

Applying SiO₂ nanoparticles to epoxy coating used in food cans to reduce migration of aggressive agents

Shekoofa Layeghi¹, Davood Zarei^{1,*}, Morteza Ehsani², Ramin khajavi¹,
Saeedeh Mazinani³

1- Faculty of Chemical and Polymer Engineering, Islamic Azad University, South Tehran Branch

2- Polymer Processing Group, Iran Polymer and Petrochemical Institute

3- New Technologies Research Center, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

Epoxy coatings are commonly used as interior coatings for food cans and have good mechanical properties, adhesion and flexibility, and protect food cans against corrosion. These coatings contain bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) as well as bisphenol A(BPA) units as residues in the structure, which poses a risk of migration of these derivatives into canned foods and has dangerous effects. In this research, silica nanoparticles were added into the formulation of epoxy can coating and its effect on the migration of BPA and BADGE derivatives was evaluated using inductively coupled plasma (ICP) and high-performance liquid chromatography (HPLC) testing methods. Also, mechanical and chemical properties as well as coatings resultant safety were studied. Observations clarified that the hardness (scratchability) of the coatings increased by adding 0.5 wt% SiO₂ nanoparticles. The migration rate of SiO₂ was negligible and the migration rate of BPA was lower than the acceptable limit mentioned in the Commission Regulation (EU 10/2011) and decreased by about 3% with the addition of 0.3 wt% SiO₂ nanoparticles. The migration rate of BADGE and its hydrated and hydrochloride derivatives in food simulants was lower than the acceptable limit in (EC) No. 2005/1895. The lowest migration rate of BADGE and its hydrated derivatives (BADGEs) into acidic and alcoholic food simulants was related to the epoxy coating containing 0.3% by weight of SiO₂ nanoparticles, which was reduced by 6 and 22%, respectively, compared to the pure epoxy coating sample, and the migration rate of hydrochloride derivatives into the alcoholic simulant was reduced by 6.8%.

Keywords

Epoxy coating, migration, bisphenol A diglycidyl ether, silica nanomaterial

Article history:

Received: 03-03-2025

Accepted: 30-06-2025

Corresponding author:

*d_zarei@azad.ac.ir

اعمال نانو ذرات SiO_2 در پوشش اپوکسی مورد استفاده در قوطی‌های مواد غذایی به جهت کاهش مهاجرت عوامل مهاجم

شکوفالایقی^۱، داود زارعی^{۱*}، مرتضی احسانی^۲، رامین خواجوی^۱، سعیده مزینانی^۳

۱- دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب

۲- گروه فرآیند پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

۳- پژوهشکده فناوری‌های نو، دانشگاه امیرکبیر، تهران، ایران

پوشش‌های اپوکسی به عنوان پوشش داخل قوطی‌های مواد غذایی کاربرد متداول داشته و خواص مکانیکی، چسبندگی و انعطاف‌پذیری خوبی دارند و قوطی‌های مواد غذایی را در برابر خوردگی محافظت می‌کنند. این پوشش‌ها حاوی بیسفنل A دی گلیسیدیل‌اتر (BADGE) و واحدهای بیسفنل A (BPA) به صورت باقی‌مانده در ساختار هستند که خطر مهاجرت این مشتقات به داخل مواد غذایی کنسرو شده وجود داشته و اثرات خطرناکی بدنبال دارد. در این تحقیق، نانو ذرات دی اکسید سیلیسیوم به فرمولاسیون پوشش اپوکسی داخل قوطی اضافه شده و اثر آن بر مهاجرت BPA و مشتقات BADGE با استفاده از روش‌های تست پلاسمای جفت‌شده‌القای (ICP) و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) ارزیابی شد. همچنین خواص مکانیکی، شیمیایی و ایمنی حاصل از این پوشش‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. مشاهدات نشان داد که سختی (خرامش پذیری) پوشش‌ها با افزودن ۰/۵ درصد وزنی نانو ذرات SiO_2 افزایش داشت. نرخ مهاجرت SiO_2 ناچیز و نرخ مهاجرت BPA کمتر از حد قابل قبول ذکر شده در مقررات کمیسیون (EU ۲۰۱۱/۱۰) بوده. و با افزودن ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات SiO_2 ، حدود ۳ درصد کاهش داشت. نرخ مهاجرت BADGE و مشتقات هیدراته و هیدروکلره آن نیز در شبیه‌سازهای غذایی کمتر از حد قابل قبول در (EC) ۱۸۹۵/۲۰۰۵ بود. بطوری که میزان مهاجرت BADGE و مشتقات هیدراته آن (BADGEs) داخل شبیه‌سازهای غذایی اسیدی و الکلی، در پوشش اپوکسی حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات SiO_2 در مقایسه با نمونه پوشش اپوکسی خالص، به ترتیب به میزان ۶ و ۲۲ درصد و میزان مهاجرت مشتقات هیدروکلره داخل شبیه ساز الکلی به میزان ۶/۸٪ کاهش داشت.

چکیده

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳/۱۲/۱۳

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۴/۰۴/۰۹

پوشش اپوکسی، مهاجرت، بیسفنل آ دی گلیسیدیل اتر، نانو ذرات سیلیکا

واژگان کلیدی

۱- مقدمه

با توجه به گستردگی تولید مواد غذایی در جهان و اهمیت آن در زندگی روزمره جوامع بشری، مساله حفظ، نگهداری و توزیع مواد غذایی اهمیت شایانی می‌یابد چرا که بدون اهمیت دادن به نگهداری مواد غذایی بدلیل آمادگی ماهیتی آنها به فساد، قسمت عمده‌ای از این مواد با ارزش به هدر خواهد رفت. در اینجاست که صنعت بسته‌بندی به عنوان مهمترین عامل در جلوگیری از ضایع شدن مواد غذایی عمل نموده و ضرورت خود را نشان می‌دهد [۱]. صنایع بسته‌بندی فلزی به عنوان یکی از اقتصادی‌ترین ظروف بسته‌بندی در کشور مورد استفاده قرار می‌گیرند و نقش مهمی در نگهداری مواد غذایی ایفا می‌کنند. استفاده از قوطی‌های فلزی جهت بسته‌بندی غذاهای آماده، با توجه به افزایش زمان ماندگاری مواد غذایی و ایجاد مقاومت فیزیکی و مکانیکی متناسب در برابر عوامل خارجی و نیز سهولت در حمل و نقل این نوع بسته‌بندی‌ها و ... باعث شده که تمایل به استفاده از این نوع بسته‌بندی در انواع غذاهای آماده، کمپوت میوه‌جات و نیز آبمیوه‌ها افزایش یابد [۲].

ظروف فلزی مورد مصرف در بسته‌بندی‌های مواد غذایی، اغلب از جنس فولاد (قلع اندود و یا فولاد بدون قلع) و آلومینیوم می‌باشند. وجود پوشش قلع در ورق قلع‌اندود (Tinplate) و پوشش نازک کروم/اکسید کروم در فولاد بدون قلع (Electrically Chromium Coated Steel) باعث جلوگیری از خوردگی فلز پایه و در برخی موارد معدود نیز منجر به محافظت محتوای بسته‌بندی می‌شود. لذا به منظور جلوگیری از برهمکنش شیمیایی بین فلز و محتوای بسته‌بندی و نیز حفظ ایمنی مواد غذایی بسته‌بندی شده در طی مدت زمان ماندگاری ذکر شده در اغلب قوطی‌های کنسرو و همچنین شرایط غیر مطمئن دمایی و محیطی در زنجیره توزیع، انبارداری و ...، پوشش پلیمری (لاک) بر روی سطوح داخلی ظروف فلزی اعمال و مانع از خوردگی و انتقال فلزات سنگین مانند قلع، کروم، آهن و آلومینیوم به داخل محصول می‌شود. پوشش پلیمری مورد استفاده، باید علاوه بر محافظت در برابر خوردگی فلز پایه، خود نیز قابلیت تماس با مواد غذایی را داشته و مهاجرت ترکیبات آلاینده آن در محدوده مجاز باشد [۳]. رایج‌ترین نوع پوشش پلیمری مورد استفاده داخل قوطی‌های فلزی، بر پایه رزین‌های اپوکسی (Epoxy) بوده که برای بسته‌بندی گوشت، ماهی، سبزیجات و انواع کمپوت مناسب است [۴].

برطبق دستورالعمل اتحادیه اروپا (EC ۲۰۱۱/۱۰)، آلاینده متداول که پتانسیل بالایی در مهاجرت از پوشش‌های پلیمری داخل بسته‌بندی فلزی به مواد غذایی را دارد، بیسفنل A دی‌گلیسیدیل اتر (BADGE) می‌باشد. ترکیب حد واسط BADGE از واکنش

تراکمی بیسفنل A و اپی کلروهیدرین بدست می‌آید که در طی فرآیند پلیمریزاسیون منجر به تولید رزین اپوکسی می‌شود. در حین تولید رزین اپوکسی، ترکیب BADGE به صورت باقیمانده^۱ در توده پلیمر محبوس شده و پس از طی مراحل تولید لاک، قوطی و در نهایت محصول غذایی، قابلیت انتقال به مواد غذایی بسته‌بندی را خواهد داشت. این ترکیب دارای پنج مشتق بوده که حد مجاز مهاجرت مجموع سه مشتق BADGE، BADGE.2H₂O، BADGE.H₂O مقدار ۹ mg/kg در غذا و یا شبیه‌سازهای غذایی و حد مجاز مهاجرت مجموع سه مشتق BADGE.HCL، BADGE.H₂O و HCL.2HCL، مقدار ۱ mg/kg در غذا و یا شبیه‌سازهای غذایی می‌باشد [۵]. میزان مهاجرت این ترکیبات، به عوامل مختلفی از قبیل نوع ورق، نوع لاک، فرمولاسیون لاک، نحوه لاک‌زنی، شرایط اعمال لاک بر روی ورق، فرآیند پخت (Curing)، نحوه پر کردن در بسته‌بندی‌ها، فرآیند تولید محصول غذایی، فرآیند پاستوریزاسیون و یا استریلیزاسیون، نوع ماده غذایی در تماس با لاک، مدت زمان تماس، دمای نگهداری محصول و ... بستگی دارد [۶، ۷]. خواص مهم کامپوزیت‌های بر پایه پلیمر، بطور ذاتی توسط کسر حجمی، ابعاد، اشکال و جنبه‌های مورفولوژیکی فیلرهای معدنی تحت تاثیر قرار می‌گیرند. بنابراین وارد نمودن اجزاء معدنی با اندازه نانومتر، منجر به افزایش فصل مشترک شده و خواص ویژه‌ای را به نانو کامپوزیت‌های پلیمری در مقایسه با کامپوزیت‌های معمولی می‌دهد [۶، ۸، ۹]. در حالی که ذرات نانومتری، در داخل پوشش پخش می‌شوند، می‌توانند حفره‌ها را پر نموده و تخلخل را کاهش دهند. همزمان، هنگام وارد آمدن تنش مکانیکی به سطوح حاوی این پوشش‌ها، حضور ذرات باعث پل‌زنی ترک^۲ و انحراف مسیر رشد ترک و نهایتاً افزایش خواص مکانیکی و نیز کاهش حجم آزاد و افزایش دانسیته اتصالات عرضی می‌شود و متعاقباً پوشش یکنواخت‌تری ایجاد می‌گردد [۱۰، ۱۱].

در این تحقیق درصدهای مختلفی از نانو ذرات SiO₂ در فرمولاسیون لاک بر پایه رزین اپوکسی استفاده شده است [۱۲، ۱۳]. ورق‌های پوشش داده شده با لاک‌های مورد نظر، از نظر خواص مکانیکی و شیمیایی و نیز ایمنی، همچنین مهاجرت بیسفنل A، BADGE، و مشتقات آن در محلول‌های شبیه‌ساز اسیدی و الکلی مورد بررسی قرار گرفتند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

رزین اپوکسی اصلاح نشده برپایه بیسفنل A و وزن مولکولی

1- Residual

2- crack bridging

Sasol (آفریقای جنوبی)، برای دستیابی به ویسکوزیته (گرانروی) مناسب و همچنین نانو ذرات اصلاح شده SiO_2 با نام تجاری (REOLOSIL DM-10) (سیلیکای آبگریز تهیه شده از سیلیس کربن دار با خلوص بالا با دی متیل دی کلروسیلان) با اندازه ذرات اولیه ۱۵ نانومتر از شرکت TOKUYAMA (ژاپن) در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت که کلیه مواد مورد استفاده دارای گرید در تماس با غذا بودند.

همچنین از مواد تشکیل دهنده مندرج در جدول ۱ به عنوان شبیه‌سازهای غذایی مواد غذایی استفاده شد. مواد شیمیایی و معرفهای مورد استفاده در آزمونهای مهاجرت، بدون هیچگونه خالص‌سازی، مطابق با جدول ۲، مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- تهیه محلول‌های معادل سازی شده

محلولهای A, B و C به عنوان محلول‌های شبیه‌ساز در شرایط استریلیزاسیون و یا پاستوریزاسیون، مطابق استاندارد ملی ایران جدول ۱. مشخصات مواد اولیه شبیه‌ساز غذایی.

Table 1. Materials used as food simulants.

Supplier	Purity (%)	Chemical Name
Merck (Germany)	100	Acetic acid glacial
Merck (Germany)	90	Lactic acid
Merck (Germany)	99.5	Citric acid monohydrated
Merck (Germany)	99.2	Sodium chloride
Temad kala (Iran)	DI	Distilled water

جدول ۲. مواد و معرفهای مورد استفاده در آزمون مهاجرت.

Table 2. Materials and reagents used for the migration test.

Chemical name	Abbreviation	Purity	Supplier
Methanol	-	Chromatograph grade	Merck (Germany)
Acetonitrile (HPLC grade)	-	Chromatograph grade	Merck (Germany)
Ethanol (analytical grade)	-	100%	Merck (Germany)
4,4'-(Propane-2,2-diyl) diphenol (Bisphenol A)	BPA	≥97%	Sigma Aldrich
Bisphenol A diglycidyl ether	BADGE	≥97%	Sigma Aldrich
Bisphenol A(2,3-dihydroxypropyl) glycidyl ether	BADGE·H ₂ O	≥97%	Sigma Aldrich
Bisphenol A (3-chloro-2-hydroxypropyl) glycidyl ether	BADGE·HCl	≥95%	Sigma Aldrich
Bisphenol A bis(3-chloro-2-hydroxypropyl) ether	BADGE·2HCl	≥90%	Sigma Aldrich
Bisphenol A (3-chloro-2-hydroxypropyl) (2,3-dihydroxypropyl) ether	BADGE·HCl·H ₂ O	≥95%	Sigma Aldrich
2-[4-(2,3-Dihydroxypropyloxy)phenyl]-2-[4-(glycidyloxy) phenyl]propane	BADGE·H ₂ O	≥95%	Sigma Aldrich

بالا با نام تجاری RAZEEN SR ۵۰۹۹ محصول شرکت JANA (عربستان) استفاده شد. دی اکسید تیتانیوم ساخت شرکت LOMON (چین)، با براقیت، رنگ‌دهی و پوشش دهی بالا، عامل خیس کننده BYK ۱۱۵، جهت توزیع ریز و همگن ذرات جامد در محیط مایع، مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین عامل پخش کننده، عامل همتراز کننده BYK ۳۲۰ با خواص ضد کف جهت کاهش جزیی کشش سطحی پوشش، عامل تسریع کننده برقراری اتصالات عرضی (پخت حرارتی) N ۴۰۶ Cycat xk، شرکت Eu-ronopa (آلمان)، جهت افزایش سرعت اتصالات عرضی پوشش، عامل ضد کف BASF ۳۷۷۷ Efka® FL (آلمان) جهت جلوگیری از ایجاد حفره، واکس پلی اتیلن شرکت Shamrock، جهت بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی، افزایش روانی، هاردنر / عامل پخت (سخت کننده) بر پایه انیدرید، شرکت

Huntsman (آلمان)، با مقاومت بالا در برابر اسیدها، بازها و حلال‌های شیمیایی همچنین دارای استحکام بالا و مقاومت در برابر فشار و خمش، حلال شامل بوتیل گلیکول و زایلین از شرکت

۲۵۰۹ ساخته و بکار گرفته شدند [۱۴].

محلول ۱: اسید استیک گلاسیال و نمک طعام

محلول ۲: اسید لاکتیک و نمک طعام

محلول ۳: اسید سیتریک و نمک طعام

۲-۳-۲ روش‌ها

۲-۳-۲-۱- تهیه نمونه‌های ماده خام پوشش اپوکسی (لاک)

مطابق با جدول ۳، نمونه‌های لاک با استفاده از اجزاء تشکیل دهنده رزین اپوکسی، هاردنر، دی اکسید تیتانیوم، عامل پخش‌کننده، حلال و مواد افزودنی تحت شرایط اختلاط حدود ۳۰ دقیقه با دور ۶۰۰ در دقیقه فرموله شدند. سپس محلول نانو ذرات حاوی دی اکسید سیلیکون (سیلیکا) در سطوح ۰/۱۵، ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷۵ (W/W) بر اساس مواد جامد کل پوشش، به فرمولاسیون وارد شد. بدین ترتیب که با استفاده از میکسر اولتراسونیک (Heicher UP ۴۰۰ S, Germany) دی اکسید سیلیکون (سیلیکا) در مخلوط حلال زایلن و بوتیلن گلیکول به نسبت (۱:۱) پخش شده و سپس محلول‌های تهیه شده به صورت جداگانه وارد مخلوط لاک شده و مجدداً حدود ۲۰ دقیقه مخلوط شدند.

۲-۳-۲-۲- تهیه نمونه‌های فیلم خشک پوشش اپوکسی (لاک)

پس از فرمولاسیون و تهیه ماده خام، لاک‌ها بر روی ورق‌های قلع‌اندود (مطابق با ASTM A623M) توسط فیلم‌کش دستی بصورت دو کوت (کوت اول ۱۵ دقیقه در دمای ۱۸۵ درجه‌ی سانتیگراد و کوت دوم ۱۵ دقیقه در دمای ۱۹۵ درجه‌ی سانتیگراد) اعمال و پخت شدند (نمونه ورق‌های با پوشش اپوکسی حاوی نانوذرات SiO₂ (S1 تا S4) و ورق با پوشش اپوکسی فاقد نانوذرات (S)). ضخامت

نهایی پوشش اعمال شده بر روی ورق ۷ تا ۹ میکرون بوده و توسط دستگاه ضخامت سنج الکومتر ۴۵۶ اندازه‌گیری شدند.

پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، جهت بررسی خواص مکانیکی و شیمیایی، آزمون‌های زیر انجام شد. لازم به ذکر است که نتایج ارائه شده میانگین ۳ بار تکرارپذیری بوده و تمامی آزمون‌ها مطابق با استانداردهای ملی ایران و نیز استانداردهای بین‌المللی انجام شده است.

۲-۳-۲-۳- آزمون‌های مکانیکی نمونه‌های پوشش (لاک) اعمال شده بر روی ورق

۲-۳-۲-۳-۱- چسبندگی فیلم خشک به روش چهارخانه‌ای

چسبندگی پوشش بر روی ورق قلع‌اندود با استفاده از دستگاه تست چسبندگی (Cross cut tester) مدل (Elcometer107) مطابق با استاندارد ملی ایران به شماره ۲۵۰۹ [۱۴] انجام شد. این دستگاه با کشیدن خطوطی متقاطع روی سطح فیلم پخت شده با فواصل حدوداً یک میلی‌متر، میزان چسبندگی پوشش به سطح ورق زیرین را تعیین می‌کند. میزان چسبندگی سطح فیلم پخت شده بر روی ورق فلزی مطابق با استاندارد، حداکثر تا درجه ۲ (GT 2) مورد قبول می‌باشد.

۲-۳-۲-۳-۲- آزمون مقاومت فیلم خشک در برابر حلال استن

این آزمون به منظور تعیین مقاومت فیلم خشک در برابر حلال استن انجام شد. دستگاه آزمون شامل یک وزنه ثابت بوده که با استفاده از یک دسته عمودی به جلو و عقب حرکت می‌کند. زیر این دسته پنبه فشرده طوری قرارداده شده است که براحتی بر روی فیلم خشک پخت شده حرکت می‌کند. همچنین دستگاه

جدول ۳. فرمول نهایی لاک‌ها به همراه کد آن‌ها.

Table 3. The final coatings formulations as related to their codes.

Sample codes	Material	S	S1	S2	S3	S4
Nano SiO ₂		0	0.15	0.3	0.5	0.75
Epoxy resin		50	50	50	50	50
Titanium dioxide		20	20	20	20	20
solvent		15.39	15.24	15.09	14.89	14.64
Accelerator		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Hardener		14	14	14	14	14
Anti foaming agent		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Polyethylene wax		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Leveling agent		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Dispersant agent		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

درشت نمائی ۶ تا ۱۰ برابر بررسی می‌شود [۱۴].

۲-۳-۳-۵- آزمون مقاومت در برابر کنگره‌ای شدن فیلم خشک

به منظور بررسی پایداری و انعطاف‌پذیری پوشش‌ها در عملیات ایجاد کنگره‌ای روی بدنه این آزمون انجام شد. دستگاه کنگره‌زنی (Beading tester) قادر به ایجاد کنگره‌های موازی با عمق‌های قابل تنظیم بر روی ورق پوشش داده شده می‌باشد. پس از ایجاد Bead بر روی آزمون، نوار چسب روی سطح مورد آزمون چسبانده شده و با زاویه ۶۰ درجه و بصورت ناگهانی به طرف خود کشیده می‌شود. سپس پنبه آغشته به محلول سولفات مس اسیدی بر روی محل مزبور کشیده شده و پس از ده دقیقه آزمون با آب شسته می‌شود، وجود هرگونه ترک یا شکستگی احتمالی با استفاده از بزرگنما با درجه درشت نمائی ۶ تا ۱۰ برابر بررسی می‌شود. این نمونه‌ها نیز در آزمون‌های پاستوریزاسیون و استریلیزاسیون نیز استفاده می‌شود [۱۴].

۲-۳-۳-۴- مورفولوژی گسیل میدانی (FE SEM) آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی

جهت بررسی مورفولوژی سطح و نیز توزیع نانو ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA3 (شرکت TESCAN، چک)، همچنین برای تشخیص عناصر از طیف سنجی پراش انرژی پرتوایکس از طریق نقشه EDAX بهره گرفته شد. نمونه‌ها بر روی بستر پلاستیکی با ضخامت حدودی 25 ± 5 میکرون اعمال و بصورت هوا خشک پخت شدند. پس از خشک شدن کامل، پوشش‌ها از سطح بستر جدا شده و مورد آزمون قرار گرفتند [۱۴].

۲-۳-۳-۵- آزمون بررسی مقاومت شیمیایی پوشش آلی اعمال شده بر روی ورق فلزی

به منظور بررسی مقاومت شیمیایی پوشش اعمال شده بر روی ورق قلع‌اندود، آزمون‌های پاستوریزاسیون و استریلیزاسیون انجام شد. جهت آزمون، نمونه‌ها داخل بشر پر شده با محلول‌های شبیه‌ساز مطابق با استاندارد ملی ایران به شماره ۲۵۰۹، قرار گرفته، درب بشرها با فویل بسته شده و به مدت ۳۰ دقیقه از زمان جوش آمدن محلول‌ها پاستوریزه می‌شوند. در استریلیزاسیون، برای پوشش‌های داخلی آنها را در محلول‌های معادل‌سازی شده قرار داده و پس از بستن درب، عملیات استریل صورت می‌پذیرد. ورق‌های پوشش‌دار

دارای شماره‌انداز جهت ثبت تعداد دفعات رفت و برگشت می‌باشد. فیلم پخت شده در محل مخصوص قرار داده شده روی پنبه فشرده تا حدی استن اضافه می‌شود که کاملاً خیس شود سپس وزنه روی پنبه فشرده که بر روی آزمون مماس شده است توسط دسته دستگاه حداقل ۱۰ دور رفت و برگشت (۲۰ بار) جلو و عقب کشیده می‌شود تا جایی که با وزنه پانصد گرمی سطح فلز مشاهده نگردد. سپس آزمون به محلول سولفات مس اسیدی آغشته شده، پس از حداکثر ده دقیقه سطح آن شسته شده و با چشم غیر مسلح بررسی می‌شود. هیچگونه از بین رفتگی فیلم خشک (تشکیل رسوب مس) بر روی ورق فلزی نباید مشاهده شود [۱۴].

۲-۳-۳-۲- آزمون تعیین مقاومت فیلم خشک در برابر خراش (سختی پوشش)

این آزمون به منظور تعیین میزان مقاومت فیلم خشک در برابر خراش‌پذیری بر روی ورق فلزی انجام شد. دستگاه مورد استفاده قلم سختی‌سنج (Elcometer) (Dur-o-tester) با قطر سوزن یک میلی‌متر دارای سه فتر به رنگ‌های بی رنگ، قرمز و آبی که فترها بر اساس رنگشان محدوده متفاوتی از نیرو را به آزمون وارد می‌کنند، مطابق با استاندارد ملی ایران به شماره ۲۵۰۹، استفاده شد. جهت انجام آزمون، فیلم خشک مورد آزمون روی یک سطح صاف و سخت قرار داده شده و قلم سختی‌سنج با فتر متناسب بصورت عمودی و با کمترین نیرو روی سطح ورق قرار داده شده و به طول ۲۰ الی ۳۰ میلی‌متر به سمت پایین کشیده می‌شود. این عمل چندین بار در نقاط مختلف تکرار شده و هر بار نیروی فتر تغییر داده می‌شود تا جایی که اثر خراش بر روی فیلم خشک منجر به آشکار شدن سطح فلز گردد. حداقل عدد بدست آمده در فیلم‌های گرماسخت نباید کمتر از ۶۰۰ گرم نیرو باشد [۱۴].

۲-۳-۳-۴- آزمون مقاومت در برابر ضربه

پایداری فیلم پخت شده بر روی ورق فلزی با نیروی ضربه حاصل از وزنه در حال سقوط (مقاومت در برابر ضربه مستقیم و غیر مستقیم)، با استفاده از دستگاه تست ضربه مدل QCM (ساخت شرکت Sheen، انگلستان) و مطابق با استاندارد ملی ایران به شماره ۲۵۰۹ مورد بررسی قرار گرفت. پس از انجام ضربه، نوار چسب روی سطح ضربه خورده (بدون ایجاد خراش چهارخانه) چسبانده شده و با زاویه ۶۰ درجه و بصورت ناگهانی به طرف خود کشیده می‌شود. سپس پنبه آغشته به محلول سولفات مس اسیدی بر روی محل مزبور کشیده شده و پس از ده دقیقه آزمون با آب شسته می‌شود، وجود هرگونه ترک یا شکستگی احتمالی را با استفاده از بزرگنما با درجه

دمای کنترل شده ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت قرار داده شدند. پس از آن، هر یک از محلول‌های مهاجرت با طیف سنجی انتشار نوری پلاسمای جفت شده القایی تجزیه و تحلیل شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون چسبندگی فیلم خشک به روش چهارخانه‌ای (کراس کات)

همه نمونه‌های پوشش لاک از نظر چسبندگی مورد قبول بودند (GTO) که می‌تواند به اندازه ذرات و پخش یکنواخت آن‌ها مربوط باشد.

۳-۲- آزمون مقاومت فیلم خشک در برابر استن

تست پخت (استن) همه نمونه‌های پوشش لاک در حد قابل قبول (>۱۰۰) و مطابق با استاندارد ملی ایران به شماره ۲۵۰۹ بود که می‌تواند به دلیل دمای پخت مناسب و در نتیجه برقراری اتصالات عرضی (Cross linking) بهینه باشد. همچنین چسبندگی مناسب نانو ذرات در نمونه‌ها می‌تواند مانع از نفوذ شیمیایی استن در سطح فیلم (پخت شده) شود. همچنین می‌توان به مورفولوژی خاص نانوذرات سیلیس، میزان ترشوندگی، جذب روغن بالا و اتصال مطلوب با بایندر نانو سیلیس اشاره نمود.

۳-۳- آزمون مقاومت در برابر خراش (سختی)

با توجه به نتایج مندرج در جدول ۴، با افزایش میزان نانوذرات SiO₂ تا ۵/۰ درصد، میزان سختی یا خراش‌پذیری افزایش یافته و با افزایش بیشتر این نانوذره، میزان سختی یا خراش‌پذیری کاهش می‌یابد. بالا بودن میزان مقاومت به خراش نمونه‌های حاوی نانو SiO₂ می‌تواند به ذات SiO₂ و نیز به دلیل استحکام پیوند بین SiO₂ و اپوکسی باشد [۲۰]. همچنین SiO₂ خود دارای سختی بالایی بوده و با افزایش درصد وزنی نانوذرات SiO₂، مقادیر سختی را افزایش می‌دهد.

۳-۴- (آزمون ضربه) گوی در حال سقوط

همه نمونه‌ها از نظر مقاومت در برابر ضربه مورد تایید بوده و هیچگونه ترک و شکستگی در آنها دیده نشد. حضور نانو ذرات SiO₂ باعث بهبود در خواص مکانیکی من جمله مقاومت در برابر ضربه، خراش‌پذیری، همچنین پایداری حرارتی و غیره می‌شود که می‌تواند بدلیل برهمکنش فیما بین این ذرات با ماتریس و پخش یکنواخت آنها باشد. این نانو ذرات استحکام کششی را نیز افزایش

در محلول‌های معادل‌سازی شده‌ی اسیدی به مدت ۶۰ دقیقه در اتوکلاو قرار گرفتند. پس از گذشت زمان مذکور، نمونه‌ها خارج شده، با آب معمولی شسته و خشک شده سپس مورد بررسی قرار گرفتند.

۲-۳-۲- آزمون مهاجرت

۲-۳-۲-۱- آماده‌سازی نمونه‌ها (اعمال شرایط)

این آزمون با استفاده از دستگاه HPLC مدل (Agilent 1200 Series) انجام شد [۱۵]. ستون مورد استفاده از نوع Spherisorb ODS-2 و فاز متحرک مخلوط استونیتریل و آب به نسبت (۶۰:۴۰) بود. شناسایی هر کدام از ترکیبات (آنالیت‌ها) توسط آشکارساز فلورسانس انجام شد. نمونه ورق‌های با پوشش اپوکسی حاوی نانوذرات SiO₂ و نیز ورق با پوشش اپوکسی فاقد نانوذرات را در سل‌های مهاجرت از جنس فولاد ضد زنگ به مساحت سطح ۱/۹ دسی‌متر مربع و حجم ۹۸ میلی‌لیتر قرار داده و مطابق با استاندارد اتحادیه اروپا به شماره EN 13130-1 و با انتخاب از مشابه غذایی اسید استیک ۳٪ (وزنی/حجمی) بعنوان شبیه‌ساز B و مشابه غذایی اتانول ۲۰٪ (حجمی/حجمی) بعنوان شبیه‌ساز C شرایط گذاری شدند.

سل‌های مهاجرت پر شده پس از قرار گرفتن در دمای ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت نیم ساعت (شرایط استریلیزاسیون)، تحت شرایط زمانی و دمایی ۱۰ روز در دمای ۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد (یا شرایط تسریع یافته ۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) قرار گرفتند و پس از طی شرایط مذکور جهت بررسی میزان مهاجرت، مورد آزمون قرار گرفتند.

۲-۳-۲-۲- اندازه‌گیری میزان فلزات سیلیسیوم و قلع مهاجرت یافته

این آزمون به منظور بررسی میزان مهاجرت نانوذرات از پوشش لاک اپوکسی [۱۶، ۱۷] و نیز مهاجرت ناخالصی‌های احتمالی در تولید رزین‌های اپوکسی مصرفی و یا وجود کاتالیست‌ها به هنگام تولید رزین‌های اپوکسی، توسط دستگاه اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی (Perkin Elmer Optima ICP-OES 5300 DV) ، انجام شد [۱۸]. در این تحقیق، بررسی سمیت ICP (مهاجرت فلزات سنگین) شامل Sn و Si، در محلول اسید استیک ۳٪ (w/v) و اتانول ۲۰٪ (v/v) به عنوان شبیه‌سازهای غذایی مطابق با استاندارد EN13130-1 [۱۹] انجام شد. برای این منظور، نمونه‌های مورد آزمون بر روی ورق‌های قلع‌اندود مطابق با بند ۲-۳-۲ اعمال و پخت شدند. سپس نمونه‌های بدست‌آمده در سل‌های فلزی پر شده با شبیه‌سازها، در یک محفظه دمایی با

سیلان بر روی سطوح آن و پایه اپوکسی نسبت داد که منجر به تشکیل پیوندهای هیدروژنی با تراکم بالاتر شده است. افزایش ویژگی آبرگریزی پوشش لاک بدلیل ترکیبات آلی در نانوذرات سیلیس بوده، که منجر به دستیابی به سطوح بالاتری از سازگاری بین اجزای پوشش شده است. در نتیجه، پخش نانوذرات سیلیس را در زنجیره‌های پلیمری پوشش لاک اپوکسی آسان نموده است.

۳-۷- آزمون بررسی مقاومت شیمیایی پوشش پخت شده بر روی ورق فلزی قلع‌اندود

نتایج آزمون مقاومت شیمیایی نمونه‌ها در برابر محلول‌های شیمیایی مطابق با بند ۲-۲ در (جدول ۵) نشان داده شده است. بطور کلی نتایج نشان می‌دهند که مقاومت شیمیایی نمونه‌های پوشش‌های لاک، در مواجهه با محلول‌های اسیدی قابل قبول بوده

جدول ۵. نتایج آزمون مقاومت شیمیایی نمونه‌ها در برابر پاستوریزاسیون و استریلیزاسیون.

Table 5. Results of chemical resistance test of samples against pasteurization and sterilization.

Sample	Simulant 1	Simulant 2	Simulant 3
S	OK	OK	OK
S1	OK	OK	OK
S2	OK	OK	OK
S3	OK	OK	OK
S4	OK	OK	OK

و این نتایج صرف نظر از حضور و یا عدم حضور نانو ذرات و درصد آنها حاصل شده است. بنابراین می‌توان گفت که مقاومت شیمیایی حاصل به ساختار ماتریس رزینی بازگشته که رزین اپوکسی ایجاد نموده که خود بدلیل وجود گروه‌های عاملی متناسب می‌باشد. پوشش‌های لاک نیز مقاومت لازم در برابر مواجهه با محلول‌های شیمیایی در فرآیند استریلیزاسیون از خود نشان داده‌اند.

۳-۸- تعیین مهاجرت ویژه BADGE، BPA و مشتقاتش

تجزیه و تحلیل BADGE، BPA و مشتقاتش مطابق با مقررات کمیسیون (EC) به شماره ۲۴۲/۲۰۰۴ [۱۶] و بر اساس روش معتبرسازی شده داخلی و با استفاده از روش کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) انجام شد [۲۴]. شناسایی آنالیت‌ها (BADGE، BPA و مشتقاتش) از طریق زمان‌های نگهداری (RT) پیکها و با مقایسه پیک‌های استانداردهای مربوطه

1- Retention Time

جدول ۴. نتایج آزمون خراش پذیری.

Table 4. Hardness test results

Sample	Hardness test (gr)
S	600
S1	600
S2	600-650
S3	650-700
S4	600

و اثرات نقص بر عملکرد بستر شکننده را نسبتاً کاهش می‌دهند و مدول یانگ بطور قابل توجهی افزایش می‌یابد [۲۱، ۲۳].

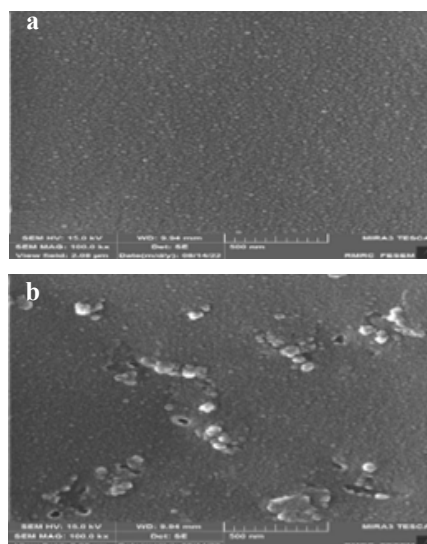
۳-۵- آزمون کنگره‌ای نمودن فیلم خشک

انعطاف پذیری همه پوشش‌ها در برابر عملیات ایجاد کنگره‌ای مورد تایید بودند که می‌تواند بدلیل پخت کامل نمونه‌ها و نیز انتخاب عامل سخت کننده (هاردنر) مناسب باشد.

۳-۶- مورفولوژی

۳-۶-۱- میکروسکوپ روبشی الکترونی

تصاویر پوشش اپوکسی حاوی نانو ذرات SiO_2 ، در دو موضع سطح و مقطع به ترتیب در اشکال ۱-a و ۱-b مشاهده می‌شود. پراکندگی خوب نانوذرات سیلیس را می‌توان به شکل کروی و تعامل قابل توجه آنها بین گروه‌های عاملی دی متیل دی کلرو

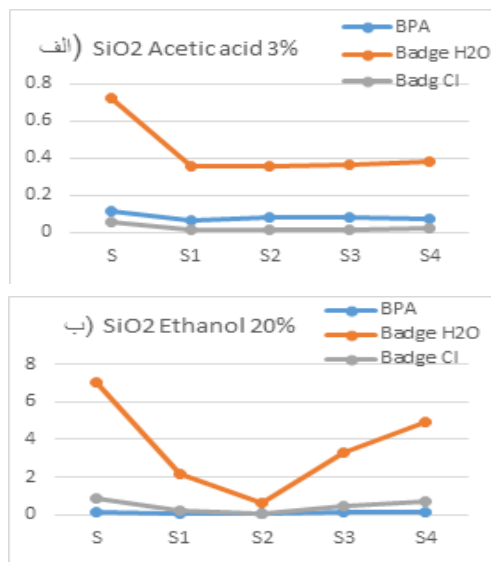


شکل ۱. میکروگراف‌های SEM متعلق به پوشش S2 (پوشش اپوکسی حاوی ۰.۳٪

نانو SiO_2). (الف) نمای سطحی (ب) نمای مقاطع در بزرگنمایی ۵۰۰ nm. Figure 1. SEM micrographs belong to the coating S2 (epoxy (coating contains 0.3% nano SiO_2); surface-view (a

.(cross-view (b

۳/۳۹۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم و ۰/۵۴۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. مطابق با (شکل ۳ الف و ب))، برخی از نمونه‌های پوشش‌های ارزیابی شده در محدوده‌های مجاز مقررات اتحادیه اروپا بودند

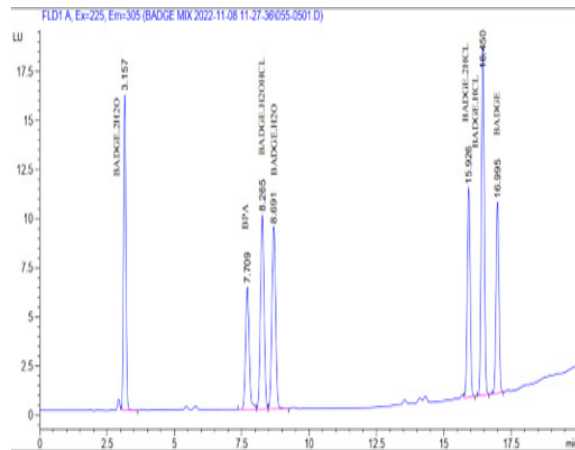


شکل ۳. (الف). مهاجرت BADGE و مشتقات هیدرولیز شده و هیدروکلریک آن از طریق پوشش اپوکسی حاوی نانوذرات SiO₂ داخل شبیه‌ساز مواد غذایی استیک ۳٪. (ب). مهاجرت BADGE و مشتقات هیدرولیز شده و هیدروکلریک آن از طریق پوشش اپوکسی حاوی نانو ذرات SiO₂ به شبیه‌ساز مواد غذایی اتانول ۲۰٪.

Figure 3. (a) Migration of BADGE and their hydrolyzed and hydrochloric derivatives via epoxy coating containing SiO₂ nanoparticles into the acetic acid 3%, (b) migration of BADGE and their hydrolyzed and hydrochloric derivatives epoxy coating containing SiO₂ nanoparticles into the ethanol 20%.

[۱۵، ۲۶]. با این حال، پوشش‌های حاوی ۰/۱۵ درصد نانو ذرات SiO₂ در اسید استیک ۳ درصد و ۰/۳ درصد نانو ذرات SiO₂ در اتانول ۲۰ درصد، کمترین مهاجرت BADGE (BADGE و مشتقات هیدراته و هیدروکلراید آن) را نشان دادند. نرخ مهاجرت بیسفنل A در هر دو مشابه غذایی دارای تغییر معنی‌داری می‌باشد. با افزایش میزان نانو ذرات سیلیس به نمونه‌های پوشش لاک، میزان مهاجرت در هر دو شبیه‌ساز غذایی دستخوش تغییر شده است. به نظر می‌رسد در ابتدا، پس از اعمال و پخت پوشش اپوکسی بر روی ورق‌های قلع اندود، حفره‌ها و سوراخ‌های ایجاد شده بین زنجیره‌های پلیمری توسط نانو ذرات اشغال شده و باعث مسدود شدن آنها می‌شود. این امر باعث تغییر مسیر حرکت ترکیبات مهاجرت کننده (بیسفنل A و مشتقات BADGE) از حالت مستقیم به یک مسیر پریپیچ و خم می‌گردد، لذا سرعت مهاجرت بیسفنل A و مشتقات BADGE کاهش یافته است. سپس با افزودن بیشتر نانوذرات در

(BPA و BADGEs) و تعیین مقدار آنالیت‌ها از طریق رسم منحنی کالیبراسیون انجام و برون‌ابی شد. منحنی‌های کالیبراسیون از طریق محاسبه سطح زیر پیک برای هر آنالیت در مقابل غلظت آنالیت به عنوان پاسخ آشکارساز برابر برای



شکل ۲. کروماتوگرام مخلوط استاندارد BPA و BADGEs (4ppm).

Figure 2. The chromatogram of BPA and BADGEs standards mixture (4 ppm).

بیسفنل A و همه ایزومرهای BADGE استاندارد رسم شدند [۲۵]. بر طبق مقررات اتحادیه اروپا به شماره ۱۰/۲۰۱۱(۲۰۲۳) EU [۲۶]، میزان مهاجرت ویژه (SML) بیسفنل A برابر ۰/۰۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد، همچنین بر اساس دستورالعمل اتحادیه اروپا (EC) به شماره ۱۸۹۵/۲۰۰۵ (اتحادیه اروپا، ۲۰۰۵) [۱۵]، میزان مهاجرت ویژه برای BADGE و مشتقات هیدرولیز شده آن (BADGE·H₂O و BADGE·2H₂O)، حداکثر ۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم و برای مشتقات هیدروکلریک، (BADGE·HCl و BADGE·2HCl و BADGE·H₂O·HCl)، به مقدار یک میلی‌گرم بر کیلوگرم [۲۷-۲۹] است. در نمونه پوشش لاک حاوی نانوذرات SiO₂ به شماره S2 در مشابه غذایی اسید استیک ۳٪، میزان مهاجرت ویژه (SML) بیسفنل A برابر ۰/۰۴۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم و همچنین مقادیر BADGE و مشتقات هیدرولیز شده آن برابر ۰/۱۱۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم و مشتقات BADGE هیدروکلره برابر صفر می‌باشد که کمترین مقدار در نمونه‌ها می‌باشد.

میزان مهاجرت ویژه (SML) بیسفنل A در نمونه‌های پوشش لاک حاوی نانوذرات SiO₂ در مشابه غذایی اتانول ۲۰٪، تغییر داشته و در نمونه پوشش لاک حاوی نانوذرات SiO₂ به شماره S2 دارای کمترین مقدار خود، یعنی برابر ۰/۰۵۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. همچنین میزان مهاجرت BADGE و مشتقات هیدرولیز شده و هیدروکلره آن در این نمونه کمترین مقدار و به ترتیب مقادیر

مهاجرت ترکیبات بیسفنل A و مشتقات بیسفنل A دی گلیسیدیل اتر، می‌تواند استفاده از نانوذرات در فرمولاسیون پوشش‌های لاک اپوکسی باشد. در این تحقیق نانوذرات دی اکسید سیلیسیوم (سیلیس) در فرمولاسیون پوشش لاک اپوکسی وارد شده، سپس کیفیت لاک اعمال شده از نظر خواص فیزیکی، مکانیکی، شیمیایی و در نهایت ایمنی از نظر میزان مهاجرت نانوذرات و ترکیبات بیسفنل A و مشتقات بیسفنل A دی گلیسیدیل اتر مورد آزمایش قرار گرفت.

نتایج نشان دادند که عملکرد نانو ذرات در پوشش اپوکسی مناسب بوده و عملکرد مطلوب در حد تامین استانداردهای رایج بدست می‌آید. آزمون اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی نشان داد که خروج عنصر قلع در پوشش‌های حاوی ۰/۳٪ نانو ذرات دی اکسید سیلیسیوم داخل شبیه‌سازهای اسید استیک ۳٪ درصد و اتانول ۲۰٪ در مقایسه با پوشش اپوکسی فاقد نانو ذرات، به میزان ۵ درصد کاهش داشته و میزان مهاجرت عناصر سیلیس

فرمولاسیون پوشش لاک، سرعت مهاجرت این ترکیبات افزایش یافته که می‌تواند ناشی از کاهش دانسیته پخت پوشش لاک باشد. بطوری که با افزایش نانوذرات (ترکیبات معدنی)، باعث ایجاد حائل مابین زنجیره‌های پلیمری گشته و این امر منجر به ایجاد ممانعت در برقراری اتصالات عرضی مابین زنجیره‌های پلیمری می‌شوند. بنابراین نانوذرات به دلیل انرژی سطح بالایی که دارند، تمایل به تجمع در ماتریس اپوکسی داشته و دانسیته پخت سیستم را کاهش می‌دهند که بر خواص پوشش‌ها تأثیر منفی می‌گذارد [۳۰].

۳-۹- اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی

نتایج مهاجرت عناصر Si و Sn از پوشش لاک اپوکسی در (جدول ۶) ارائه شده است.

با توجه به (جدول ۶)، به نظر می‌رسد که مقدار عناصر مهاجرت نموده مشابه غذایی اسید استیک ۳٪ بیشتر از اتانول ۲۰٪ بوده و همچنین وجود نانو ذرات در فرمولاسیون لاک، میزان مهاجرت

جدول ۶. انتشار Sn و Si از نمونه F2، داخل شبیه سازهای مواد غذایی با استفاده از آزمون ICP.

Table 6. Sn, Ti and Si were liberated in to the simulant by the ICP test.

Compound	S2	S	S2	S	Maximum level (mg/kg wet weight)
	Acetic acid 3%	Acetic acid 3%	Ethanol 20%	Ethanol 20%	
Simulant					
Si (ppm)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	not limited (EU list. 10/2011)
Sn (ppm)	0.118829	0.224832	0.014452	0.0206	<200 (EC 242/2004)

و تیتانیوم نیز در کمترین مقدار خود و در محدوده مجاز مقررات و قوانین رایج بوده است. مهاجرت ویژه با دستگاه HPLC نشان داد که خروج BADGE و مشتقات هیدراته و هیدروکلراید آن درون شبیه‌سازهای مواد غذایی اسید استیک ۳٪ و اتانول ۲۰٪ در پوشش حاوی ۰/۳ درصد نانو ذرات SiO₂ کمترین میزان مهاجرت بوده که بیانگر ایمن بودن استفاده از این پوشش‌ها بعنوان لاک جایگزین اپوکسی در پوشش قوطی مواد غذایی می‌باشد. نرخ مهاجرت بیسفنل A در هر دو شبیه‌ساز غذا تغییر معنی‌داری نداشته و کمترین میزان مهاجرت در درصدهای وزنی مختلف نانو ذرات سیلیس و در هر دو شبیه‌ساز غذایی بوده است.

Sn از پوشش لاک به مشابه غذایی را کاهش داده است. همچنین بین میزان مهاجرت عناصر Si در پوشش حاوی نانوذرات نسبت به پوشش فاقد این نانوذرات تفاوت معناداری وجود ندارد. یعنی مهاجرت نانوذرات به داخل مشابه غذایی ناچیز بوده و وجود آن‌ها تأثیری بر ایمنی پوشش‌ها نداشته است. سمیت ذرات سیلیس نیز در محدوده قابل قبولی تعریف شده است (جدول ۶). در مجموع، مشاهدات نشان می‌دهد که همه نمونه‌ها از نظر مهاجرت نانوذرات و ناخالصی‌های محتمل در محدوده مجاز قرار دارند. منبع Si در نمونه‌های S، ممکن است با ناخالصی‌ها، کاتالیزورهای موجود در رزین و یا انتشار زیرلایه قلع به دست آید.

۴- نتیجه‌گیری

وجود ترکیبات مخاطره آمیز و نایمن مانند بیسفنل A و مشتقات بیسفنل A دی گلیسیدیل اتر در پوشش‌های لاک اپوکسی و احتمال مهاجرت این ترکیبات به مواد غذایی، باعث ایجاد نگرانی در صنعت غذا گردیده است. یکی از راهکارهای کاهش انتقال و

۵- مراجع

- [1] م. خانقاه، 1387 "بررسی ترکیبات مهاجرت کننده از بطریهای PET به درون انواع روغن های بسته بندی شده در ایران" اداره کل آزمایشگاههای کنترل غذا و دارو وزارت بهداشت، [2] "درمان و آموزش پزشکی [3] Li, H., Li, H., Wu, X., Wu, Y., Zhang, J., Niu, Y., ... & Shao, B. (2022). Human dietary exposure to bisphenol-diglycidyl ethers in China: Comprehensive assessment through a total diet study. *Environment International*, 170, 107578.
- [4] B. Page, M. Edwards, and N. May, 2011, "Metal Packaging," Wiley Online Libr.
- [5] "Commission Regulation (EC) No 1895/2005 of 18 November 2005 on the restriction of use of certain epoxy derivatives in materials and articles intended to come into contact with food."
- [6] A. M. Riquet, R. Cedex, and C. D. R. De, 2012 "Journal of," vol. 46, no. 12, pp. 5254–5261,
- [7] Lestido-Cardama, et al., *Food Sci. Food Saf.*, 2022, vol. 21, no. 4, p. 3558. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12976>.
- [8] P. A. Saliba, A. P. Mansur, and H. S. Mansur, 2016., *J. Nanomater.*, vol. 2016, "Advanced Nanocomposite Coatings of Fusion Bonded Epoxy Reinforced with Amino-Functionalized Nanoparticles for Applications in Underwater Oil Pipelines,"
- [9] Yeganeh, S.P. et al., 2023," A novel strategy for foodstuff can coatings: Hybrid resinous materials beside silica nanoparticles <https://doi.org/10.1080/10601325.2023.2200392>."
- [10] T. A. Nguyen, et al., 2016., " J. Nanosci. Nanotechnol., vol. 16, no. 9, pp. 9874–9881, "Effect of nanoparticles on the thermal and mechanical properties of epoxy coatings. "
- [11] K. Ollik and M. Lieder, 2020, *Coatings*, vol. 10, no. 9, pp. 1–27, "Review of the application of graphene-based coatings as anticorrosion layers. "
- [12] Geueke, B., *FPF Dossier: 2016*, p. 1." *Can Coatings, Food Packaging Forum*," <https://doi.org/10.5281/zenodo.200633>.
- [13] Layeghi, S. et al., 2024," Effect of TiO_2 and SiO_2 Nanoparticles on the Bisphenol A Diglycidyl Ether (BADGE) and its Derivatives Migration from Food Can Coatings://doi.org/10.1134/S2070205124701831."
- [14] استاندارد ملی ایران 2509 تجدید نظر دوم 1399، بسته بندی، [15] پوشش های آلی مورد مصرف در بسته بندی فلزی، روش های آزمون
- [15] Commission Regulation (EC) no. 1895/2005 of 18 November 2005 on the Restriction of Use of Certain Epoxy Derivatives in Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food.
- [16] Commission Regulation (EC) no. 242/2004 of 12 February 2004 Amending Regulation (EC) no. 466/2001 as Regards Inorganic Tin in Foods.
- [17] J. Bott, A. Störmer, and P. Albers, 2018, no. October 2017, pp. 112–121, vol. 16, "Investigation into the release of nanomaterials from can coatings into food," *Food Packag. Shelf Life*.
- [18] J. Bott, A. Störmer, and P. Albers, 2018, no. October 2017, pp. 112–121, vol. 16, "Investigation into the release of nanomaterials from can coatings into food," *Food Packag. Shelf Life*.
- [19] BS 13130-1:2004: Materials and Articles in Contact with Foodstuffs. Plastics Substances Subject to Limitation— Part 1: Guide to Test Methods for the Specific Migration of Substances from Plastics to Foods and Food Simulants and the Determination of Substances in Plastics and the Selection of Conditions of Exposure to Food Simulants, 2004.
- [20] N. Tahmassebi., et al., 2010," Effect of addition of hydrophobic nano silica on viscoelastic properties and scratch resistance of an acrylic/melamine automotive clearcoat"
- [21] Amerio, E. et al., (2008), *Polymer, Progress in Organic Coatings*, 62(2), 129-133." Scratch resistance of nano-silica reinforced acrylic coatings."
- [22] Sprenger, S. (2013)., 130(3), 1421-1428. Epoxy resin composites with surface modified silicon dioxide nanoparticles: A review. *Journal of Applied Polymer Science*.
- [23] Sprenger, S. (2013)., 130(3), 1421-1428. Epoxy resin composites with surface modified silicon dioxide nanoparticles: A review. *Journal of Applied*

Polymer Science.

[24] Guo, M., He, M., Zhong, J., He, Q., Ismail, B. B., Chen, G., & Liu, D. (2020). High-performance liquid chromatography (HPLC)-fluorescence method for determination of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) and its derivatives in canned foods. *Science of the Total Environment*, 710, 134975.

[25] Zhang, C., Hu, J., Song, J., Wu, M., & Zhang, Z. (2021). Development of ic-ELISAs for the Detection of Bisphenol A Diglycidyl Ether and Its Derivatives in Canned Luncheon Meats. *ACS Food Science & Technology*, 2(1), 160-168.

[26] Commission Regulation (EU) no. 10/2011 of 14 January 2011 on Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food. Accessed July 11, 2023.

[27] Bailey, A. (2022). US regulatory considerations and recent developments on can coatings. *Global Legislation for Food Contact Materials*, 145-169.

[28] A. N. Payzullaev, B. A. Allaev., et al., (2023), The Impact of Silicon Dioxide Nanoparticle Size on the Viscosity and Stability of Nanofluids: A Comprehensive Study.

[29] Sirot, V., et al., 2021, vol. 149, p. 106393 SPELL: 1. *OK Environ. Int.*, <https://doi.org/10.1016/j.environ.2021.106393>.

[30] Xia, R., et al., 2023, *Polymers*, vol. 15, no. 7, p. 1756. <https://doi.org/10.3390/polym15071756>.