

تاثیر اضافه شدن سیتریک اسید، پتاسیم سدیم تارتارات یا کلسیم کلرید بر ویژگی‌های مختلف فیلم هیدروکسی پروپیل سلولز

وجیهه حشمتی^۱ و محمدرضا کسائی^{۲*}

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۰/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۳/۵/۲۸

^۱ فارغ التحصیل کارشناس ارشد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

^۲ دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

* مسئول مکاتبه: Email: Reza_kasaai@hotmail.com

چکیده

اثر اضافه شدن هر یک از ترکیبات سیتریک اسید، پتاسیم سدیم تارتارات یا کلسیم کلرید روی نفوذپذیری به بخار آب، سرعت عبور اکسیژن و خواص مکانیکی فیلم‌های هیدروکسی پروپیل سلولز در سه رطوبت نسبی مختلف مورد مطالعه قرار گرفتند. تراوایی نسبت به بخار آب، سرعت عبور اکسیژن و خواص مکانیکی فیلم‌ها اندازه‌گیری شدند. آنالیز ریز-ساختار فیلم‌ها و خواص حرارتی فیلم‌ها نیز انجام شد. فیلم‌های حاوی ۱۵٪ سیتریک اسید در سه رطوبت نسبی تراوایی به بخار آب و سرعت عبور اکسیژن کمتری نسبت به هیدروکسی پروپیل سلولز نشان دادند. درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست فیلم‌های حاوی سیتریک اسید نسبت به فیلم‌های حاوی کلسیم کلرید یا پتاسیم سدیم تارتارات بیشتر بود.

واژگان کلیدی: هیدروکسی پروپیل سلولز، نفوذپذیری به بخار آب، خواص مکانیکی، نفوذپذیری به اکسیژن

مقدمه

خوراکی ممکن است از پروتئین‌ها، پلی ساکاریدها، لیپیدها و یا مخلوط هموژن آنها تهیه شوند (فابرا و همکاران ۲۰۰۹). غیر سمی بودن و تجزیه پذیری آنها در طبیعت از برتری‌های بارز این فیلم‌ها در مقایسه با فیلم‌های سنتزی می‌باشند.

فیلم‌ها و پوشش‌های ساخته شده از پلی ساکاریدها بازدارنده‌های مناسبی در مقابل اکسیژن و دی اکسید کربن هستند (هرناندز-مانوز و همکاران ۲۰۰۳). بطور کلی مقاومت ضعیف فیلم‌های پلی ساکاریدی در مقابل رطوبت استفاده از آنها را در بسته‌بندی مواد غذایی و

افزایش آلودگی حاصل از پسماندهای پلاستیک که غیر قابل تجزیه هستند، بقا و سلامتی بشر را تهدید می‌کند (سانگ و همکاران ۲۰۰۸). در دو دهه اخیر استفاده از بیوپلیمرها به صورت فیلم یا پوشش خوراکی در بسته‌بندی مواد غذایی و دارویی مورد توجه بسیار قرار گرفته‌اند. ترکیبات طبیعی مذکور جهت بهبود کیفیت مواد غذایی و کاهش آلودگی محیط زیست جایگزین‌های مناسبی برای مواد بسته‌بندی سنتزی می‌باشند (فابرا و همکاران ۲۰۰۹ و پیریدا و همکاران ۲۰۱۱). فیلم‌های

بخار آب و اکسیژن و خواص مکانیکی فیلم‌های تشکیل شده از ئیدروکسی پروپیل سلولز می‌باشد.

مواد و روش‌ها

مواد

HPC از شرکت (*Alfa Aesar, USA*)، منیزیم کلرید (*Applichem, Germany*)، روغن آفتابگردان بدون آنتی‌اکسیدان از شرکت روغن نباتی (غنچه، ساری، مازندران، ایران) و بقیه مواد (سیتریک اسید^۲، کلسیم کلرید^۳، پتاسیم سدیم تارتارات^۴، استیک اسید گلاسیال، کلروفرم، سدیم کلرید و منیزیم نترات) از (*Merck, Germany*) تهیه شدند.

آماده سازی فیلم‌ها

ابتدا مقادیر مختلف از $CaCl_2$ ، PST و CA در ۱۰۰ ml آب یا اتانول (۹۶٪) حل شدند (جدول ۱). سپس ۱ گرم هیدروکسی پروپیل سلولز به آن اضافه و توسط یک همزن مغناطیسی به صورت یکنواخت پخش گردید. برای حل کردن کامل عاری از رسوب مخلوط HPC و CA از اتانول و هر یک از نمک‌های $CaCl_2$ یا PST و HPC از آب استفاده شد. دو حلال متفاوت به خاطر ترکیبات با قطبیت‌های مختلف انتخاب شدند. بعد از حل شدن کامل هیدروکسی پروپیل سلولز محلول‌ها به مدت ۱۰ دقیقه همراه با هم‌زدن در $85^\circ C$ حرارت داده شدند و در ادامه تا دمای اتاق خنک گردیدند. محلول‌ها به داخل ظروفی از جنس تفلون به قطر ۵ cm ریخته شدند. ظروف حاوی محلول‌ها پس از یک ساعت قرار گرفتن در دمای محیط، به آون منتقل و خشک شدند (۲۴ ساعت و $30^\circ C$). فیلم HPC نیز به روش مرطوب بدون هیچ گونه افزودنی به عنوان فیلم شاهد تهیه شد.

دارویی محدود نموده است. هیدروکسی پروپیل سلولز^۱ یکی از مشتقات سلولز است که به عنوان پوشش، اتصال دهنده، کف کننده، کلونید محافظ، لخته‌کننده‌ها برای بسیاری از مواد مانند غذا، داروها، کاغذ، سرامیک و پلاستیک‌ها بکار می‌روند (سنگول و همکاران ۲۰۰۹a و سنگول و همکاران ۲۰۰۹b). HPC دارای ساختار کریستالی و گروه‌های هیدروفوب است. این ترکیب به علت تراکم بین‌مولکولی بیشتر در بین زنجیرهای آن، نسبت به سایر مشتقات سلولز دارای حجم آزاد کمتری بوده و بنابراین نفوذپذیری به بخار آب ((WVP) را کاهش می‌دهد (یاکیمتس و همکاران ۲۰۰۷). مقاومت ضعیف فیلم‌های تهیه شده از پلی ساکاریدها و پروتئین‌ها در مقابل بخار آب در مقایسه با پلیمرهای سنتزی استفاده آنها را در بسته‌بندی مواد غذایی محدود کرده است. راهکارهای مختلفی برای غلبه بر محدودیت‌های این فیلم‌ها پیشنهاد شده است که از آن جمله می‌توان به ایجاد اتصالات عرضی در ساختار آنها، بکار بردن حلال‌های غیر آبی مانند الکل و اختلاط آن با سایر پلیمرها اشاره کرد. به عنوان مثال برقراری اتصالات عرضی در فیلم‌های HPC توسط گلی اکسال (یانگیدا و ماتسو ۱۹۹۲) یا کیتوزان (ماچا و همکاران ۲۰۰۶)، با استفاده از سیتریک اسید در فیلم‌های مرکب کیتوزان-هیدروکسی پروپیل سلولز (لیبر و همکاران ۲۰۰۴) و یا در فیلم‌های نشاسته و کربوکسی متیل سلولز (قنبرزاده و همکاران ۲۰۱۱) موجب کاهش جذب رطوبت و یا بهبود خواص مکانیکی فیلم‌های مرکب شده است. هدف‌های این تحقیق: (۱) استفاده از ترکیبات طبیعی به عنوان جایگزین‌های مناسب ترکیبات سنتزی به منظور کاهش آلودگی محیط زیست در بسته‌بندی مواد غذایی؛ (۲) اضافه کردن ترکیباتی به ئیدروکسی پروپیل سلولز به منظور کاهش نفوذپذیری به بخار آب؛ و (۳) مطالعه تأثیر افزایش هر یک از ترکیبات سیتریک اسید، پتاسیم سدیم تارتارات یا کلسیم کلرید بر روی نفوذپذیری به

² Citric acid (CA)

³ Calcium Chloride ($CaCl_2$)

⁴ Potassium Sodium Tartarate (PST)

¹ Hydroxy Propyl Cellulose (HPC)

اندازه‌گیری ضخامت فیلم

برای تعیین ضخامت فیلم‌ها از میکرومتر (Helios, Japan) با دقت $10 \mu\text{m}$ استفاده شد. اندازه‌گیری در ۵ نقطه مختلف فیلم انجام گرفت و سپس از آنها میانگین گرفته شد.

تراوایی نسبت به بخار آب

میزان تراوایی به بخار آب با استفاده از روش جنادیوس و همکاران (۱۹۹۴) انجام شد. برای این منظور فنجانک‌های ویژه‌ای طراحی شدند. ۱۰ گرم سیلیکاژل درون هر فنجانک ریخته شد (رطوبت نسبی 100%). سطح رویی فنجانک‌ها با فیلم‌های تهیه شده پوشانده شد. فیلم‌ها با استفاده از گیره محکم شدند و اطمینان حاصل شد که منفذی بین فیلم و ظرف وجود نداشته باشد و تنها محل عبور بخار آب، از سطح فیلم باشد. فنجانک‌ها توزین شدند و در دسیکاتورهای حاوی منیزیم کلرید (رطوبت نسبی 32%)، منیزیم نیترات (رطوبت نسبی 52%) و سدیم کلرید (رطوبت نسبی 75%) قرار گرفتند. توزین ظروف هر ۲۴ ساعت یکبار صورت گرفت و از روی تغییرات وزن فنجانک‌ها، با استفاده از روابط ۱ و ۲ سرعت نفوذ بخار آب^۲ و نفوذپذیری به بخار آب^۳ محاسبه شدند (جانهد و همکاران ۲۰۰۸ و ویتایا و همکاران ۲۰۰۹).

$$[1] \quad \text{WVTR} = M / A \times t$$

$$[2] \quad \text{WVP} = \text{WVTR} \times x / P (R_1 - R_2)$$

که X : ضخامت فیلم (m); M : مقدار عبور بخار آب از فیلم (g); t : زمان (S); P : فشار بخار آب اشباع (Pa); A : مساحت (m^2); R_1 : رطوبت نسبی در دسیکاتور ($\%$); R_2 : رطوبت نسبی در داخل فنجانک ($\%$); WVTR : سرعت تراوایی بخار آب ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$); و WVP : نفوذپذیری به بخار آب ($\text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$) است.

آزمون خواص مکانیکی

پارامترهای مکانیکی براساس روش استاندارد D882-02 (ASTM 2002) و دستگاه کشش (Santam Company, Tehran, Iran) اندازه‌گیری شدند. فیلم‌های تهیه شده قبل از انجام آزمایش در یک محفظه به مدت ۷۲ ساعت ($50 \pm 5\% \text{ RH}$ و 25°C) قرار داده شدند. مقاومت کششی^۴، ازدیاد طول تا نقطه شکست^۵ و مدول الاستیک^۶ فیلم‌ها با سرعت 10 mm/min و با 6 Kg/load cell توسط دستگاه کشش در دمای محیط ($25 \pm 2^\circ \text{C}$) اندازه‌گیری شدند. آزمایشات سه بار تکرار شدند و میانگین آنها به عنوان نتیجه اعلام گردید.

تراوایی نسبت به اکسیژن

تراوایی نسبت به اکسیژن^۷ (OP) به طریق غیر مستقیم اندازه‌گیری شد (اوو و همکاران ۲۰۰۵). این روش براساس تغییر در عدد پراکسید روغن تازه (بدون آنتی اکسیدان) استوار است. روغن آفتابگردان تازه و بدون آنتی اکسیدان سنتزی که قابل دسترس بود به عنوان شاهد استفاده شد و عدد پراکسید آن نیز قبل از استفاده اندازه‌گیری شد. نمونه‌های روغن تازه در فنجانک‌ها ریخته و روی دهانه آنها به وسیله یکی از فیلم‌ها پوشانده شد. سپس فنجانک‌ها برای مدت ۱۵ روز در شرایط آزمایشگاه ($25 \pm 2^\circ \text{C}$ و رطوبت‌های نسبی 32% ، 52% و 75%) نگهداری شدند. در پایان زمان مذکور عدد پراکسید با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$[3] \quad \text{PV} = V \times N \times 1000 / M$$

$$\text{Peroxide Value}$$

که V : حجم تیوسولفات مصرفی، N : نرمالیت تیوسولفات و M : وزن نمونه است.

بهینه سازی فرمولاسیون فیلم‌ها

آزمون نفوذپذیری به بخار آب برای فیلم‌های HPC حاوی مقادیر مختلف سیتریک اسید، کلسیم کلرید یا

⁴ Tensile Strength, TS

⁵ Elongation at Break, EB

⁶ Elasticity Modulus, EM

⁷ Oxygen Permeability

¹ Relative Humidity, RH

² Water Vapor Transmission Rate, WVTR

³ Water Vapor Permeability, WVP

تحلیل آماری

تمام آزمون‌ها در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از نرم افزار آماری SPSS-19 در سطح احتمال ۵٪ و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

پتاسیم سدیم تارتارات (۱۵ روز، ۲۵ °C و RH = ۳۲٪) انجام شدند (نمونه‌های A-J، جدول ۱). از میان فیلم‌های HPC که در جدول ۱ ذکر شد، تعدادی از فیلم‌ها انتخاب شدند (نمونه‌های D, G, I, J، جدول ۱). نفوذپذیری به بخار آب و اکسیژن و خواص مکانیکی نمونه‌های انتخاب شده در ابتدا و در پایان زمان نگهداری (۱۵ روز، ۲۵ °C و سه رطوبت نسبی ۳۲، ۵۲ و ۷۵٪) اندازه‌گیری شدند.

مطالعه ریزساختار نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی^۱ (FESEM)

فیلم به ابعاد ۱۰mm×۵mm تهیه و روی پایه‌های آلومینیومی توسط چسب تثبیت گردید. سپس توسط دستگاه یک لایه طلا روی آن نشانده شد. ریزساختار آن توسط دستگاه FESEM (Hitachi, S-4160, Japan) با ولتاژ ۱۰ KV تعیین شد.

آنالیز حرارتی روبشی تفاضلی^۲ (DSC)

آنالیز حرارتی نمونه‌ها به وسیله گرماسنج روبشی تفاضلی (Pyris 6- Perkin elmer, America) اندازه‌گیری شد. دستگاه با استفاده از ایندیم و نقره کالیبره شد. ظرف آلومینیومی بدون نمونه به عنوان مرجع مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌ها با وزن تقریبی ۵/۳۰ mg با سرعت ۱۰°C.min⁻¹ در گستره دمایی ۵۰- تا ۴۰۰°C روبش شدند. از روی دمانگاشت^۳ به دست آمده، تغییرات بوجود آمده تعیین شد. دمای انتقال شیشه‌ای به عنوان نقطه میانه بین شروع و پایان تغییرات منحنی در مرحله حرارت‌دهی در نظر گرفته شد. آزمون میکروسکوپ الکترونی و آنالیز گرمایی نمونه HPC حاوی CA برای مطالعه تغییر فازها، تغییر دمای انتقال شیشه‌ای و تشکیل پیوندهای عرضی استفاده شد.

¹ Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

² Differential Scan calorimetry (DSC)

³ Thermogram

جدول ۱- اجزاء تشکیل دهنده فيلمهای هيدروکسی پروپيل سلولز

نمونه	حلال	نسبت اجزا (w/w) يا (w/w/w)	اجزاء تشکیل دهنده
A	اتانل	۰/۰۲۵ : ۱/۰۰	CA: HPC
B	اتانل	۰/۰۵ : ۱/۰۰	CA: HPC
C	اتانل	۰/۸۰ : ۱/۰۰	CA: HPC
D	اتانل	۰/۹۵ : ۱/۰۰	CA: HPC
E	آب	۰/۰۵ : ۱/۰۰	PST: HPC
F	آب	۰/۸۰ : ۱/۰۰	PST: HPC
G	آب	۰/۹۵ : ۱/۰۰	PST: HPC
H	آب	۰/۰۵ : ۱/۰۰	CaCl ₂ : HPC
I	آب	۰/۸۰ : ۱/۰۰	CaCl ₂ : HPC
J	آب	۰/۰۲۵ : ۰/۰۲۵ : ۱/۰۰	PST:CaCl ₂ : HPC

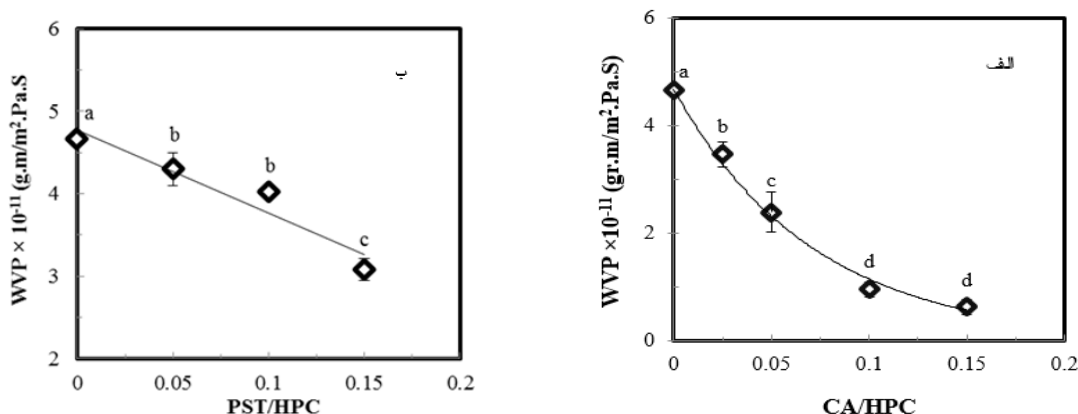
HPC: هيدروکسی پروپيل سلولز، CA: سیتريک اسيد، PST: پتاسيم سدیم تارتارات، CaCl₂: کلسيم کلريد

نتایج و بحث

تراوایی به بخار آب

با گذشت زمان مقدار عبور بخار آب از فيلمهای نازک HPC طی ۱۵ روز نگهداری (در رطوبت نسبی ۳۲٪) افزایش یافت. از روی اطلاعات استخراج شده از مقدار عبور بخار آب سرعت عبور بخار آب و مقدار نفوذپذیری به بخار آب طی مدت پانزده روز محاسبه شدند. شکل ۱- الف تغییرات WVP فيلمهای تشکیل شده از CA-HPC را بر حسب CA/HPC يا PST/HPC در روز پانزدهم نشان می‌دهد. با افزایش غلظت سیتريک اسيد نفوذپذیری به بخار آب کاهش یافت. وجود سه گروه کربوکسیلیک و یک گروه هيدروکسیل در ساختار سیتريک اسيد يا گروههای کربوکسیلات PST و گروههای هيدروکسیل موجود در HPC موجب برقراری نیروهای بین‌مولکولی از جمله پیوندهای هيدروژنی يا الکترواستاتیک بین آنها شده و در نتیجه موجب افزایش مقاومت در مقابل بخار آب و کاهش نفوذپذیری به بخار آب می‌شود. وجود اتصالات عرضی و پیوندهای هيدروژنی در فيلمهای نشاسته-سیتريک اسيد و بدنبال

آن کاهش نفوذپذیری به بخار آب توسط ديگر پژو هشگران نیز تأیید شد (الماسی و همکاران ۱۳۸۸ و قنبرزاده و همکاران ۲۰۱۱ و شی و همکاران ۲۰۰۸). افزودن کلسيم کلريد به فيلمهای HPC تا غلظت ۱۰٪ (w/w) موجب کاهش نفوذپذیری به بخار آب در فيلمهای HPC شد ($P < 0.05$). این نتایج ممکن است به خاطر تشکیل کمپلکس از یون کلسيم و گروههای هيدروکسیل HPC باشد (کلسيم یون مرکزی و زنجيرهای پلیمری لیگندهای کمپلکس را تشکیل می‌دهد. لیگاندها از طریق گروههای هيدروکسیل به یون مرکزی متصل شدند). افزودن بیش از ۱۰٪ کلسيم کلريد به محلول حاوی HPC موجب رسوب کلسيم کلريد گردید. بنابراین، حداکثر غلظتی که برای تهیه لایه‌های مرکب HPC استفاده شد ۱۰٪ بود (شکل ۲). فيلمهای تهیه شده در محلولهای الکلی به علت کاهش میزان آب مصرفی در تهیه آنها و تبخیر سریع الکل زودتر خشک شدند و همچنین نفوذپذیری کمتری به بخار آب داشته و به مراتب مقاوم‌تر از فيلمهای تهیه شده در آب هستند (۲۱/۲ برابر).

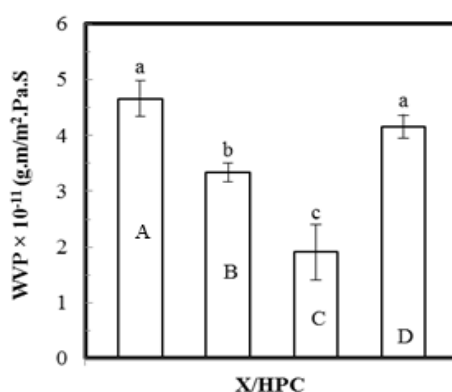


شکل ۱- تغییرات WVP فیلم‌های تشکیل شده از CA-HPC و PST-HPC در روز پانزدهم نگهداری

رطوبت نسبی محیط ۳۲٪، ضخامت فیلم ۱۰۰ μm. الف. فیلم‌های تشکیل شده از CA-HPC بر حسب نسبت CA/HPC و ب. فیلم‌های تشکیل شده از PST-HPC بر حسب نسبت PST/HPC.

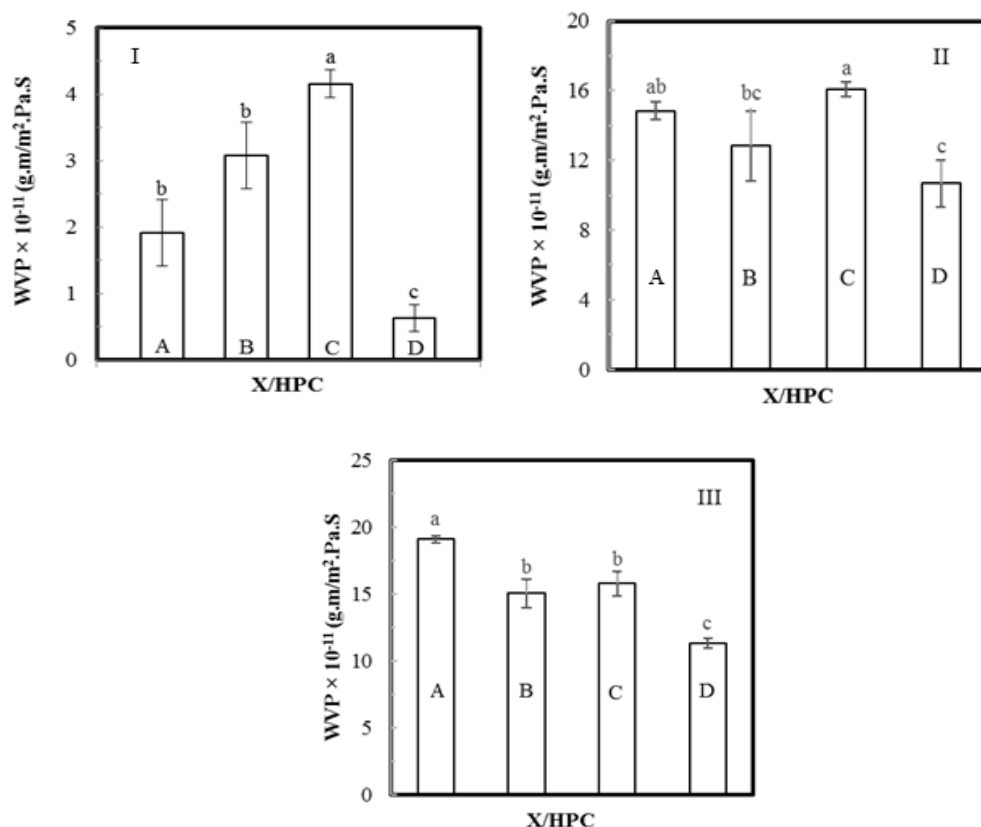
تغییرات نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های HPC حاوی سیتریک اسید، کلسیم کلرید، پتاسیم سدیم تارتارات در شکل ۳ نشان داده شده است (۱۵ روز، ۲۵°C). (۷۵٪ = I:RH = ۳۲٪ II:RH=۵۲٪/III:RH = ۱۵٪ سیتریک اسید در هر سه رطوبت نسبی میزان نفوذ پذیری به بخار آب کمتری را (در مقایسه با سایر

فیلم‌های اصلاح شده) دارا بود ($P < 0.05$) و با افزایش رطوبت نسبی محیط نفوذپذیری به بخار آب در همه فیلم‌ها افزایش یافت. نتیجه مشابهی نیز برای نمونه‌های زئین حاوی گلیسرول گزارش شد (قنبرزاده و همکاران ۲۰۰۸). در گزارش مذکور افزایش گلیسرول به منزله افزایش رطوبت فیلم‌ها ارزیابی شد.



شکل ۲- تغییرات WVP فیلم‌ها بر حسب X/HPC در روز پانزدهم نگهداری

X/HPC عبارتند از [A: HPC خالص، B: CaCl₂ /HPC ۵٪ (۱/۰ w/w : ۰/۰۵)، C: CaCl₂ /HPC ۱۰٪ (۱/۰ w/w : ۰/۱) و D: CaCl₂ + PST/HPC (CaCl₂+PST) ۱/۰ w/w/w : ۰/۰۲۵ : ۰/۰۲۵). رطوبت نسبی محیط ۳۲٪، ضخامت فیلم ۱۰۰ μm.



شکل ۳- تغییرات نفوذپذیری به بخار آب فیلم های اصلاح شده بر حسب X/HPC در روز پانزدهم نگهداری

X/HPC عبارتند از [A: HPC خالص; B: CaCl₂ / HPC (۱/۰ : ۰/۱ w/w); C: PST / HPC (۱/۰ : ۰/۱۵ w/w) و D: CA / HPC (۱/۰ : ۰/۱۵ w/w). ضخامت فیلمها ۱۰۰ μm. I: RH = ۳۲٪، II: RH = ۵۲٪ و III: RH = ۷۵٪.

HPC و PST-HPC دارای مقاومت بیشتری در مقابل نفوذ اکسیژن بودند (جدول ۲- نمونه D). سیتريک اسيد به خاطر وجود گروه های کربوکسیک اسيد (که گروه های قطبی هستند) نیز مانعی برای عبور اکسیژن بوجود می آورد. نفوذپذیری فیلم های HPC و متیل سلولز به اکسیژن با افزایش رطوبت های نسبی قبلاً نیز گزارش شد (پارک و همکاران ۱۹۹۳).

تراوایی نسبت به اکسیژن

جدول ۲ اثرات کلسیم کلريد، پتاسيم سدیم تارتارات و سیتريک اسيد را بر روی عدد پراکسید فیلم های HPC نشان می دهد. مولکول های اکسیژنی که از فیلم عبور نموده و وارد فنجانک حاوی روغن می شود، می تواند منجر به اکسیداسیون روغن شود. در نتیجه میزان تراوایی اکسیژن متناسب عدد پراکسید روغن می باشد. با افزایش رطوبت نسبی عدد پراکسید هر یک از فیلمها به مقدار جزئی کاهش یافت ($P < 0.05$) (جدول ۲). در حالی که پارک و همکاران (۱۹۹۳) گزارش دادند که نفوذپذیری به اکسیژن در فیلم های تشکیل شده از سلولز و پروتئین با افزایش رطوبت نسبی افزایش می یابد. فیلم های HPC-CA نسبت به فیلم های CaCl₂

جدول ۲- عدد پراکسید فیلم‌های هیدروکسی پروپیل سلولز حاوی کلسیم کلرید، پتاسیم سدیم تارتارات، سیتریک اسید بعد از ۱۵ روز نگهداری در سه رطوبت ۳۲، ۵۲ و ۷۵٪

PV			نسبت اجزا (w/w)، (w/w/w)	اجزاء تشکیل دهنده	نمونه
RH =٪۷۵	RH =٪۵۲	RH =٪۳۲			
۴/۶۱±۰/۱۰ ^b	۴/۸۳±۰/۵۱ ^a	۴/۹۲±۰/۲۵ ^b	۰/۱۰:۱/۰	CaCl ₂ /HPC	I
۴/۶۷±۰/۲۹ ^a	۴/۸۳±۰/۱۶ ^a	۵/۰۰±۰/۱۷ ^a	۰/۱۵:۱/۰	PST/HPC	G
۴/۰۶±۰/۱۰ ^c	۴/۵۰±۰ ^b	۴/۸۳±۰/۰۱ ^c	۰/۰۲۵:۰/۰۲۵:۱/۰	PST/CaCl ₂ /HPC	J
۳/۸۳±۰ ^d	۴/۲۸±۰/۱۰ ^c	۴/۷۵±۰/۰۸ ^d	۰/۱۵:۱/۰	CA/HPC	D

میانگین‌های دارای حروف مشابه در یک ستون بر اساس آزمون دانکن در سطح احتمال ۵٪ تفاوت معنی‌داری با یکدیگر ندارند. ضخامت متوسط فیلم‌ها ۱۰۰µm

خواص مکانیکی

خواص مکانیکی فیلم‌های HPC حاوی CaCl₂، PST، CA و یا اثر ترکیبی آنها در روزهای تهیه و پانزدهم نگهداری (دمای °C ۲۵، سه رطوبت نسبی ۳۲، ۵۲ و ۷۵٪) در جدول‌های ۳، ۴ و ۵ نشان داده شده است. مقاومت به کشش و مدول الاستیک برای فیلم حاوی PST و CA به ترتیب بیشترین و کمترین مقدار بدست آمدند (P<۰/۰۵). نتایج نشان می‌دهد که مقدار TS فیلم‌ها در روز پانزدهم (دمای °C ۲۵، هریک از سه رطوبت نسبی) نسبت به TS اولیه کاهش یافت. آب نقش پلاستی-سایزر دارد و با تغییر در محتوای رطوبت پلیمرها سبب تغییر در خواص مکانیکی آنها می‌شود (ریپکا و همکاران ۲۰۰۰). پلاستی‌سایزرها بین زنجیرهای ماکرومولکول‌ها قرار گرفته و پیوندهای بین مولکولی را تضعیف می‌کنند و منجر به کاهش در مقادیر EM و TS می‌شوند (جداول ۳ و ۴).

درصد ازدیاد طول در فیلم‌ها (نمونه‌های I، G، J) با افزایش رطوبت نسبی در روزهای اول و پانزدهم نگهداری افزایش یافت اما درصد ازدیاد طول در فیلم‌های مرکب CA-HPC در رطوبت‌های نسبی ۵۲ یا ۷۵٪ کمتر از رطوبت نسبی ۳۲٪ بدست آمد. احتمالاً در رطوبت‌های بالاتر گروه‌های هیدروکسیل مربوط به آب و گروه‌های کربوکسیلیک سیتریک اسید با گروه‌های هیدروکسیل HPC پیوند برقرار می‌کنند و سبب کاهش EB٪ می‌شوند. به عبارت دیگر در رطوبت‌های پائین‌تر آب نقش

پلاستی‌سایزر را ایفا می‌کند. فیلم CA-HPC در روز تهیه و در دو رطوبت ۳۲ و ۵۲٪ میزان EB کمتری را نسبت به دیگر فیلم‌ها دارا بود (P<۰/۰۵). شی و همکاران (۲۰۰۸) گزارش کردند که با افزایش میزان سیتریک اسید (از ۵ تا ۳۰٪) در فیلم پلی وینیل الکل - نشاسته، مقاومت کششی کاهش و درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست افزایش معنی‌داری یافت.

ریزسا خنار نمونه‌ها (FESEM)

در شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطوح فیلم‌های هیدروکسی پروپیل سلولز حاوی سیتریک اسید در دو بزرگنمایی ۳۰۰ X و ۶۰۰ X نشان داده شده است. بر روی سطوح فیلم‌های شاهد ذرات پخش‌شده‌ای مشاهده می‌شوند که ممکن است مربوط به تغییرات ایجاد شده تحت ولتاژ بالا در حین آنالیز باشد. آنالیز سطح HPC که توسط میکروسکوپ الکترونی تحت ولتاژ بالا انجام می‌شود، احتمال افزایش دما وجود دارد و با افزایش دما احتمال تخریب نسبی حرارتی HPC که ترکیب طبیعی می‌باشد وجود دارد. ذرات پخش‌شده بر روی سطوح می‌تواند مربوط به ذرات تخریب شده حرارتی باشد که این احتمال بیشتر از حضور مولکول-های حلال باقیمانده موجود در فیلم می‌باشد. تفاوتی که بین تصاویر سطوح میکروسکوپ الکترونی C و D در مقایسه با تصاویر A و B مشاهده می‌شوند مربوط به حضور مولکول‌های CA در فیلم HPC حاوی CA می-

باشد. به هم پیوستگی مولکولها در تصاویر نیز قابل مشاهده می باشد.

جدول ۳- مقاومت به کشش فیلمهای هیدروکسی پروپیل سلولز حاوی کلسیم کلريد، پتاسيم سدیم تارتارات، سیتريک اسيد روز اول و بعد از ۱۵ روز نگهداری در سه رطوبت ۳۲، ۵۲ و ۷۵٪

TS (MPa) روز پانزدهم			TS (MPa) روز اول	نسبت اجزا (w/w) يا (w/w/w)	اجزاء تشکیل دهنده
RH=۷۵٪	RH=۵۲٪	RH=۳۲٪			
۰/۶۶ ± ۰/۲۷ ^b	۰/۷۵ ± ۰/۱۱ ^c	۰/۷۲ ± ۰/۰۳ ^c	۵/۲۶ ± ۰/۵۴ ^d	۰/۱۰ : ۱/۰	CaCl ₂ /HPC
۳/۵۸ ± ۱/۱۱ ^a	۴/۶۱ ± ۰/۵۸ ^a	۴/۸۸ ± ۰/۰۱ ^a	۱۷/۶۲ ± ۱/۴۳ ^a	۰/۱۵ : ۱/۰	PST/HPC
۰/۸۵ ± ۰/۰۶ ^b	۱/۳۵ ± ۰/۰۷ ^b	۱/۵۲ ± ۰/۰۸ ^b	۱۲/۰۳ ± ۱/۹۸ ^b	۰/۰۲۵ : ۰/۰۲۵ : ۱/۰	PST/CaCl ₂ /HPC
۳/۶۸ ± ۰/۱۴ ^a	۱/۲۶ ± ۰/۰۷ ^{bc}	۰/۶۶ ± ۰/۰۶ ^c	۸/۵۰ ± ۲/۰۳ ^c	۰/۱۵ : ۱/۰	CA/HPC

میانگینهای دارای حروف مشابه در یک ستون بر اساس آزمون دانکن در سطح احتمال ۵٪ تفاوت معنی داری با یکدیگر ندارند. ضخامت متوسط فیلمها ۱۰۰ μm

جدول ۴- درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست فیلمهای هیدروکسی پروپیل سلولز حاوی کلسیم کلريد، پتاسيم سدیم تارتارات، سیتريک اسيد در ابتدا (روز اول تهیه شدن فیلم) و بعد از ۱۵ روز نگهداری در سه رطوبت ۳۲، ۵۲ و ۷۵٪

EB % روز پانزدهم			EB% روز اول	نسبت اجزا (w/w) يا (w/w/w)	اجزاء تشکیل دهنده
RH=۷۵٪	RH=۵۲٪	RH=۳۲٪			
۵۲/۰۵ ± ۸/۷۱ ^a	۳۸/۹۸ ± ۰/۰۹ ^b	۲۴/۱۷ ± ۲/۴۰ ^c	۶/۶۷ ± ۰/۶۷ ^b	۰/۱۰ : ۱/۰	CaCl ₂ /HPC
۲۹/۷۱ ± ۶/۶۴ ^b	۲۳/۸۰ ± ۰/۷۲ ^c	۲۵/۷۹ ± ۱/۰۰ ^c	۹/۰۲ ± ۳/۶۷ ^b	۰/۱۵ : ۱/۰	PST/HPC
۶۰/۶۴ ± ۱۹/۶۱ ^a	۳۹/۱۸ ± ۰/۰۱ ^b	۳۷/۷۳ ± ۱/۸۳ ^b	۳/۲۳ ± ۰/۸۸ ^b	۰/۰۲۵ : ۰/۰۲۵ : ۱/۰	PST/CaCl ₂ /HPC
۳۶/۶۵ ± ۴/۶۱ ^b	۷۱/۵۴ ± ۳/۶۱ ^a	۱۷۰/۵۹ ± ۱۰/۶۳ ^a	۶۲/۴۶ ± ۳۳/۸۳ ^a	۰/۱۵ : ۱/۰	CA/HPC

میانگینهای دارای حروف مشابه در یک ستون بر اساس آزمون دانکن در سطح احتمال ۵٪ تفاوت معنی داری با یکدیگر ندارند. ضخامت متوسط فیلمها ۱۰۰ μm

جدول ۵- مدول الاستیسیته فیلمهای هیدروکسی پروپیل سلولز حاوی کلسیم کلريد، پتاسيم سدیم تارتارات، سیتريک اسيد روز اول و بعد از ۱۵ روز نگهداری در سه رطوبت ۳۲، ۵۲ و ۷۵٪

EM (MPa) روز پانزدهم			EM (MPa) روز اول	نسبت اجزا (w/w) يا (w/w/w)	اجزاء تشکیل دهنده
RH=۷۵٪	RH=۵۲٪	RH=۳۲٪			
۳/۷۰ ± ۲/۲۱ ^b	۲/۹۵ ± ۰/۲۰ ^c	۴/۶۹ ± ۰/۴۵ ^c	۳۲/۹۰ ± ۳/۸۳ ^c	۰/۱۰ : ۱/۰	CaCl ₂ /HPC
۱۴/۶۲ ± ۰/۸۳ ^a	۲۰/۵۲ ± ۱/۹۷ ^a	۲۷/۶۳ ± ۰/۰۱ ^a	۱۸۴/۳۳ ± ۱۴/۷۳ ^a	۰/۱۵ : ۱/۰	PST/HPC
۶/۰۹ ± ۱/۲۲ ^b	۸/۸۰ ± ۰/۷۹ ^c	۱۴/۷۱ ± ۱/۱۰ ^b	۲۵۵/۵۰ ± ۴۱/۱۶ ^b	۰/۰۲۵ : ۰/۰۲۵ : ۱/۰	PST/CaCl ₂ /HPC
۱۲/۵۴ ± ۳/۴۳ ^a	۳/۸۵ ± ۰/۴۷ ^b	۲/۴۷ ± ۰/۳۳ ^d	۱۶/۹۰ ± ۰/۱۳ ^d	۰/۱۵ : ۱/۰	CA/HPC

میانگینهای دارای حروف مشابه در یک ستون بر اساس آزمون دانکن در سطح احتمال ۵٪ تفاوت معنی داری با یکدیگر ندارند. ضخامت متوسط فیلمها ۱۰۰ μm

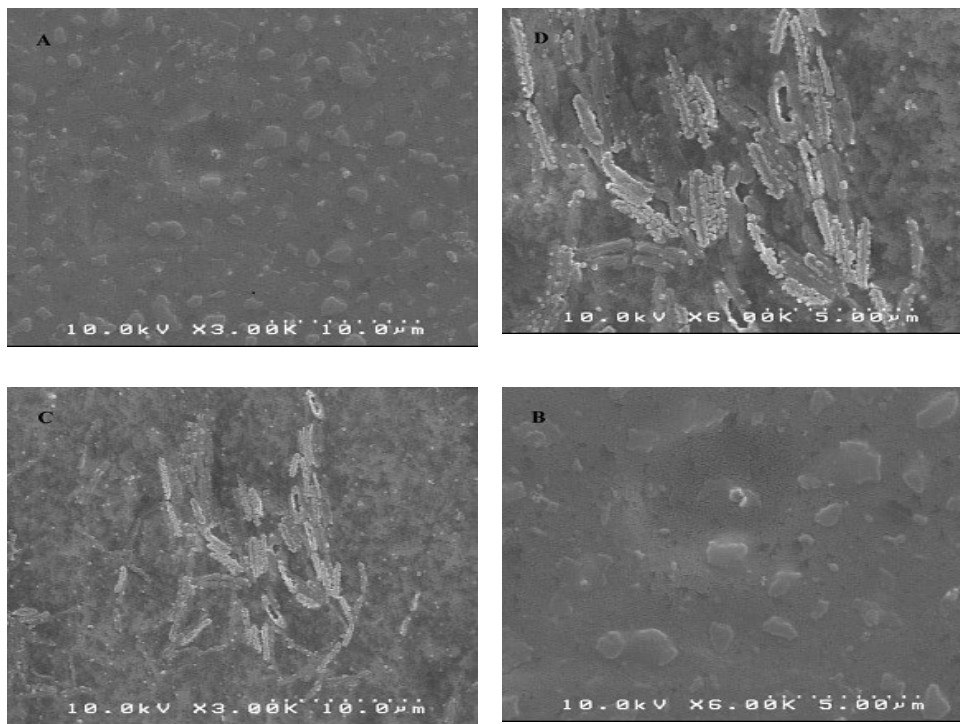
باشد. تغییری که در محدوده دمایی ۱۹۵-۱۹۰ °C مشاهده می شود ممکن است مربوط به دکربوکسیلان سیتريک باشد. دو پیک در ترمو گرام A در دماهای ۳۰۶/۴۵ °C و ۳۸۴/۵۹ °C مشاهده می شود که مربوط به تجزیه حرارتی HPC می باشد. دو پیک مذکور در

آنالیز حرارتی روبشی تفاضلی (DSC)

در شکل ۵ منحنی ترموگرام DSC فیلم هیدروکسی پروپیل سلولز نشان داده شده است. پیک پهن که در کمتر از ۱۰۰ °C در هر دو ترموگرام مشاهده می شود مربوط به از دست دادن رطوبت و اتانل (حلالها) می-

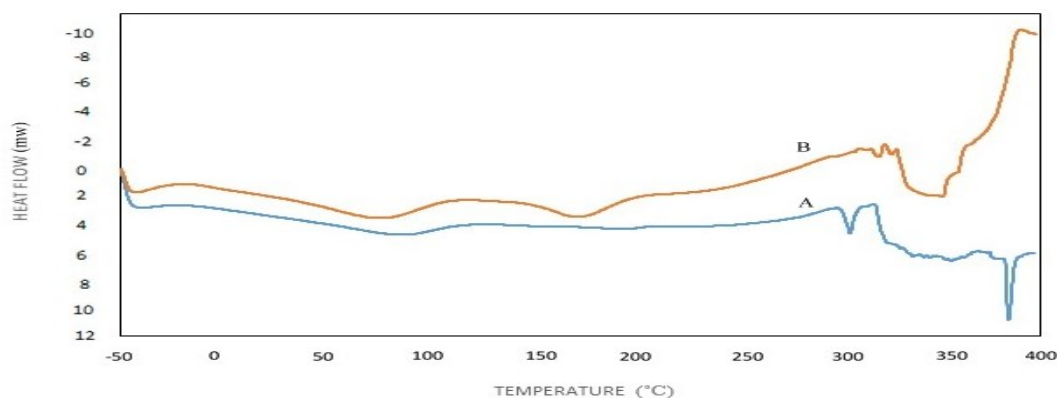
حرارتی فیلم‌های حاوی سیتریک اسید می‌شود.

ترموگرام B مشاهده نمی‌شود. می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزایش سیتریک اسید موجب افزایش مقاومت



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی FESM فیلم‌های هیدروکسی پروپیل سلولز

A: شاهد (بزرگنمایی X ۳۰۰)، B: شاهد (بزرگنمایی X ۶۰۰)، C: حاوی ۱۵٪ سیتریک اسید (بزرگنمایی X ۳۰۰) و D: حاوی ۱۵٪ سیتریک اسید (بزرگنمایی X ۶۰۰)



شکل ۵- ترموگرام DSC بدست آمده برای فیلم هیدروکسی پروپیل سلولز (A) و فیلم هیدروکسی پروپیل سلولز- سیتریک اسید (B) (۱/۰ : ۱/۱۵ w/w)

نتیجه‌گیری

نفوذپذیری به بخار آب (RH = ۳۲٪) در فیلم‌های HPC حاوی سیتریک اسید، پتاسیم سدیم تارتارات یا کلسیم

کلرید نسبت به فیلم‌های HPC کاهش یافت. فیلم‌های HPC دارای مقاومت بیشتری در مقابل نفوذ آب و

نتایج نشان می‌دهند که فیلم‌های HPC حاوی سیتریک نسبت به سایر فیلم‌ها موانع بهتری را در مقابل رطوبت و اکسیژن بوجود می‌آورند. اطلاعاتی که از سطوح تصاویر و آنالیز حرارتی فیلم‌های HPC حاوی سیتریک در مقایسه با فیلم شاهد بدست آمد نشان می‌دهد که فیلم‌های مذکور مقاومت حرارتی و فضای آزاد کمتری نسبت به فیلم‌های شاهد دارا می‌باشند. مجموعه‌های HPC حاوی سیتریک داراست موجب می‌شود که کاندید مناسبی برای بسته‌بندی مواد غذایی حاوی لیپید بالا و رطوبت نسبی پائین باشد (مانند خشکبار).

اکسیژن در رطوبت‌های نسبی ۳۲، ۵۲ یا ۷۵٪ بودند. فیلم‌های حاوی سیتریک اسید درصد ازدیاد طول بیشتری در روز اول و در دو رطوبت ۳۲ و ۵۲٪ نسبت به سایر فیلم‌ها دارا بودند. مقاومت به کشش و مدول الاستیسیته فیلم‌های *PST-HPC* نسبت به فیلم‌های *CaCl₂-HPC* و *CA-HPC* بیشتر بود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطوح فیلم‌های هیدروکسی پروپیل سلولز حاوی سیتریک اسید و ترموگرام حاوی سیتریک نشان می‌دهد که افزودن سیتریک اسید، موجب کاهش فضای آزاد، افزایش فشردگی و افزایش مقاومت حرارتی فیلم‌ها شده است.

منابع مورد استفاده

- الماسی ه، قنبرزاده ب و پزشکی نجف آبادی ا، ۱۳۸۸، بهبود ویژگی‌های فیزیکی فیلم‌های زیست تخریب پذیر نشاسته و فیلم‌های مرکب نشاسته و کربوکسی متیل سلولز، فصلنامه علوم و صنایع غذایی، ۶، ۳، ۱۱-۱.
- ASTM, 2002. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting, Annual book of ASTM standards, Designation D882-02, American Society for Testing Materials.
- Fabra MJ, Talens P and Chiralt A, 2008. Tensile properties and water vapor permeability of sodium caseinate films containing oleic acid-beeswax mixtures. *Journal of Food Engineering* 85: 393-400.
- Gennadios A, Weller CL and Gooding CH, 1994. Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *Journal of Food Engineering* 21:395-409.
- Ghanbarzadeh B, Almasi H and Entezamib AA, 2011. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethylcellulose. *Industrial Crops and Products* 33: 229-235.
- Ghanbarzadeh B, Oromiehie A, Musavi M, Rezayi K, Razmi E and Milani J, 2006. Investigation of water vapour permeability, hydrophobicity and morphology of zein films plasticized by polyols. *Iranian Polymer Journal* 15: 691-700.
- Hernandez-Munoz P, Villalobos R and Chiralt A, 2003. Effect of thermal treatments on functional properties of edible films made from wheat gluten fractions. *Food Hydrocolloids* 18: 647-654.
- Jonhed BA, Andersson C and Järnström L, 2008. Effects of Film Forming and Hydrophobic Properties of Starches on Surface Sized Packaging Paper. *Packag. Technol. Sci* 21: 123-135.
- Lier K, Maria A, Miriam N and Noemi E, 2004. Characterization of composite hydrocolloid films. *Carbohydrate Polymers* 56: 339-345.
- Ou S, Wang Y, Tang S, Huang C and Jackson MG, 2005. Role of ferulic acid in preparing edible films from soy protein isolate. *Journal of Food Engineering* 70: 205-210.
- Park HJ, Weller CL, Vergano PJ and Testin RF, 1993. Permeability Mechanical Properties of Cellulose-Based Edible Films. *Journal of Food Science* 58: 1361-1364.
- Repka MA and Meginity JW, 2000. Physical-mechanical, moisture absorption and bioadhesive properties of hydroxypropylcellulose hot-melt extruded films. *Biomaterials*, 21: 1509-1517.
- Sengul G, Demirci S and Caykara T, 2009 (a). Preparation, characterization, and surface energies of hydroxypropyl cellulose/ polyethylene blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 114: 2751-2754.

- Sengul G, Demirci S, Corekci S, and Caykara T, 2009 (b). Annealing effect on surface segregation behavior of Preparation, characterization, and surface energies of hydroxypropyl cellulose/ polyethylene blends films. *Applied Surface Science*, 255, 7703-7707.
- Shi R, Bi J, Zhang Z, Zhu A, Chen D, Zhou X, Zhang L and Tian W, 2008. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. *Carbohydrate Polymers* 74: 763–770.
- Song Y, Zheng Q and Liu C, 2008. Green biocomposites from wheat gluten and hydroxyethyl cellulose: properties. *Industrial Grops and Products* 28: 56-62.
- Wittaya T and Sopanodora P, 2009. Effect of some process parameters on the properties of edible film produced from lizard fish (*Saurida undosquamis*) muscle. *KMITL Science and Technology Journal* 9(1): 27-42.
- Yakimets I, Wellner N, Smith AC, Wilson RH, Farhat I and Mitchell J, 2007. Effect of water content on the fracture behaviour of hydroxypropyl cellulose films studied by the essential work of fracture method. *Mechanics of Materials* 39: 500–512.
- Yanagida N and Matsuo M, 1992. Morphology and mechanical properties of hydroxypropyl cellulose cast films crosslinked in solution. *Polymer* 33: 997-1005.

Effect of citric acid, sodium potassium tartrate or calcium chloride addition on different properties of hydroxypropyl cellulose films

V Heshmati¹ and MR Kasaai^{2*}

Received: January 11, 2014

Accepted: August 19, 2014

¹MSc Graduated Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

²Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

*Corresponding author, Email: reza_kasaai@hotmail.com

Abstract

Effect of, citric acid, sodium potassium tartrate or calcium chloride addition on water vapour permeability, oxygen transmission rate, and mechanical properties of hydroxypropyl cellulose films at different relative humidities were studied. Water vapor permeability, oxygen transmission rate, and mechanical properties of hydroxyethyl cellulose films were determined. Analysis of film surfaces and thermal properties of the films were also performed. Hydroxypropyl cellulose films containing 15% citric acid resulted in smaller water vapor permeability and oxygen transmission rate in comparison with hydroxypropyl cellulose films at the three relative humidities. The films containing citric acid were more flexible than that of the films containing calcium chloride or sodium potassium tartrate.

Keywords: Hydroxypropyl cellulose, Water vapor permeability, Oxygen transmission rate, Mechanical properties