مجلة
علوم التصميم والفنون التطبيقية

أثر هجرة مونيمرات البوليمر الحرة على تحديد مدى صلاحية الأنواع المختلفة لعبوات البولى بروبلين الصلب لتغليف المنتجات الغذائية

سارة إبراهيم عبد الرحمن رمضان

مدرس بقسم الإعلان والطباعة والنشر كلية الفنون التطبيقية ، جامعة بنها ، مصر

Submit Date:2023-11-30 01: 15:42 | Revise Date: 2024-05-14 11: 49: 57 | Accept Date: 2024-05-15 22:31:43

DOI:10.21608/jdsaa.2024.252099.1391

ملخص البحث:-

تتوافر ثلاثة انواع من البولى بروبلين المستخدم فى الأغلفة الصلبة للأغذية وهى بولي بروبلين هوموبوليمر ، بولي بروبلين كوبوليمر تصادمى و بولى بروبلين مشترك عشوائي يختلف كلا منهم فى تركيبه الكيميائي وخواصه واستخداماته . ويتم تشكيل عبوات البولى بروبلين الصلب على ماكينة الحقن فى مجموعة من المراحل تبدأ بإنصهار كريات البولى بروبلين ثم تشكيلها داخل قالب وصولا إلى عملية التبريد بعد القولبة. و قد أدى إستخدام مواد التغليف البوليمرية إلى زيادة المخاوف بشأن انتقال المكونات غير المرغوب فيها كبعض جزيئات من المونيمرات الحرة إلى الأطعمة مما أدى إلى احتمالية التأثير السلبى على جودة المنتج وكذلك سلامة المستهلك . وتركز هذه المخاوف عمومًا على مستويات المونيمرات المتبقية والمواد المضافة إلى البلاستيك مثل الملدنات والمذيبات الموجودة في البوليمرات المخصصة عند الاتصال المباشر بالغذاء وتحتوي جميع البوليمرات على كميات صغيرة من المونيمرات الحرة التي تركت دون تفاعل من تفاعل البلمرة و يحتمل أن تكون هذه المكونات متاحة للهجرة إلى الأغذية الموجودة داخل العبوة. و لتحديد مدى إنتقال الجزيئات أو المونيمرات الحرة من العبوة إلى الغذاء يتم قياس الهجرة بمحاكاة المواد الغذائية . تُستخدم المحاكيات الغذائية كبدائل للأغذية بسبب تبسيط التحليل الكيميائي . يتطلب الكشف الكيميائي والكمي طرقًا تحليلية محددة لكل مادة كيميائية يتم تطويرها خصيصًا لكل نوع من أنواع المواد الغذائية . تختلف المحاكاة الغذائية من حيث خواصها الكيميائية بما يمثل عدة أنواع مختلفة من الأطعمة. وذلك للمفاضلة بين الأنواع المختلفة للبولى بروبلين المستخدم فى عبوات التغليف الصلبه من حيث الأقلهم هجرة حسب طبيعة الغذاء المغلف بما يقلل الإضرار بصحة المستهلك.

الكلمات المفتاحية:-

بولي بروبلين هوموبوليمر homo - polymer pp
بولي بروبلين كوبوليمر تصادمى impact
بولى بروبلين -copolymer pp
بولي بروبلين مشترك عشوائي Random Copoly- mer pp
هجرة البوليمرالحر migration of free monomer
المحاكيات الغذائية Food simulators

المقدمة introduction :

إن الاختيار الجيد للعبوة البلاستيكية لتغليف المواد الغذائية من أولويات التغليف الجيد ونظرًا لأنه يتم إنتاج العبوات البلاستيكية من خلال عملية البلمرة حيث يتم ربط المونيمرات أو وحدات البناء معًا، فإن بقايا المونيمر تظل موجودة دائمًا في العبوات البلاستيكية، وبصفة عامة بات لزاما تصنيع عبوات تتصف بعدم التفاعل مع المنتج الغذائى داخلها بما يحقق الجودة العالية فى التغليف والحفظ والتداول الأمن وصولا لحماية صحة المستخدم النهائي بتوفير عبوة أمنه تحقق جودة التغليف، وتستخدم خامة البولي بروبلين بكل أنواعها فى تصنيع عبوات التغليف الصلبة على نطاق واسع فى السوق المصرى لما يتمتع به من خواص ترابط جيد بين جزيئاته بما جعله يحقق أقل هجرة مقارنة بالأنواع البلاستيكية الاخرى المستخدمة فى تصنيع العبوات.

وتستخدم ثلاثة أنواع من البولى بروبلين فى تشكيل العبوات الصلبة فى السوق المصرى دون مراعاة مدى توافق الخامة مع طبيعة الغذاء المغلف بما يحقق أقل تفاعل مع العبوة ويحقق تغليف أكثر فاعلية بالحفاظ على المنتج أمنًا وصولا للمستهلك.

* وبناءا عليه تلخصت مشكله البحث Research Problem فى الإستخدام العشوائى للأنواع المختلفة لعبوات البولى بروبلين الصلب فى تغليف المواد الغذائية دون مراعاة إختيار نوع عبوة البولى بروبلين المناسبة لنوعية الغذاء المغلف بداخلها ؛ بما يحقق أقل تفاعل بين الجزيئات الحرة لبوليمر العبوة والغذاء المغلف.

- تحديد فترة صلاحية المنتجات دون الأخذ فى الإعتبار بفترة الصلاحية الأطول للعبوة الملامسة للغذاء والتى تؤثر بشكل أساسى على صلاحية المنتجات أيضا.

* كما أصبح هدف البحث Research aims : المفاضلة بين أنواع البولى بروبلين المتداول فى السوق المصرى والمستخدم لتصنيع العبوات البلاستيكية الصلبة.

- الإستخدام الأمثل للخامات لتحقيق الإستفادة القصوى من وظيفتها فى التغليف الآمن الجيد علاوة على ضمان عدم حدوث تفاعل بين الغذاء و عبوة التغليف خلال فترة صلاحية محددة.

- مراعاة خواص ونوعيه عبوة التغليف ضمن إعتبارات تحديد فترة صلاحية المنتجات الغذائية المغلفة ؛ لمساهمة خامة التغليف فى تلف الاغذية من خلال التفاعل معها.

* تكمن أهمية البحث Research importance فى

- تحقيق التغليف البلاستيكى الآمن للمنتجات الغذائية (للأنواع المختلفة لعبوات البولى بروبلين الصلب) بما يحقق الحفاظ على سلامة صحة الإنسان .

- الحد من تغير الخواص الفيزيائية للأغذية المغلفة بعبوات البولى بروبلين الصلب بما يؤثر على مدى سلامتها وصلاحيتها للإستخدام مما يؤدى للتأثير السلبى على صحة الإنسان .

- تصنيف الأنواع المختلفة لعبوات البولى بروبلين الصلبة المستخدمة فى التغليف (هوموبوليمر - كوبوليمر العشوائي - كوبوليمر تصادمى) من حيث نوعية الأغذية المناسبة للتعبئة فيها بما يضمن حدوث أقل هجرة للمونيمرات الحرة من العبوة إلى المنتج الغذائى المغلف بداخلها .

* إتبعت منهجية البحث Research methodology

إستخدام المنهج الوصفى والتجريبى لقياس القيم المتغيرة للبوليمرات الحرة المهاجرة من جدار عبوة التغليف الصلبة المصنعة من الأنواع المختلفة للبولى بروبلين والمفاضلة بينها من حيث مدة صلاحية الحفظ بها من خلال القياس بمواصفة قياسية (ISO 7040/2020) وقياس الهجرة بإستخدام المحاكيات الغذائية.

محاورالبحث Research limited

الإطارالنظري :

تصنيف اللدائن الحرارية بشكل عام مع توصيف البولي بروبلين وتركيبه الكيميائى وتوصيف لأنواعه المختلفة المستخدمة فى صنع عبوات التعبئة والتغليف الصلبة وكيفية تصنيع خامة البولى بروبلين على شكل كريات (خرز) مع تناول القولبة بالحقن و ميكانيكية تشكيل عبوات البولى بروبلين بالحقن لتشكيل عبوات صلبة على ماكينة التشكيل بالحقن وماهية التعبئة الفعالة مع ذكر خواص المقاومة الكيميائية والفيزيائية والحرارية للبولى بروبلين و معدل تدفق الذوبان (MFR) كما تناول الجانب النظرى خواص المقاومة الكيميائية والفيزيائية للبولى بروبلين وهجرة البوليمر وأنواعها مع ذكر العوامل التي تؤثر على كمية ومعدل الهجرة الهجرة الكلية وقياس الهجرة وفقا لطبيعه المنتج الغذائى المغلف بإستخدام المحاكيات الغذائية .

الإطار التطبيقى:

تجارب لقياس :-

١.الهجرة الكلية لمونيمرات البوليمر الحرة للأنواع المختلفة للبولى بروبلين المستخدمة فى تصنيع عبوات التغليف الصلبه و ذلك للمفاضلة بينهم من حيث الأعلى فى نسب الهجرة من جدار العبوة إلى الغذاء داخل العبوة وبالتالى فساد الأطعمة المغلفة.

٢. الهجرة بإستخدام المحاكيات الغذائية للأنواع المختلفة لعبوات البولى بروبلين وذلك لتحديد النوع المناسب من البولى بروبلين لتغليف المنتج حسب طبيعه مكوناته بما يحقق نسب هجرة أقل من العبوة إلى المنتج .

موضوع البحث Research topic:

أولا : المحور النظرى

تصنف اللدائن الحرارية إلى مجموعتين:
١.اللدائن الحرارية السلعية

(commodity thermoplastics):

وتغطي هذه المجموعة المواد البلاستيكية الرئيسية ومنها : البولي إيثيلين والبولي بروبلين والبولي ستايرين والبولي فينيل كلوريد.

٢. اللدائن الحرارية الهندسية (Engineering thermoplastics) :

وترتبط المنتجات في هذه الفئة بتطبيقات الهندسة الكهربائية والميكانيكية. قد يؤدي استخدام هذه المواد البلاستيكية إلى استبدال مواد أخرى مثل المعادن والمكونات الحاملة. ومنها : البولي سيلفون والنايلون والبولي كربونات.

ومع ذلك ، تتميز اللدائن الحرارية باللين عند التسخين والتصلب عن طريق التبريد وهي ميزة في إجراءات المعالجة مثل البثق أو القولبة بالحقن حيث يمكن إعادة تدوير الهالك منها أثناء المعالجة.

وبشكل عام يصنف البلاستيك إلى مجموعات رئيسية :

١. البلاستيك اللدن بالحرارة thermoplastics

٢. اللدائن (المطاط الصناعى) elastomers

٣.البلاستيك المتصلب بالحرارة thermosets

٤. مركبات البوليمر polymer compounds

ويصنف البولى بروبلين تبعا للبلاستيك اللدن بالحرارة thermoplastics التى تتواجد فى إحدى صورتين إما غير متبلورة أو شبه بلورية. على الرغم من أن مادة البولي بروبلين قاسية إلى حد ما ، إلا أنها ليست هشة مثل المواد البلاستيكية الشائعة لتغليف المواد الغذائية. تشمل المواد الغذائية التي تستخدم مادة البولي بروبلين للتغليف حاويات الزبادي والجبن الكريمي / القشدة الحامضة والوجبات الجاهزة للأكل وحاويات VSP.

البولي بروبلين Polypropylene (PP) :-

هو بوليمر غير مكلف لدن بالحرارة يتمتع بخصائص استثنائية مثل مقاومة الحرارة العالية وصلابة الأبعاد . ويعتبر من الخامات البلاستيكية التى تستخدم على نطاق واسع لصنع الأغلفة البلاستيكية الصلبه (عبوات) والمرنة (أكياس) ، ويمثل ١٦٪ من سوق البلاستيك العالمي . تكتسب تركيبات عديدة من PP مع الألياف

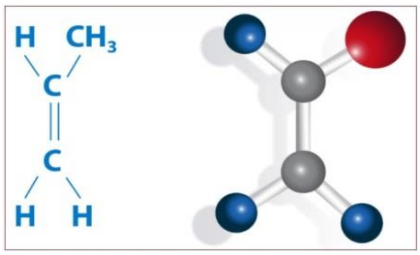
الطبيعية والصناعية أهمية بسبب خصائصها الحرارية والميكانيكية . يتمتع PP بمقاومة عالية للضغط.
و بمقاومة كيميائية ممتازة ويمكن معالجته من خلال العديد من طرق التحويل مثل القولبة بالحقن والبثق . والبولي بروبلين عبارة عن بوليمر تم تحضيره بشكل تحفيزي من البروبلين.

هناك العديد من أنواع البولى بروبلين يتم استخدام كل نوع لتطبيقات متميزة بسبب الاختلافات في الخصائص الفيزيائية مثل الصلابة والشفافية ومقاومة الحرارة وما إلى ذلك.

التركيب الكيميائى للبولي بروبلين :

هو منتج بتروكيميائي متقدم مشتق من مونيمر أوليفين بروبلين. يتم إنتاج البوليمر من خلال عملية اتصال مونومر تسمى البلمرة بالإضافة.

في هذه العملية ، تتم إضافة الحرارة والإشعاع عالي الطاقة المحفز لدمج المونيمرات معًا.وبذلك يتم بلمرة جزيئات البروبلين إلى جزيئات أو سلاسل بوليمر طويلة جدًا.تختلف خصائص البولي بروبلين وفقًا لظروف العملية ومكونات البوليمر المشترك والوزن الجزيئي وتوزيع الوزن الجزيئي .البولي بروبلين عبارة عن بوليمر فينيل يتم فيه ربط كل ذرة كربون بمجموعة ميثيل يحتوي على أقل كثافة بين البلاستيك ويعرف باسم اللدائن الحرارية حيث يتحول إلى سائل عند وصوله إلى نقطة الانصهار نظرًا لكونه لدنًا حراريًا بطبيعته ، يعتبر PP مفيدًا للغاية في العديد من الصناعات لأنه يمكن تسخينه وتبريده وإعادة تسخينه دون التسبب في تدهور كبير في تركيبته الأساسية. ، يعتبر PP أحد البوليمرات الأكثر استخدامًا لتصنيع العبوات حيث يتمتع باستقرار حراري جيد ، ومقاومة كيميائية ، وقوة ميكانيكية ، وتكلفة منخفضة ؛ ويمكن التعبير عن تركيبه الكيميائى كما هو موضح في الشكل (١).



شكل (١) - يوضح التركيب الكيميائى للبولى بروبلين

http://www.petrocuyo.com/es/ tecnologia (17 may 2023)

هذا المنتج غير مخصص لتغليف المنتجات الدوائية / الطبية . يفضل ألا تتجاوز درجة حرارة التخزين ٥٥٠ م حيث تؤدى ظروف التخزين السيئة إلى تدهور الجودة مثل تغير اللون والرائحة الكريهة وعدم كفاية أداء الخامة . و من الأفضل تشغيل الخامة في غضون ٦ أشهر بعد تصنيعها. تصنف أنواع البولي بروبلين المستخدمة فى صنع عبوات التعبئة والتغليف كالأتى :-

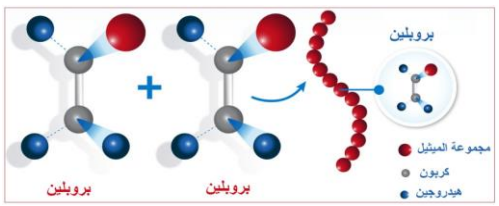
١. بولي بروبلين هوموبوليمر .
٢. بولي بروبلين كوبوليمر عشوائي.
٣. بولي بروبلين كوبوليمر تصادمى .

ويتم إستعراض كلا منهم كالتالى :-

1 - بولي بروبلين هوموبوليمر(HPP)

homo-polymer Polypropylene :

تتكون من سلاسل بوليمر لها نفس التركيب الكيميائي (تتكون فقط من جزيئات البروبلين) في صورة صلبة شبه بلورية . يُظهر HPP مستوى عالٍ من الصلابة في درجة حرارة الغرفة ونقطة انصهار عالية ولكن شفافية أقل بالإضافة إلى صلابة عالية ويوضح شكل (٢) تركيبه الكيميائى.



شكل (٢) - يوضح التركيب الكيميائى للهوموبوليمر بولي بروبلين

http://www.petrocuyo.com/es/ tecnologia (17 may 2023)

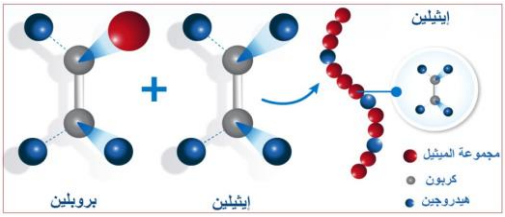
٢. بولى بروبلين مشترك عشوائي

Random Copolymer Polypropylene(RCP)

تحتوي سلسلة البوليمر على تركيبة كيميائية مختلفة ؛ تتكون من امتدادات من مادة البولي بروبيلين مرتبطة بجزيئات من كومونيمر (إيثيلين) تقع بشكل عشوائي على طول السلسلة بمستويات في حدود (١- ٨) ٪. كما موضح تركيبه الكيميائى شكل (٣) نتيجة لهذا ، هناك انخفاض في المجال البلوري للمادة ، مما يؤدي إلى شفافية عالية ونقطة انصهار أقل.

يعطل الإيثيلين البنية العادية للبولي بروبلين ويؤدي إلى تقليل التوحيد البلوري في البوليمر. حيث تتواجد علاقة عكسية بين محتوى الإيثيلين والسمك البلوري مما يعني أنه كلما زاد محتوى الإيثيلين، تقل سماكة البلورات تدريجيًا مما يؤدي إلى الوصول إلى نقطة انصهار أقل. عادة ما يكون للبوليمرات المساعدة خصائص صلابة أفضل قليلاً ، ونقطة انصهار منخفضة ومرونة معززة. كما يحتوي على إضافات مضادة للكهرباء الساكنة ؛ ومن أهم الخصائص المميزة له :-

- شفافية فائقة و إنخفاض درجة حرارة المعالجة .
- لمعان جيد
- الذوبان التام بما يحقق التدفق العالى .
- الإنتاجية العالية مع تحقيق الاستدامة.



شكل (٣) - يوضح التركيب الكيميائى بولى بروبلين مشترك عشوائي

http://www.petrocuyo.com/es/ tecnologia (17 may 2023)

أهم تطبيقاته : الحاويات والصناديق الشفافة رقيقة الجدران والأدوات المنزلية والأغطية موضح بعض منها فى شكل (٤) ويوضح الجدول (١) أهم مميزاته والإختصارات الرمزية لها.

.

مميزات بولى بروبلين مشترك عشوائي			
١.(خالى من الفثالات) للحفاظ على سلامة المستهلك		٥.(تدفق عالي الجودة للجدران الرقيقة) :إمكانية التغليف الأخف واستخدام مواد تغليف أقل	
٢(قلة وقت التصنيع مما يؤدي إلى انخفاض الطاقة، تكاليف المعالجة		٦. (الشفافيه العاليه ،التصميم الجمالى): مظهر جمالى عند العرض	
٣.(إنكماش متماثل) ثباتية جيدة للأبعاد و أقل إنحراف ومشاكل إنتاج.		٧. الأداء الحسى العالى (نقاء طعم و رائحة محتوى الغذاء	
٤.(تقليل استهلاك الطاقة أثناء الإنتاج): عن طريق انخفاض درجة حرارةالمعالجة.		٨. (قابلة لإعادة التدوير): عن طريق عمليات إعادة التدوير الميكانيكية والكيميائية	

جدول (١) يوضح مميزات البولى بروبلين مشترك عشوائى ورموزها (Sabic® Pp Qrystal Qr6771k Random Copolymer, 2022, Saudi)

شكل (٤) يوضح عبوات التغليف المصنوعه من خامة البولى بروبلين العشوائى المشترك (Sabic® Pp Qrystal Qr6771k Random Copolymer, 2022, Saudi)

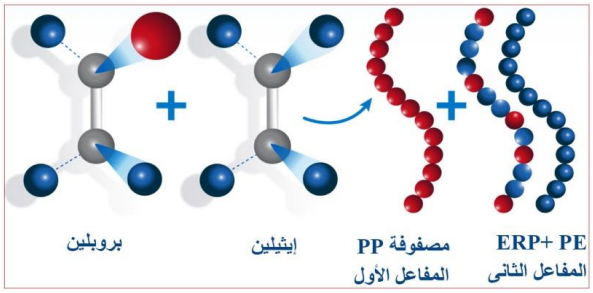
٣- بولي بروبلين كوبوليمر تصادمى (ICP)

:impact copolymer polypropylene

يتم إنتاج هذه المواد من خلال سلسلة من مفاعلين عموديين على التوالي. في الأول ، يتم إنتاج مصفوفة البوليمر المشترك ، وهي ليست أكثر من بوليمر متجانس PP ، يتم تصريفه في مفاعل ثان حيث يتم بلمرة البروبلين غير المتفاعل من المفاعل الأول مع الإيثيلين المضاف إلى المفاعل الثاني.

و بذلك يعتبر الكوبوليمر التصادمى عبارة عن HPP الذي يحتوي على طور RCP مختلط يحوى محتوى إيثيلين بنسبة ٤٥- ٦٥٪ ويوضح شكل (٥) تركيبه الكيميائى.

يعمل التعزيز الشبيه بالمطاط على تحسين قوة الصلابة بشكل كبير خاصة في درجات الحرارة المنخفضة (> - ٢٠ درجة مئوية). ومع ذلك ، يتم الاحتفاظ بالصلابة مما يؤدي إلى صلابة ممتازة / توازن الصدمات. تختلف خاصية مقاومة الصدمات لمادة ICP وفقا لحجم وشكل وتوزيع جزيئات المطاط .



شكل (٥) يوضح التركيب البنائى للكوبوليمر التصادمى
http://www.petrocuyo.com/es/ tecnologia (17 may 2023)

لديها خصائص تدفق عالية وتأثير ممتاز وصلابة متوازنة كما تتشكل بتقنية التنوى المضادة للكهرباء الإستاتيكية .

تقنية التنوى Nucleation Technology (BNT) :

يقصد بها العملية الأولية التي تحدث في تكوين بلورة من محلول أو سائل أو بخار ، حيث يتم ترتيب عدد صغير من الأيونات أو الذرات أو الجزيئات في نمط مميز لمادة صلبة بلورية ، مما يشكل نواه منهم و التي تترسب عليها جزيئات إضافية مع نمو البلورة.

أهم تطبيقات البولي بروبلين كوبوليمر تصادمى : تستخدم في الأدوات المنزلية والألعاب والأجهزة والحاويات ذات الجدران الرقيقة (الغذائية وغير الغذائية). و يوضح الجدول (٢) تصنيف أنواع البولى بروبلين المختلفة حسب إستخدامها فى تصنيع عبوات التغليف الصلبة:-

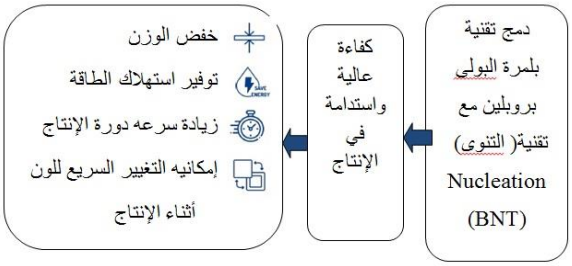
حاويات منزلية	عبوات رقيقة الجدران	زجاجات	أغطية العبوات
PP عشوائي عالي الوضوح مع تدفق عالى وخصائص ميكانيكية جيدة.	بوليمرات متجانسة من الهومو PP	PP عشوائي مع قابلية معالجة جيدة ، وشفافيه ، وصلابة ومقاومة كيميائية	PP كوبليمر مشترك للقابلية للمعالجة الجيدة وعمر مفصلي وأداء ميكانيكي أفضل.

الجدول (٢) تصنيف أنواع البولى بروبلين المختلفه حسب إستخدامها

(Raghvendra Singh, Enabling Tomorrow's Packaging Solutions, MEA , 2022)

دور عبوات البولى بروبلين فى التعبئة الفعالة :

عن طريق تحسين الإنتاجية لخامات التغليف الصلب المصنوعة من البولى بروبلين PP كما فى شكل (٦) :



شكل (٦) يوضح تحسين الإنتاجية لخامات التغليف الصلب المصنوعه من البولى بروبلين (Raghvendra Singh, Enabling PP Tomorrow's Packaging Solutions, MEA , 2022)

معدل تدفق الذوبان (MFR) أو مؤشر تدفق الذوبان (MFI):

هو مقياس للوزن الجزيئي للبولي بروبلين. يساعد المقياس في تحديد مدى سهولة تدفق المواد الخام المنصهرة أثناء المعالجة. تملأ مادة البولي بروبلين ذات معدل تدفق الذوبان العالي القالب البلاستيكي بسهولة أكبر أثناء عملية الحقن أو النفخ . ومع زيادة تدفق الذوبان ، فإن بعض الخصائص الفيزيائية ، مثل قوة التأثير ستنخفض.

وفى تصنيع البولى بروبلين بأنواعه الثلاثة عادة ما يستخدم المونيمر مع الإيثيلين . يزيد الإيثيلين من مطاطية أو لدونه البولى بروبلين أو EPDM المضاف إلى البوليمر المبلمر عشوائياً إلى البوليمر المتجانس البولي بروبلين ، ويقلل من تبلور البوليمر ، و من نقطة الانصهار ويجعل البوليمر أكثر شفافية.

خواص المقاومة الكيميائية والفيزيائية للبولى بروبلين :

يشبه البولي بروبلين البولي إيثيلين في العديد من الجوانب ، خاصة في سلوك المحلول والخصائص الكهربائية. تعمل مجموعة الميثيل الإضافية على تحسين الخواص الميكانيكية والمقاومة الحرارية ، بينما تقلل من المقاومة الكيميائية. تعتمد خصائص البولي بروبلين على الوزن الجزيئي وتوزيعه ، والتبلور ، ونوع ونسبة الكومونيمر (إذا تم استخدامه)

١.الخصائص الميكانيكية :

تتراوح كثافة PP بين (٠,٨٩٥ : ٠,٩٢) جم / سم٣. لذلك ، PP هو مادة بلاستيكية بأقل كثافة خاصة فى تشكيل العبوات بوزن أقل على عكس البولي إيثيلين ، تختلف المناطق البلورية وغير المتبلورة قليلاً فقط في كثافتها.

٢. الخصائص الحرارية:

تبلغ درجة انصهار البولى بروبلين ١٧١ ° م (٣٤٠ ° فهرنهايت).ويحتوى على نقطة انصهار تتراوح من (١٦٠: ١٦٦)° م، اعتمادًا على المادة غير النشطة وتبلور البولى بروبلين فإن٣٠٪ منه لديه نقطة انصهار (١٣٠)° م . يصبح PPهشًا وضعيفا عند درجة حرارة > (0)° م

إن التمدد الحراري للبولي بروبلين كبير جدًا ، ولكنه أقل إلى حد ما من التمدد الحراري للبولي إيثيلين.

٣.الخصائص الكيميائية: مادة البولي بروبلين مقاومة للدهون وجميع المذيبات العضوية تقريبًا ، باستثناء المؤكسدات القوية. يمكن تخزين الأحماض والقواعد غير المؤكسدة في حاويات مصنوعة من PP عند درجات الحرارة المرتفعة ، يمكن حل PP في مذيبات ذات قطبية منخفضة (مثل زيلن وتيترالين وديكالين). بسبب ذرة الكربون الثلاثية ، يكون (PP) أقل مقاومة كيميائيًا من (PE).

الانحلال (التفكك): مادة البولي بروبلين معرضة لتفكك السلسلة عند التعرض للحرارة والأشعة فوق البنفسجية مثل تلك الموجودة في ضوء الشمس. تحدث الأكسدة عادة عند ذرة الكربون الثلاثية الموجودة في كل وحدة متكررة. يتشكل هنا الجذور الحرة ، ثم يتفاعل أكثر مع الأكسجين ، يليه الانشطار المتسلسل لإنتاج الألدهيدات والأحماض الكربوكسيلية. يجب استخدام إضافات ماصة للأشعة فوق البنفسجية. يمكن أيضًا أكسدة البوليمر عند درجات حرارة عالية ، وهي مشكلة شائعة أثناء عمليات التشكيل. عادة ما يتم إضافة مضادات الأكسدة

لمنع تفكك البوليمر.

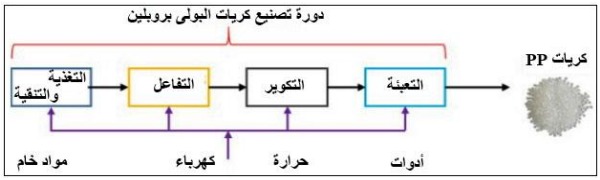
١. مراحل تصنيع كريات البولى بروبلين على شكل خرز

process of PP pellets Manufacturing

يتم تصنيع كريات البولى بروبلين من خلال أربع مراحل رئيسية ، وهي:

١. التغذية والتنقية feed and purification
٢. التفاعل reaction
٣. التكوير pelleting
٤. التعبئة packaging

كما هو موضح بالشكل (٧) :-



شكل (٧) يوضح مراحل تصنيع خامة البولى بروبلين على شكل كريات

(Amzan Alsabri And Others , Environmental Impacts Of Polypropylene (PP) Production And Prospects Of Its Recycling In The GCC Region, Volume 56, Part 4)

يتم توفير المادة الخام للبروبلين من مصدرين مختلفين؛ الأول من مصدر بترول آخر والمصدر الثاني من وحدة إيثيلين حيث يتم إنتاج البروبلين كمنتج ثانوي ويتم ضخه إلى وحدة أخرى ليتم **تنقيته** قبل تخزينه. بشكل عام ، يعتبر البروبلين مادة خام لهذه العملية ، ويتم استلامه من مصدري البروبلين هذين ، ثم يتم تخزينه في نظام تخزين يتكون من ثلاث كرات تخزين رئيسية لضغط البروبلين . بعد ذلك ، يتم **تغذية** البروبلين السائل في عمود إزالة الغاز من خلال مضخة شحن للتخلص من الغازات غير المرغوب فيها مثل أول وثاني أكسيد الكربون والأكسجين. تحدث هذه العملية بسبب التقلبات الناتجة عن الاختلافات في نقاط الغليان ، حيث ستتدفق الغازات الثقيلة من الأسفل وستخرج الغازات الخفيفة الأعلى لإزالة الغاز. بعد ذلك ، سوف يمر البروبلين بوحدة التنقية لتنقية البروبلين قبل دخوله إلى وحدة **التفاعل**

بعد تنقية البروبلين السائل ، يمر عبر منطقة التفاعل حيث يكون الغرض الرئيسي هو تحويل البروبلين السائل إلى مسحوق راتنج PP. في هذه المرحلة ، يمكن تحديد نوع الدرجة لأنها المنطقة التي يتم فيها تغذية المحفز بنسبة معينة لإنتاج درجة PP معينة ، والتي يتم تحديدها قبل تشغيل المصنع. بعد ذلك ، يتم تغذية راتنج PP في منطقة **التكوير** ، حيث يكون الهدف الرئيسي هو تحويل راتنج PP المسحوق إلى حبيبات ذات حجم محدد. أخيرًا ، يتم نقل حبيبات PP باستخدام نظام نقل إلى منطقة **التعبئة** والتغليف.

١. القولبة بالحقن Injection Molding

في هذه العملية ، يتم تسخين حبيبات البوليمر حتى الذوبان. ثم يتم حقن المادة المنصهرة في قالب مغلق. يتكون القالب عادةً من نصفين يتم تثبيتهما معًا تحت ضغط للتغلب على قوة الذوبان. بعد ذلك ، يُسمح للمادة المحقونة أن تبرد وتتصلب في القالب. يتم بعد ذلك فتح نصفي القالب وإخراج القالب وفيما يلى توضيح لميكانيكية ومراحل عملية القولبة كالتالى:

ميكانيكية تشكيل عبوات البولى بروبلين بالحقن لتشكيل عبوات صلبة(Polypropylene Injection Molding Process)

١. التغذية Feeding :

يتم إدخال كريات البولى بروبلين البلاستيكية في القادوس (الخزان) لتكمل مسارها داخل الماكينة.

٢. التلدين Plasticization :

يقوم المسمار اللولبي بتحريك الكريات للأمام.والتى يتم تسخينها بواسطة شريط من السخانات الذي يحيط بماسورة التلدين يلف المسمار لتوجيه الكريات إلى الأمام، مما يؤدي إلى صهرها تدريجيًا حتى يتم ذوبانها تمامًا عندما تصل إلى فوهة قناة الإمداد بمصهور البولى

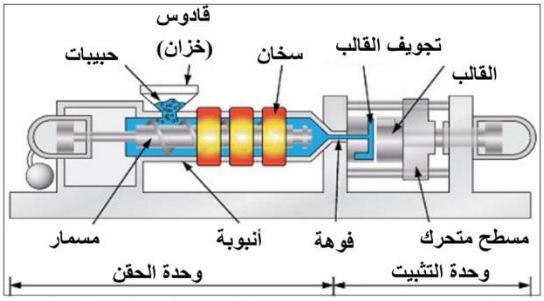
بروبلين تتراوح درجة حرارتها (٤٥٠:٥٠٠) فهرنهايت وهو النطاق المثالي لعملية التشكيل.

٣.الحقن Injection : مع استمرار الإمداد تزداد كميه البلاستيك المنصهر أمام المسمار، ويستمر الإمداد بالمصهور و توجيهه من خلال قناة التشكيل إلى داخل تجويف القالب.

٤. التشكيل بالضغط Pressure Holding :
تساعد الحركة الدورانية المستمرة للمسمار على دفع البلاستيك المنصهر إلى داخل تجويف قالب التشكيل بإنسيابية عالية ، ينكمش البلاستيك المنصهر داخل قالب التشكيل ويتم تبريده بالتدريج ليتحول بالكامل إلى منتج منتظم تمامًا. وللحفاظ على درجة حرارة القالب القياسية، تقوم وحدة التحكم في درجة حرارة القالب بحقن الماء أو الزيت في نظام التبريد.

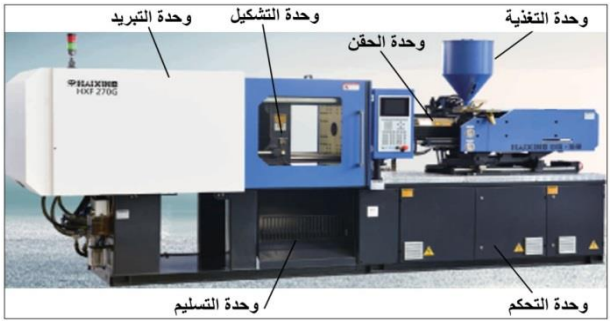
٥. التبريد Cooling : يبرد البلاستيك المنصهر تدريجيا ، ليتحول إلى الشكل الصلب للعبوة في ثوانٍ

٦.مرحلة التسليم Ejection : يقوم عامود التسليم بدفع مسامير آلية التسليم للأمام مع فتح القالب. يتم إسقاط العبوة البلاستيكية الصلبة التى تم تشكيلها بالخارج وتجميعها في صندوق التسليم ويوضح شكل (٨) ميكانيكية تشكيل عبوات بولى بروبلين بالحقن لتشكيل عبوات صلبة



شكل (٨) ميكانيكية تشكيل عبوات البولى بروبلين بالحقن لتشكيل عبوات صلبة (Mateusz Czepiel and others, Advanced Injection Molding Methods: Review, Cracow University of Technology, Poland, 2023)

فى الماكينه يتم حقن الكتلة البلاستيكية تحت ضغط عالى من خلال نظام آلة الحقن يجب أن يكون الحقن سريعًا مع ضبط درجة حرارة البلاستيك المنصهر والقالب بحيث لا يتصلب أثناء مرحلة المليء مما قد يسبب نقصًا في المليء. بعد أن يتم ملئ القالب بالكامل بالبلاستيك المذاب، يتم تبريد الكل بحيث يحصل المنتج على الشكل المحدد. وقت التبريد يعتمد على نوع البلاستيك والسمك المطلوب للعبوة . ويوضح شكل (٩) وحدات ماكينة تشكيل عبوات التغليف الصلبة من البولى بروبلين بالحقن.

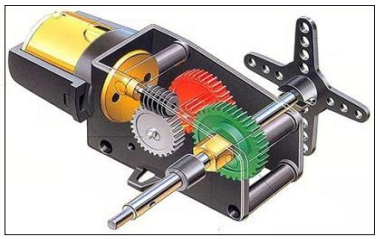


شكل (٩) يوضح وحدات ماكينة تشكيل عبوات التغليف الصلبة بالحقن (Haixing 700- 33000KN Injection Molding Machine, Ningbo Haixing Machinery Manufactureing Co, China,2023)

أليات التحكم والتشغيل فى ماكينة قولبة البلاستيك بالحقن

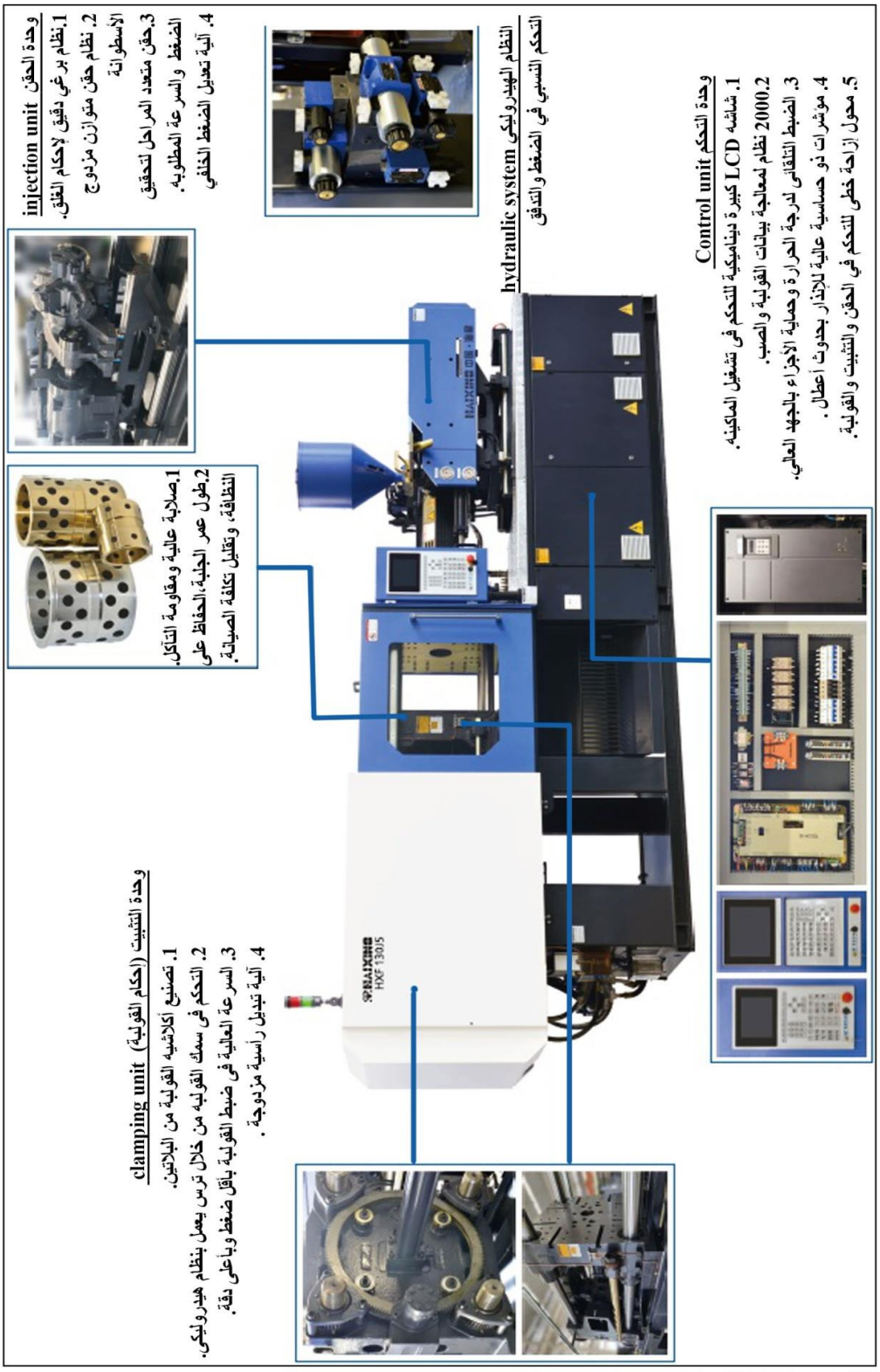
١. ١. موتور Servo لماكينة القولبة بالحقن (Servo-Driven Injection Machines

يوفر نظام التحكم في محركات الطاقة الزيت الهيدروليكي مما يمنع توليد الحرارة غير الضروري ويقلل بشكل كبير من متطلبات تبريد الزيت. و يطيل العمر التشغيل - كفاءة عالية ،انخفاض درجة حرارة الزيت،مما يجعل خزان الزيت أصغر ويزيد من طول العمر التشغيلى للزيت الهيدروليكي والعناصر. يوضح شكل(١٠) مكونات servo



شكل (١٠) موتور Servo لماكينة القولبة بالحقن Mateusz Czepiel And Others, Advanced Injection Molding Methods: Review, Cracow University Of Technology, Poland, 2023

٢. آليات التحكم والتشغيل لماكينة تشكيل عبوات التغليف الصلبة من البولى بروبلين بالحقن كما هى موضحة بالشكل (١١):



شكل (١١) يوضح آليات التحكم والتشغيل لماكينة تشكيل عبوات التغليف الصلبة من البولى بروبلين بالحقن

haixing 700- 33000kn injection molding machine, ningbo haixing machinery manufactureing co, china,2023

هجرة البوليمر Polymer Migration:

تعني الهجرة انتشار (حركة) المواد من منطقة تركيز أعلى (العبوة) إلى منطقة تركيز أقل (الطعام المعبأ في العبوة). المواد التي قد تنتقل من المواد البلاستيكية تشمل المونيمرات ، المحفزات ، المذيبات ، مضادات الأكسدة ، مضادات الاستاتيكية ، العوامل المضادة للتشوه ، الإضافات المنزلقة ، الملدنات ، مثبتات الحرارة ، الأصباغ . قد يؤدي تفاعل المركبات بين مادة التغليف والمنتج الموجود في العبوة ، إلى روائح كريهة أو نكهات غير صالحة أو مركبات ضارة أخرى .

تم تحديد حدود الهجرة الإجمالية على أنها ٦٠ ملجم / لتر ، في المنشطات الغذائية لأنواع مختلفة من المواد وفقًا للوائح الدولية. بصرف النظر عن الهجرة الكلية لمكونات البلاستيك في الطعام .

يجب اختبار المواد البلاستيكية التي تكون مونيمراتها سامة بشكل منفصل لمحتواها من المونيمر في البلاستيك وكذلك المونيمرات المهاجرة إلى الأطعمة.

الهجرة الكلية Total migration

تشمل العوامل التي تؤثر على تحليل الهجرة الكلية للمونيمرات أو جزيئات البوليمر الحرة الآتى :

- هيكل الغذاء - وقت الاتصال
- درجة حرارة الاتصال
- كمية المادة المستخدمة في بناء محتوى العبوة

يتم التعبير عن الهجرة الإجمالية على أنها مجموع المواد التي يمكن أن تنتقل من المواد الملامسة للأغذية إلى الطعام. حد الهجرة العام هو مقياس لعدم فعالية المادة.

قياس الهجرة وفقا لطبيعه المنتج الغذائى المغلف بإستخدام المحاكيات الغذائية .

المحاكيات الغذائية Food simulators :

يتم إجراء التحليل في المواد الغذائية المشابهة، وليس في المواد الغذائية الفعلية. **تستخدم المحاكيات الغذائية كبدائل للغذاء** بسبب تعقيد المواد الغذائية وتنوعها وتبسيط التحليل

بإستخدام المواد الكيميائية، وجعل النتائج قابلة للمقارنة بين المختبرات المختلفة.

هناك خمسة مواد محاكاة موصوفة في التشريع الخاص بالبلاستيك(الاتحاد الأوروبي٢٠١١/١٠) موضح بجدول (٣)

المحاكيات الغذائية	نوع الغذاء	المحاكاة الغذائية المستخدمة في تحليل الهجرة
محاكي A	غذاء مائي	١٠٪ إيثانول
محاكي B	غذاء حامض	٣٪حمض أسيتيك
محاكي C	أغذية كحولية	٢٠٪ إيثانول
محاكي D1	أغذية دهنية و زيتية	٥٠٪ إيثانول
محاكيD2	أغذية دسمة	زيت نباتي
محاكي E	طعام جاف	Poli(2,6-difenil-p-fenilen oksit)

جدول (٣) مواد المحاكاة الغذائية الموصوفة فى التشريع الخاص بالبلاستيك (Perihan Yolci Omeroğlu And Others , Chemical Migration From Plastic Types Of Food Contact Materials , Eurasian Journal Of Food Science An Technology turkey)

تُستخدم المحاكيات الغذائية A وB وC في الأطعمة المحبة للماء كالأتى :

- يستخدم الغذاء (المحاكى ب) للأطعمة الحمضية ذات الرقم الهيدروجيني أقل من ٤,٥ .

- يستخدم الغذاء (المحاكى C) للأطعمة الكحولية التي تحتوي على نسبة الكحول تصل إلى ٢٠٪.

يتم تخصيص المحاكيات الغذائية (D1 وD2) للأطعمة المحبة للدهون.

- تُستخدم المحاكي الغذائي (E) للأطعمه الجافة.

- يجب إجراء تجارب الهجرة في ظل ظروف اتصال موحدة وتثبيت العوامل الأتية (مدة الإختبار، درجة الحرارة).

الجانب العملى (التطبيقى):

تجربه (١) :

تم إختبار٣ عينات من عبوات البولى بروبلين الموضحة شكل (١٢) والتى تم تشكيلها بالحقن على ماكينة (Haixing 700- 33000kn Injection Molding Machine

- ويوضح جدول (٤) الخصائص الفنية الأساسية للعينات وهى العينات الموضحة كالتالى:

وبإجراء الإختبارات والتحاليل الفنيه على العينات سالفة الذكر **طبقا للمواصفه القياسية المصرية (ISO 7040/2020)** و تختص هذه المواصفة القياسية

شكل (١٢) أنواع عينات البولى بروبلين قيد التجربة (من تصوير الباحث)

بالمواد والأدوات البلاستيكية الملامسة فعلياً للغذاء أو المخصصة لملامسة الغذاء ؛ وجد أن الهجرة الكلية (Over all migration test) كما موضح بجدول (٥)

إسم العينة	الهجرة الكلية (mg/ dm^2)	الحد المرجعى المسموح به (mg/ dm^2)
عينة ١ (كوبوليمر عشوائى)	0.3 – 1.1	10.0
عينه ٢ (هوموبوليمر)	0.3- 1.3	
عينه ٣ (كوبوليمرتصادمى)	0.4 – 1.5	

جدول (٥) نتائج قياس الهجرة الكلية للعينات (قياسات التجربة)

ويوضح الشكل (١٣) المخطط البيانى لنتائج قياس التجربة الأولى (الهجرة الكلية).

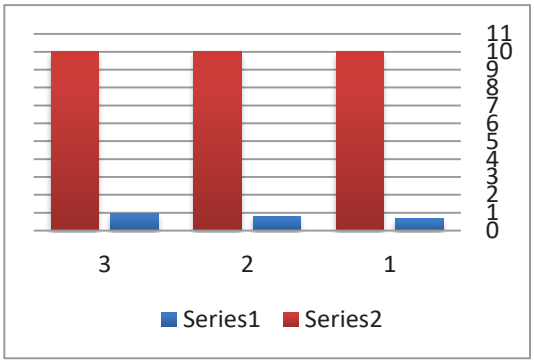
تجربة ٢ : قياس الهجرة بإستخدام المحاكيات الغذائية

خواص فيزيائية	بولي بروبلين كوبوليمر عشوائي[١]	بولي بروبلين هوموبوليمر[٢]	بولي بروبلين كوبوليمر تصادمى[٣]
كثافة (كجم / م)٣	900-910	905	905
معدل تدفق الذوبان (٢٣٠ °م / ٢,١٦ كجم)	40 جم / ١٠ دقيقة	25جم / ١٠ دقيقة	21 جم / ١٠ دقيقة
إجهاد الشد عند التصنيع (٥٠ مم / دقيقة)	12%	11%	5%
إجهاد الشد عند التصنيع (٥٠ مم / دقيقة)	28 ميجا باسكال	34 ميجا باسكال	29 ميجا باسكال
معامل الانحناء (بنسبة ١٪ ثانية)	1000 ميجا باسكال	1550 ميجا باسكال	1400: 1600**ميجا باسكال**
قوه التصادم IZOD تصل إلى ٢٣°م	J/m 55		65 J/m

جدول (٤) الخصائص الفنية الأساسية للعينات SABIC® PP 412MK49 Polypropylene Impact Copolymer For Injection Molding, 2022, Saudi Arabia

للأنواع الثلاثة من البولى بروبلين ؛ وجدت الباحثة أن

الإستخدام الأكثر شيوعا لعبوات البولى بروبلين الصلب يشمل المنتجات (الماء ، الحلاوة و رقائق الشيوكلاتة والزبادى (تحتوى على مواد زيتية و دهنية) والمشروبات الكحولية (تحتوى على كحول).



الشكل (١٣) المخطط البيانى لنتائج قياس الهجرة الكلية(قياسات التجربه)

الهجرة الكلية **الحد المرجعى المسموح به**

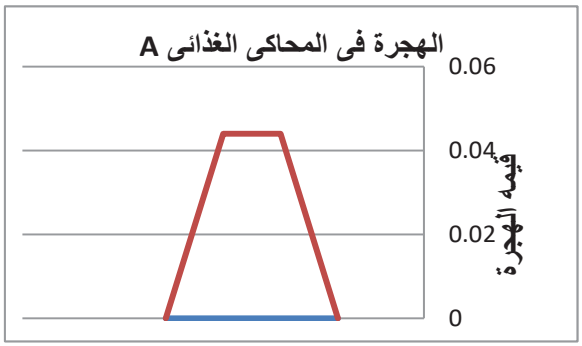
وفقا لقيم المحاكيات الغذائية تمت التجربة فى **درجة حرارة الغرفة** كانت مساحة العينة **(1.5 X 1.5)** سم واستمرت **مدة الإختباره أيام** كانت النتائج كالتالى :

أولا : نتائج قياس الهجرة بالمحاكى A (عبوات تغليف الماء) موضحة بجدول (٦) كالتالى :

المحاكاة	العينة	مساحة العينة	فرق الوزن قبل، بعد الهجرة	الهجرة mg/) (dm
محاكي A ١٠٪ إيثانول	هوموبوليمر	1.5 X 1.5 cm	0.001	0.044
	كوبوليمر تصادمى		0.001	0.044
	كوبوليمر عشوائى		zero	0

جدول (٦) نتائج قياس الهجرة بالمحاكى A (عبوات تغليف الماء)(تجربة)

يوضح الشكل (١٤) المخطط البيانى لنتائج قياس الهجرة بالمحاكى A (عبوات تغليف الماء)



شكل (١٤) المخطط البيانى لنتائج قياس الهجرة بالمحاكى A (تجربة)

الهجرة فى الكوبوليمر العشوائى.

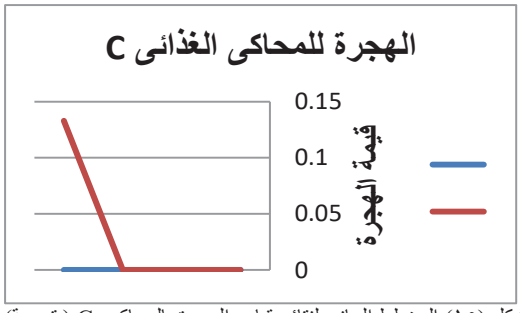
الهجرة فى الكوبوليمر التصادمى والهوموبوليمر.

ثانيا : المحاكى C (عبوات تغليف الأغذية المحتويه على الكحول) موضحة بجدول (٧) كالتالى :

المحاكاة	العينة	مساحة العينة	فرق الوزن قبل، بعد الهجرة	الهجرة mg/) (dm
محاكي C (أغذية كحولية ٢٠٪ إيثانول	هوموبوليمر	1.5 X 1.5 cm	zero	0
	كوبوليمر تصادمى		zero	0
	كوبوليمر عشوائى		0.003	0.133

جدول (٧) نتائج قياس الهجرة بالمحاكى A (عبوات تغليف الماء)(تجربة)

يوضح الشكل (١٥) المخطط البيانى لنتائج قياس الهجرة بالمحاكىC (عبوات تغليف الأغذية المحتويه على كحول)



شكل (١٥) المخطط البيانى لنتائج قياس الهجرة بالمحاكى C (تجربة)

الهجرة فى الكوبوليمر العشوائى.

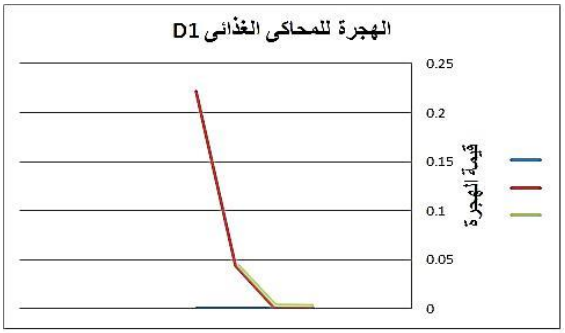
الهجرة فى الكوبوليمر التصادمى ،الهوموبوليمر.

ثالثا : المحاكى D1 (عبوات تغليف الأغذية المحتوية على الدهون أو الزيوت) كما هو موضح بجدول (٨) .

المحاكاة	العينة	مساحة العينة	فرق الوزن قبل، بعد الهجرة	الهجرة mg/) (dm
محاكي D1 (أغذية دهنية) ٥٠٪ إيثانول	هوموبوليمر	1.5 X 1.5 cm	zero	0
	كوبوليمر تصادمى		0.001	0.044
	كوبوليمر عشوائى		0.005	0.222

جدول (٨) نتائج قياس الهجرة بالمحاكى D1 (أغذية دهنية)_(تجربة)

يوضح الشكل (١٦) المخطط البيانى لنتائج قياس الهجرة بالمحاكىD1 (تغليف الأغذية الدهنية)



شكل (١٦) المخطط البيانى لنتائج قياس الهجرة بالمحاكى D1 (تجربة)

الهجرة فى الكوبوليمر العشوائى.

الهجرة فى الهوموبوليمر.

الهجرة فى الكوبوليمر التصادمى

النتائج :-

من القيم السابقه يتضح ان ترتيب انواع البولى بروبلين المستخدم فى تشكيل العبوات الصلبه كالتالى :

١. فى الهجرة الكلية

يعتبر البولى بروبلين الكوبوليمر العشوائى **أقلهم** فى الهجرة الكليه **يليه** الهوموبوليمر بينما يعتبر الكوبوليمر التصادمى **أعلاهم** فى الهجرة الكلية على الإطلاق.

٢. الهجرة بالمحاكيات الغذائية

- الكوبوليمر العشوائى الأفضل على الأطلاق فى صناعة **عبوات الماء** ثم يتساوى الكوبوليمر التصادمى والهوموبوليمرفى قيم الهجرة إلى الماء.
- لا يحدث أى هجرة للمونيمرات الحرة فى الهوموبوليمر والكوبوليمر التصادمى المستخدمين فى **تغليف المواد الحكولية** بينما تهاجر مونيمرات الكوبوليمر العشوائى عند إستخدامها.
- يعتبر الهوموبوليمر هو الأمثل فى **تغليف المواد الدهنيه والزيتية** يليه الكوبوليمر التصادمى واكثرهم هجرة هو الكوبوليمر العشوائى.

٣. يعتبرالبولى بروبلين إختيار جيد كخامة بلاستيكية لتغليف المواد الغذائية حيث أن قيم الهجرة لجزيئاته الحرة لم تتجاوز الحد المرجعى المسموح به.

*و بناءا عليه كانت توصيات الباحثة يجب أن تكون عملية البلمرة كاملة قدرالإمكان أثناء تصنيع مواد التغليف البلاستيكية للتخلص من وجود مونيمرات وجزيئات حرة وبالتالى الحد من حدوث الهجرة إلى المواد الغذائية .

الحرص على عدم تعرض عبوات التغليف البلاستيكية للحرارة أثناء النقل أو التداول أو التخزين لأن الحرارة تساعد على تحلل البلاستيك وتفاعل مكوناته مع الطعام أو الشراب.

لتحقيق فاعلية أعلى فى التغليف يقتضى إختيار نوع البولى بروبلين الذى يسجل أقل هجرة تبعا لطبيعة مكونات المواد الغذائية المغلفة به كالتالى:

- ✓ الأفضل لتغليف الماء ⟵ الكوبوليمر العشوائى.
- ✓ المواد الحكولية ⟵ الهوموبوليمر والكوبوليمر التصادمى.
- ✓ المواد الدهنية والزيتية ⟵ الهوموبوليمر.

أولوية إستخدام البولى بروبلين فى تغليف المنتجات الغذائية بصفه عامة حيث يسجل أقل نسب هجرة ضمن أنواع البلاستيك المختلفة مما يحقق سلامة وصلاحية المنتجات الغذائية المغلفة .

الإتجاه نحو إستخدام البلاستيك الحيوى فى صناعة العبوات البلاستيكية كونه من مواد طبيعية لا تؤثر على سلامة الغذاء فى حال تفاعلها معه علاوة على قابليتها السريعة للتحلل بشكل آمن تماما على البيئة.

مراجع البحث :-

١.الكتب العلمية:-

(1) Alsabri , A , (2020) , Environmental Impacts Of Polypropylene (PP) Production And Prospects Of Its Recycling In The GCC Region,Volume 56, Part 4

(2) Alsabri ,A , (2021) , Life-Cycle Assessment of Polypropylene Production in the Gulf Cooperation Council (GCC) Region,

(3) Czepiel , M , (2023), Advanced Injection Molding Methods: Review, Cracow University of Technology , Poland

(4) Haixing 700- 33000KN , (2023), Injection Molding Machine, Ningbo Haixing Machinery Manufactureing Co, china

(5) Omeroğlu , P , (2019) Chemical Migration From Plastic Types Of Food Contact Materials , Eurasian Journal of Food Science And Technology Turkey

(6) Kajla & Sharma, P & A, (2018), Polymer Migration, Hisar, India

(7) Maddah ,H , (2016) Polypropylene as a Promising Plastic: A Review , American Journal of Polymer Science

(8) SABIC® PP 412MK49, (2022) Polypropylene Impact Copolymer For Injection Molding, , Saudi Arabia

(9) SABIC® PP Qr6711k (2022) Polypropylene Random Copolymer For Injection Molding, , Saudi Arabia

(10) SABIC® PP Qrystal Qr6771k (2022) Random Copolymer, , Saudi Arabia

(11) Singh , R , (2022) Enabling Tomorrow’s Packaging Solutions, MEA ,

٢.مواقع إلكترونية:-

(12)http://www.petrocuyo.com/es/ tecnologia (17 may 2023)

(13) https://www.p5pkg.com/blog/types-) /of-plastic-food-packaging (23 July,2023)

(14) https://ar.delta-engineering.be/pp (6 September, 2023)