	بیسفنل آ	پلی استر ۱	پلی استر ۲	پلی استر ۳	پلی استر ۴	پلی استر ۵
پارامتر حلالیت (هانسن ۲۰۰۷)	۳۱.۷۴	۷۸.۷۸	۰.۱۳	۰.۴۳	۰.۴۳	۰.۳۵	۰.۷۰

به دلیل وجود نانوذرات پراکنده یکنواخت، خواص نسبتاً مشابهی با پوشش اپوکسی خالص نشان داد. نتایج همه نمونه‌ها در مهاجرت عام و آزمایش سمیت رضایت بخش بودند و هیچ نشانه‌ای از انتشار و وجود نانوذرات به شبیه‌ساز غذا مشاهده نشد. همچنین مهاجرت ویژه بیسفنل‌آ در همه نمونه‌ها کمتر از حد مجاز ۵۰ میکروگرم بر کیلوگرم بود. با توجه به همه نتایج فوق و نگرانی‌های موجود در زمینه مشکلات بیسفنل‌آ برای سلامتی انسان و همچنین خطرات زیست محیطی، می‌توان نتیجه گرفت که اگرچه رزین‌های اپوکسی از باکیفیت‌ترین رزین‌ها هستند، اما می‌توان بخش قابل توجهی از آنها را با سایر رزین‌های زیست سازگار بدون بیسفنل‌آ مانند رزین‌های پلی استرهای رتبه غذایی جایگزین نمود. در بسیاری از موارد، افزودن نانوذرات  $\text{SiO}_2$  می‌تواند برخی از خواص پوشش‌ها را بهبود بخشد و خواص نهایی پوشش را به عنوان پوشش فوطی مواد غذایی معادل رزین‌های اپوکسی نماید.

در استیک اسید با نمک (محلول ۱)، چه در نمونه اپوکسی خالص و چه در پوشش اپوکسی / پلی استر، بیشتر از محلول‌های دیگر است و پس از آن اسید لاکتیک با نمک (محلول ۲)، اسید سیتریک با شکر (محلول ۵) بیشترین نرخ مهاجرت بیسفنل‌آ را دارا می‌باشد و در نهایت اسید سیتریک و نمک (محلول ۳) میزان مهاجرت کمتری را نشان داده است. به منظور ارزیابی میزان انتشار بیسفنل‌آ در محیط‌های مختلف، لازم است گرایش این ماده در محیط‌های مختلف شناسایی شود [۴۸]. درحقیقت، مقایسه پارامتر حلالیت جدول ۱۰ مواد می‌تواند میزان متفاوت مهاجرت بیسفنل‌آ را توضیح دهد.

به طور کلی، بیسفنل‌آ به خوبی در آب و محلول‌های آبی اسیدی حل نمی‌شود و یک حل شونده مناسب در الکل و محلول‌های قلیایی است [۵۰]. همانطور که در جدول ۱۰ نشان داده شده است، پارامتر حلالیت بیسفنل‌آ نزدیک به اپوکسی است و بنابراین تمایل دارد در پوشش اپوکسی باقی بماند و مقادیر مهاجرت در محلول‌های مختلف بسیار کم است (در محدوده میکروگرم بر کیلوگرم). اما میزان مهاجرت در اسیداستیک، که نزدیکترین پارامتر حلالیت به بیسفنل‌آ را دارد، بسیار بیشتر از سایر محلول‌ها است. همچنین به دلیل وجود رزین پلی استر در ترکیب ( $\text{S}_{7*}$ ) و کاهش منبع بیسفنل‌آ، میزان مهاجرت بیسفنل‌آ پوشش‌های حاوی رزین پلی استر بسیار کمتر است. این نتایج نشان دهنده بهبود خواص محیطی ترکیب این دو رزین است. به طور کلی، مهاجرت ویژه بیسفنل‌آ در همه نمونه‌ها کمتر از حد مجاز ۵۰ میکروگرم بر کیلوگرم می‌باشد که برای استفاده به عنوان پوشش‌های در تماس با مواد غذایی قابل قبول است [۱۰-۱۱].

#### ۴- نتیجه‌گیری

رزین‌های اپوکسی به طور کلی به عنوان پوشش‌های قوطی مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند، اما بیسفنل‌آ موجود در پوشش اپوکسی می‌تواند به مواد غذایی نفوذ کرده و خطرات زیادی برای سلامتی ایجاد کند. بنابراین، جایگزینی رزین‌های اپوکسی با سایر رزین‌ها با حفظ خواص شیمیایی، مکانیکی و طول عمر پوشش می‌تواند یک راه حل مناسبی باشد. بر این اساس، با کمک روش‌های تجربی در این مطالعه، درصدی از رزین اپوکسی بر پایه بیسفنل‌آ با رزین پلی استر جایگزین شد. علاوه بر این، ۰.۵ درصد وزنی نانو  $\text{SiO}_2$  به فرمولاسیون پوشش پلی استر/اپوکسی برای بهبود خواص پوشش اضافه شد. وجود پلی استر در فرمولاسیون‌های برپایه اپوکسی، هیچ افت قابل توجهی در خواص مکانیکی و شیمیایی پوشش نشان نداد. از طرف دیگر، نمونه حاوی نانو  $\text{SiO}_2$

## ۵- مراجع

- [۱] م. کدیور، اصول و مبانی بسته بندی مواد غذایی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، چاپ هفتم، ۱۳۹۶
- [۲] حقیقت پژوه مطلق، منبزه؛ هماپور، مسعود؛ شفیع پور، محمدرضا (اعضای شورای برنامه ریزی)، تولید کمپوت و کنسرو، سازمان پژوهش و برنامه ریزی آموزشی، چاپ دوم، ۱۳۹۷
- [3] R. Coles, M.J. Kirwan Food and beverage packaging technology. John Wiley & Sons; 2011 Feb 25.
- [4] G.K. Deshwal, N.R. Panjagari, Review on metal packaging: materials, forms, food applications, safety and recyclability, J. Food Sci. Technol. 57 (2020) 2377–2392. doi:10.1007/s13197-019-04172-z.
- [5] E.F. Rahayu, D.S. Asmorowati, Review of metal corrosion on food cans, J. Phys. Conf. Ser. (2019). doi:10.1088/1742-6596/1321/2/022037.
- [6] R.J. Footitt, A.S. Lewis, The Canning of Fish and Meat, 1st ed., Blackie Academic and Professional, Glasgow, U.K., 1995.
- [7] E.M. Munguia-Lopez, E. Peralta, A. Gonzalez-Leon, C. Vargas-Requena, H. Soto-Valdez, Migration of Bisphenol A (BPA) from Epoxy Can Coatings to Jalapeno Peppers and an Acid Food Simulant, J. Agric. Food Chem. 50 (2002) 7299–7302.
- [۸] ن. پوریا منش، مروری بر پوششهای مخصوص قوطی های کنسرو و نوشیدنی ها موسسه پژوهشی علوم فناوری رنگ و پوشش ( بسپار)، شماره ۱۱۵-۱۱۱، ۱۶۵، اردیبهشت ۱۳۹۵
- [9] K. Weber, V. Wegmann, C. Mayer, M. Hilt, Progress in Organic Coatings Investigation of the network structure of new bisphenol A non-intent interior food can coatings using high-resolution solid-state 13 C-NMR spectroscopy, Prog. Org. Coatings. 122 (2018) 154–158. doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.05.015.
- [10] C. Stärker, F. Welle, Migration of Bisphenol A from Can Coatings into Beverages at the End of Shelf Life Compared to Regulated Test Conditions, Beverages. 5 (2019). doi:10.3390/beverages5010003.
- [11] F. Vilarinho, R. Sendón, A. Van Der Kellen, M.F. Vaz, A.S. Silva, Bisphenol A in food as a result of its migration from food packaging, Trends Food Sci. Technol. 91 (2019) 33–65. doi: 10.1016/j.tifs.2019.06.012.
- [12] K.K. Kuorwel, M.J. Cran, K. Sonneveld, J. Miltz, S.W. Bigger, Migration of antimicrobial agents from starch-based films into a food simulant. LWT Food Sci. Technol. 50 (2), 432–438 (2013)
- [13] A. Schaefer, S. Maß, T. J. Simat, & H. Steinhart, (2004). Migration from can coatings: Part 1. A size-exclusion chromatographic method for the simultaneous determination of overall migration and migrating substances below 1000 Da. Food additives and contaminants, 21(3), 287-301. doi:10.1080/02652030310001655498.
- [14] J.S. LaKind, "Can coatings for foods and beverages and options", issues Int. J. Technology, Policy and Management, 2013
- [15] NIEHS (National Institute of Environmental Health Sciences). Bisphenol A(BPA) 2010.
- [۱۶] ع. مصداقی نیا، ک. ندافی، م. بونسیان، م.ص. حسوند، س. فریدی، آنچه باید درباره عوامل خطر محیطی و اثرات آنها بر سلامت بدانیم، پژوهشکده محیط زیست دانشگاه علوم پزشکی تهران، ۱۳۹۵
- [17] D.Y. Bang, M. Kyung, M.J. Kim, B.Y. Jung, M.C. Cho, S.M. Choi, Y.W. Kim, S.K. Lim, D.S. Lim, A.J. Won, S.J. Kwack, Y. Lee, H.S. Kim, B.M. Lee, Human risk assessment of endocrine-disrupting chemicals derived from plastic food containers, Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 11 (2012) 453–470.
- [18] R. Paseiro-cerrato, S. Macmahon, C.D. Ridge, G.O. Noonan, T.H. Begley, Identification of unknown compounds from polyester cans coatings that may potentially migrate into food or food simulants, J. Chromatogr. A. 1444 (2016) 106–113. doi: 10.1016/j.chroma.2016.03.038.
- [19] Breast Cancer Fund (2010) Safer Alternatives to Bisphenol A (BPA). Available online at: [http://www.calwic.org/storage/documents/state/2010/bpa\\_alternatives.pdf](http://www.calwic.org/storage/documents/state/2010/bpa_alternatives.pdf) (2012).
- [۲۰] م. حاجی محمودی، ز. مرادی، م. شمس اردکانی، بررسی کیفیت پوشش داخلی قوطی های مورد استفاده در بسته بندی مواد غذایی بیست و یکمین کنگره ملی علوم و صنایع غذایی، ۱۳۹۲
- [21] E. Pietropaolo, R. Albenga, F. Gosetti, V. Toson, S. Košter, M. Marin-Kuan, J. Veyrand, A. Patin, B. Schilter, A. Pištone, L. Tei, Synthesis, identification and quantification of oligomers from polyester coatings for metal packaging, J. Chromatogr. A. 1578 (2018) 15–27. doi: 10.1016/j.chroma.2018.10.002.
- [22] N.A. Apanovich, E.Y. Maksimova, A.D. Zelenskaya, V. Alekseenko, A. V Pavlov, D.D. Kapitonov, Features of Polyester Resins in Terms of Their Use for Varnishing Canning Containers, with Improved Stamping Resistance, Egypt. J. Chem. 33 (2019) 23–33. doi:10.21608/EJCHEM.2019.18286.2122.
- [23] R. Send, J. Buštos, M.I. Santillana, GC-MS Screening for the Identification of Potential Migrants Present in Polymeric Coatings of Food Cans, Polymers (Basel). 11 (2019) 2086. doi:10.3390/polym11122086.
- [24] Code of Federal Regulations, 21CFR175.300 Indirect Food Additives: Adhesives and Components of Coatings. Subpart C—Substances for Use as Components of Coatings, Resinous and Polymeric Coatings; Food and Drug Administration, Washington, DC, USA: 2019., (n.d.).
- [25] H. Ong, H. Samsudin, H. Soto-valdez, Migration of endocrine-disrupting chemicals into food from plastic packaging materials: an overview of chemical risk assessment, techniques to monitor migration, and international regulations, Crit. Rev. Food Sci. Nutr. (2020) 1–23. doi:10.1080/10408398.2020.1830747.
- [26] K.-Z. Chin, S. Chang, SiO<sub>2</sub>-Coated Molecularly Imprinted Copolymer Nanostructures for the Adsorption of Bisphenol A, ACS Appl. Nano Mater. 1 (2019) 89–99. doi:10.1021/acsanm.8b01706.
- [27] S. D. F. Mihindukulasuriya, & L. T. Lim, Nanotechnology development in food packaging: A review. Trends in Food Science & Technology, 40, 149-167(2014)
- [28] A. Störmer, J. Bott, D. Kemmer, & R. Franz. Critical review of the migration potential of nanoparticles in food contact plastics. Trends in Food Science & Technology, 63, 39–50(2017)
- [29] Y. Echegoyen, C. Nerin. Nanoparticle release from nanosilver

- antimicrobial food containers. *Food and Chemical Toxicology* 62: 16–22. (2013)
- [30] A. Hartwig, M. Sebal, D. Pütz, & L. Aberle, (2005, January). Preparation, characterisation and properties of nanocomposites based on epoxy resins—An overview. In *Macromolecular symposia* (Vol. 221, No. 1, pp. 127-136). Weinheim: WILEY-VCH Verlag. doi:10.1002/masy.200550313.
- [31] F. Jafari-soghieh, E. Pajoohi-alamooti, H. Behniafar, Bisphenol A Diglycidyl Ether-Based Epoxy Networks with Enhanced Storage Moduli Using Silica Nanoparticles Coated by NH<sub>2</sub>-Functionalized Poly (tetramethylene oxide), *Polym. Sci. Ser. A*. 61 (2019) 1–9. doi:10.1134/S0965545X19030155.
- [۳۲] استاندارد ملی ایران ۲۵۰۹ تجدیدنظر دوم ۱۳۹۳، بسته بندی، پوشش های آلی مورد مصرف در بسته بندی فلزی، روش های آزمون  
در بسته بندی فلزی، روش های آزمون  
<http://standard.isiri.gov.ir/StandardView.aspx?Id=41693>
- [33] M. Joulazadeh, A.H. Navarchian, Effect of process variables on mechanical properties of polyurethane / clay nanocomposites, *Polym. Adv. Technol.* 21 (2010) 263–271. doi:10.1002/pat.1424.
- [34] N. Amini, M. Kalae, Morphological optimization of electrospun polyacrylamide / MWCNTs nanocomposite nanofibers using Taguchi's experimental design, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 69 (2013) 139–146. doi:10.1007/s00170-013-5006-x.
- [35] Standard test methods for Specification for Tin Mill Products, General Requirement, ASTM A623M-10, 2010.
- [36] Standard test methods for Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry, ASTM D5863, 2016.
- [37] European Commission (EC) 2011. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food
- [38] European Union Packaging Directive (94/62/EC, Article 11) EUROPEAN PARLIAMENT AND COUNCIL DIRECTIVE 94/62/EC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31994L0062:EN:HTML>
- [39] S.K. Sahoo, S. Mohanty, S.K. Nayak, Synthesis and characterization of bio-based epoxy blends from renewable resource based epoxidized soybean oil as reactive diluent, *Chinese J. Polym. Sci.* 33 (2014) 137–152. Doi: 10.1007/s10118-015-1568-4.
- [40] M. A. Alam, Samad, U. A. Sherif, E. S. M. Poulouse, A. M. Mohammed, J. A. Alharthi. & S. M. Al-Zahrani, (2020). Influence of SiO<sub>2</sub> content and exposure periods on the anticorrosion behavior of epoxy nanocomposite coatings. *Coatings*, 10(2), 118. doi: 10.3390/coatings10020118.
- [41] R. Khan, M.R. Azhar, A. Anis, M.A. Alam, Facile synthesis of epoxy nanocomposite coatings using inorganic nanoparticles for enhanced thermo-mechanical properties: a comparative study, *J. Coatings Technol. Res.* 13 (2016) 159–169. Doi: 10.1007/s11998-015-9736-6.
- [42] H. Abdollahi, Salimi, A. Barikani, M. Samadi, A. Hosseini Rad, S. & A. R. Zanjanijam, Systematic investigation of mechanical properties and fracture toughness of epoxy networks: Role of the polyetheramine structural parameters. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(9), (2019), 47121. DOI: 10.1002/app.4712
- [43] G.Z. Xiao, M. Delamar, M.E.R. Shanahan, Irreversible Interactions Between Water and DGEBA / DDA Epoxy Resin During Hygrothermal Aging, *Appl. Polym. Sci.* 65 (1998) 449–458.
- [44] S.M. Cakić, I.S. Rišić, V.M. Jašo, R.Ž. Radičević, O.Z. Ilić, J.K.B. Simendić, Investigation of the curing kinetics of alkyd-melamine-epoxy resin system, *Prog. Org. Coatings.* 73 (2012) 415–424. doi: 10.1016/j.porgcoat.2011.03.016.
- [45] A. Salmasifar, A. A. Sarabi, & H. Eivaz Mohammadloo, Anticorrosive performance of epoxy/clay nanocomposites pretreated by hexafluorozirconic acid-based conversion coating on St12. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 50(5) (2015), 372-379. <https://doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000233>.
- [46] B. Toirac, Garcia-Casas, A. Cifuentes, S. C. Aguilera-Correa, J. J. Esteban, J. Mediero, & A. Jiménez-A. Morales, Electrochemical characterization of coatings for local prevention of Candida infections on titanium-based biomaterials. *Progress in Organic Coatings*, (2020), 146, 105681. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105681>
- [47] M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, A. Tati, & M. Mahdavian, (2021). Development of an active/barrier bi-functional anti-corrosion system based on the epoxy nanocomposite loaded with highly-coordinated functionalized zirconium-based nanoporous metal-organic framework (Zr-MOF). *Chemical Engineering Journal*, 408, 127361. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2020.127361>
- [48] S. GilakHakimabadi, M. Ehsani, H.A. Khonakdar, M. Ghaffari, S.H. Jafari, Controlled-release of ferulic acid from active packaging based on LDPE/EVA blend: Experimental and modeling, *Food Packag. Shelf Life.* 22 (2019) 100392.
- [49] C. M. Hansen, solubility parameters: a user's handbook. CRC press (2007).
- [50] B. Stojanović, L. Radović, D. Natić, M. Dodevska, G. Vraštanović-Pavičević, M. Balaban, Z. Stojanović, V. Antić, Migration of bisphenol a into food simulants and meat rations during initial time of storage, *Packag. Technol. Sci.* 33 (2020) 75–82.