

اثر ساختار مولکولی بر خواص گرمایی و جذب آب فیلم‌های نازک ژلاتین

فوزان بدیعی^{۱*}، عماد فرحات^۲

۱- کرج، مؤسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی، صندوق پستی ۳۱۵۸۵-۸۴۵

۲- ناتینگهام، دانشگاه ناتینگهام، گروه علوم غذایی

دریافت: ۸۵/۱۲/۱۳ پذیرش: ۸۶/۹/۳



مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال بیست و یکم، شماره ۱،

صفحه ۳۴-۲۷، ۱۳۸۷

ISSN : 1016-3255

چکیده

با خشک کردن محلول ژلاتین در دماهای مختلف، فیلم‌های نازک ژلاتین با ساختار مولکولی متفاوت به دست می‌آید. مطالعه ساختار مولکولی این فیلم‌ها با فنون پراش پرتو X و گرماسنجی پوششی تفاضلی نشان می‌دهد که هرچه دمای خشک کردن کمتر باشد، ساختار مارپیچ گسترش می‌یابد و بخش بلوری در فیلم‌ها بیشتر می‌شود. در حالی که خشک کردن در دماهای بالا منجر به تشکیل ساختار حلقه حلقه می‌شود. اگر چه دمای انتقال شیشه‌ای در فیلم‌های ژلاتین با ساختار حلقه حلقه مانند قدری کمتر از مقدار آن در فیلم‌های مارپیچ است، اما گرمای ویژه این فیلم‌ها در دمای انتقال شیشه‌ای بیشتر است. برهم‌کنش فیلم‌های ژلاتین با آب نیز متفاوت است. ظرفیت جذب آب در فیلم‌های ژلاتین که ساختار مولکولی منظم‌تری دارند بیشتر است، ولی از نظر ضریب نفوذ آب در فیلم‌ها تفاوتی در مرحله جذب و دفع مشاهده نمی‌شود. ضرایب نفوذ آب در نمونه‌های ژلاتین در رطوبت‌های نسبی مختلف، تفاوت قابل توجهی ندارد.

واژه‌های کلیدی

فیلم ژلاتین، بلور، دمای انتقال شیشه‌ای، هم‌دمای جذب و دفع، ضریب نفوذ

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

fjbadii@gmail.com

Effect of Molecular Structure on the Thermal Properties and Water Sorption of Thin Gelatin Films

F. Badii^{1*} and I. A. Farhat²

1. Agricultural Engineering Research Institute, P.O. Box: 31585/845, Karaj, Iran

2. Department of Food Sciences, University of Nottingham, UK

Received 4 March 2007; accepted 24 November 2007

Abstract

The thin gelatin films, prepared by casting of gelatin solutions at different drying temperatures, had different molecular morphologies as monitored, using wide angle X-ray diffraction (WAXD) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques. It was revealed that gelatin films dried at lower temperatures showed markedly higher crystalline or helical structure with slightly higher T_g and lower ΔC_p than those for the hot dried film with more coiled structure. These films exhibited different interactions with water, which were assessed, using dynamic vapour sorption experiments. The sorption capacity of these films increased with increasing the degree of molecular order. There was no difference between the diffusion coefficients obtained upon sorption and desorption steps for each gelatin samples. The diffusion coefficient did not show any significant dependence on water content.

Key Words

gelatin film, crystal, glass transition temperature, sorption/desorption isotherm, diffusion coefficient

(* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: fjbadii@gmail.com

مقدمه

ژلاتین پروتئینی است که از آبکافت کلاژن به دست می‌آید و به دلیل خواص منحصر به فرد آن مانند فعالیت سطحی، قابلیت تشکیل ژل و فیلم و کنترل گرانبوی، یکی از مهم‌ترین پلیمرهای طبیعی است که در صنایع غذایی، عکاسی، پلاستیک، متالورژی، کشاورزی و داروسازی کاربردهای گسترده‌ای دارد. در بسیاری از کاربردهای صنعتی، از ژلاتین به حالت جامد و به شکل فیلم‌های نازک استفاده می‌شود. در زمینه ساختار و رئولوژی ژل‌ها و محلول‌های ژلاتین قبلاً پژوهش‌های زیادی انجام شده است [۱-۴]. اما، مطالعه ژلاتین در حالت جامد اندک بوده و بسیاری از خواص آن در حالت جامد هنوز بررسی نشده است.

ژلاتین محلول به شکل حلقه حلقه‌های مجزا و نیمه انعطاف پذیر وجود دارد. با سرد کردن محلول ژلاتین، حلقه حلقه به ماریچ (helix) تغییر می‌کند و ژل‌های شفاف و برگشت پذیر تشکیل می‌شوند. فرایند تغییر حلقه حلقه به ماریچ طی تشکیل ژل ژلاتین یک تغییر فاز ترمودینامیکی و مشابه پدیده تبلور است [۴]. با خشک کردن محلول ژلاتین در دمای محیط یا دماهای کمتر، فیلم‌های ژلاتین از ژل به دست می‌آید که به طور عمده ساختار ماریچ (شبه کلاژن) دارند. این نوع فیلم‌ها را ژلاتین ماریچ مانند یا فیلم سرد می‌نامند. در حالی که فیلم‌هایی که از خشک کردن محلول ژلاتین در دماهای بیش از 35°C تهیه می‌شوند، ساختار حلقه حلقه دارند و ژلاتین حلقه حلقه یا فیلم‌های داغ نامیده می‌شوند [۵،۶]. قابلیت ژلاتین در تشکیل ژل‌های سرد از نظر صنعتی اهمیت زیادی دارد، اما در بسیاری از موارد از ژلاتین به شکل فیلم‌های انعطاف پذیر و شیشه‌ای استفاده می‌شود (مانند کپسول‌های دارویی و فیلم‌های عکاسی). ساختار و خواص این نوع فیلم‌ها بستگی زیادی به پیشینه گرمایی آنها دارد (دما، سرعت و زمان خشک شدن).

از مهم‌ترین ویژگی‌های ژلاتین به عنوان پلیمری طبیعی، برهم کنش آن با آب است که در بسیاری از کاربردهای صنعتی آن، مانند کپسول دار کردن، اهمیت ویژه‌ای دارد. آگاهی از اثر آب بر ژلاتین عاملی مهم در مطالعه خواص انتقال در ژلاتین است. تغییر مقدار آب در شرایط مختلف نگهداری ممکن است، منجر به تغییرات فیزیکی نامطلوبی در فیلم‌های ژلاتین شود، مانند شکنندگی و چسبندگی که اهمیت زیادی در صنعت دارند. در این مطالعه، ساختار فیلم‌های نازک ژلاتین با دماهای خشک کردن متفاوت تغییر داده شد و اثر ساختار مولکولی ژلاتین بر خواص گرمایی و جذب آب آن مطالعه شد.

تجربی**مواد**

ژلاتین گاوی نوع B با بلوم ۲۲۵ از شرکت Sigma خریداری شد. مقدار

رطوبت اولیه نمونه ژلاتین ۱۱ درصد بر اساس وزن مرطوب بود که با گرم خانه معمولی در دمای 105°C اندازه گیری شد.

دستگاه‌ها

دستگاه گرماسنج پوشی تفاضلی مدل Perkin Elmer Pyris Diamond، دستگاه پراش پرتو X با زاویه باز (WAXD) مدل Brucker D5005 و دستگاه جذب دینامیک بخار مدل DVS-10VD از شرکت Systems Surface Measurement ساخت انگلستان به کار گرفته شد.

روش‌ها**تهیه فیلم نازک ژلاتین**

محلول ۴ درصد (w/w) ژلاتین در آب تهیه و به مدت ۴۰ min در دمای محیط نگهداری شد. پس از آن، محلول در دمای 50°C به مدت ۳۰ min به آرامی هم زده شد. برای تشکیل فیلم، محلول‌های گرم ژلاتین در پتری دیش‌های پلی استیرنی به قطر ۵cm ریخته و در سه دمای ۵، ۲۵ و 40°C خشک شدند. ضخامت فیلم‌های تهیه شده ۰/۸۵ mm بود (میانگین ضخامت ۱۰ فیلم مختلف) که با میکروسنج رقمی (۰/۰۱mm) اندازه گیری شد.

اندازه‌گیری با DSC

حدود ۳۰ mg نمونه در ظروف کوچک DSC از جنس فولاد ضدزنگ ریخته شد. ظروف کاملاً درزبندی شدند. دماهای انتقال شیشه‌ای (T_g) و ذوب (T_m) با گرمادهی نمونه اندازه‌گیری شد. ابتدا DSC از نظر دما و آنتالپی با ایندیم ($\Delta H=2845 \text{ J/g}$ و $T_{m,onset} = 156/6^{\circ}\text{C}$) و سیکلوهگزان ($T_{m,onset} = 6/5^{\circ}\text{C}$) کالیبره شد. ظرف کوچک خالی DSC از جنس فولاد ضد زنگ به عنوان معرف در نظر گرفته شد. بعد از اولین گرمادهی، نمونه بلافاصله با سرعتی برابر با سرعت گرمادهی (10°C/min) سرد و سپس نمونه به همان سرعت دوباره گرم شد. T_g با محاسبه نقطه ابتدایی، میانی و پایانی تغییر پیک در گرمای ویژه نمونه در دوره‌های اول و دوم گرمادهی معین و گزارش شد. در حالی که T_m به صورت دمای ابتدایی، حداکثر و پایانی پیک منحنی گرمایگر در دور اول گرمادهی گزارش شد. به منظور حذف پیشینه گرمایی ژلاتین، نمونه‌ها با سرعت 10°C/min تا دمای T_{max} گرم شدند. T_{max} دمایی بیش از نقطه پایانی دمای انتقال شیشه‌ای و کمتر از نقطه ابتدایی دمای ذوب نمونه ($T_g \text{ end} < T_{max} < T_m \text{ onset}$) است. سپس، نمونه‌ها با سرعت 10°C/min تا دمای 25°C سرد شدند.

پراش پرتو X

مولد پرتو X مجهز به لوله مسی بود که در شرایط ۴۰ kV و ۵۰ mA کار

m_0 مقدار آب تک لایه (%) است. کیفیت مدل با استفاده از روش غیر خطی (RMSD) minimization of the root mean squared deviation (معادله ۳) بررسی شد:

$$\text{RMSDev} = \frac{\sum (m_m - m_c)^2}{n} \quad (3)$$

که در این معادله m_m و m_c به ترتیب مقادیر محاسبه و اندازه گیری شده و n تعداد نقاط اندازه گیری شده است.

برای محاسبه مقدار نفوذ آب از قانون دوم فیک استفاده شد که تغییرات غلظت را با زمان نشان می دهد [۸]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (4)$$

که در آن C غلظت ماده حل شده (mol/m^3)، t زمان (s)، D ضریب نفوذ (m^2/s) و x ضخامت مسیری است (m) که ذرات نفوذ می کنند. در فیلم‌های نازک با ضخامت l ، نفوذ ذرات در یک جهت و در دمای ثابت مطابق معادله (۵) به دست می آید [۸]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right] \quad (5)$$

که در آن M_t وزن آب جذب شده در زمان t ، M_∞ وزن آب جذب شده در زمان بی نهایت (تعادل) و l ضخامت فیلم نازک (m) است. برای زمان کوتاه می توان معادله (۵) را به شکل زیر خلاصه کرد:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \sqrt{\frac{Dt}{\pi l^2}} \quad (6)$$

معادله (۶) را فقط می توان برای ۶۰ درصد اولیه آب برداشت شده ($M_t/M_\infty < 0.6$) استفاده کرد. یعنی نمودار M_t/M_∞ در برابر \sqrt{t} در زمان‌های کوتاه باید خطی باشد [۹]. بدین ترتیب ضریب نفوذ (D) از شیب بخش خطی نمودار M_t/M_∞ در برابر \sqrt{t} به دست آمد. این حالت در تمام رطوبت‌های نسبی در فیلم‌های ژلاتین مشاهده شد.

نتایج و بحث

ساختار فیلم‌های ژلاتین

الگوی پراش پرتو X فیلم‌های ژلاتین، بیکی را در زاویه $2\theta = 7^\circ$ نشان داد

می کرد و پرتو $\text{Cu K}\alpha$ با طول موج حدود 0.154 nm تولید می کرد. اطلاعات در محدوده زاویه پراش (2θ) بین ۴ تا 50° درجه ثبت شد. برای هر $2\theta = 0.1^\circ$ زمان شمارش ۶ s بود. درصد بخش بلوری با تقسیم کردن سطح زیر منحنی بلور به کل منحنی پهن به دست آمده، محاسبه شد. برای اندازه گیری سطح زیر منحنی و درصد بخش بلوری از نرم افزار Microcal Origin استفاده شد.

مطالعه خواص جذب آب

خواص جذب آب فیلم‌های ژلاتین در دمای $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ و رطوبت‌های نسبی (relative humidity, RH) مختلف ۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ درصد با استفاده از دستگاه جذب دینامیک بخار اندازه گیری شد. این دستگاه مجهز به ترازوی دقیق با دقت کمتر از $0.1 \mu\text{g}$ (Cahn D200 microbalance) بود. رطوبت‌های مورد نیاز با ترکیب جریان گاز خشک و سیر شده با نسبت دقیق به دست آمد. کاوه‌های (probe) دما و رطوبت در زیر محفظه حاوی نمونه و شاهد قرار داشتند. قبل از آزمایش حدود ۲ mg از نمونه داخل DVS و در رطوبت نسبی صفر درصد خشک شد تا تغییر وزن آن به کمتر از $0.01\% / \text{min}$ رسید. نمونه در هر سطح RH حداکثر به مدت ۷ h نگه داشته شد، مگر این که قبل از این زمان، حداقل به مدت ۱۰ min تغییرات وزن آن به کمتر از $0.01\% / \text{min}$ رسیده باشد. در هر سطح تغییرات وزن نمونه در اثر جذب یا دفع رطوبت به طور مداوم اندازه گیری و ثبت شد.

تجزیه و تحلیل هم‌دماهای جذب و دفع

معادله (۱) برای برازش داده‌های تجربی تغییر وزن نمونه با زمان در هر سطح RH استفاده شد:

$$m(t) = m_\infty [1 - \exp(-B_i t)] \quad (1)$$

که در آن $m(t)$ مقدار آب جذب شده بر حسب وزن مرطوب (%) در زمان آزمایش، m_∞ ظرفیت آب جذب شده تعادلی (%)، B_i سرعت جذب آب (min^{-1}) و t زمان (min) است.

مقدار آب تک لایه مطابق معادله (۲) با استفاده از مدل Guggenheim-Anderson de Boer model (GAB) به دست آمد [۷]:

$$m = \frac{m_0 c G k a_w}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + c G k a_w)} \quad (2)$$

که در آن m مقدار آب محاسبه شده، a_w فعالیت آب، c و k مقادیر ثابت و

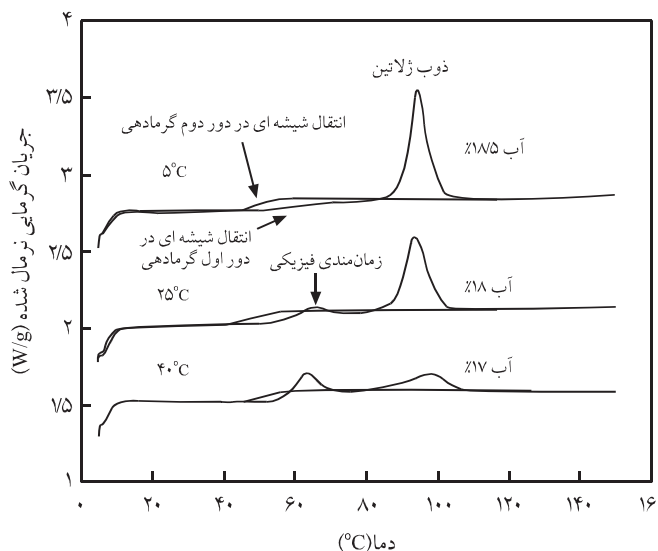
محیط در حالت شیشه‌ای است [۱۵-۱۳]، از حالت شیشه‌ای به لاستیکی انتقال یافت که به شکل تغییر پله‌ای در گرمای ویژه (C_p) مشاهده می‌شود. به دنبال این تغییر، یک پیک گرم‌گیر مشاهده شد که مربوط به ذوب شدن بخش منظم در ساختار ژلاتین است. سپس، ژلاتین از حالت مذاب با سرعت نسبتاً زیاد سرد شد. در این زمان کوتاه سرد شدن، ساختار منظم و بلوری تشکیل نشد و از این رو در حالت لاستیکی و سپس شیشه‌ای ابرسرد شد. بنابراین، در دور دوم گرمادهی فقط پدیده انتقال شیشه‌ای مشاهده و اندازه‌گیری شد. این نتایج نشان می‌دهد که ژلاتین در دور اول گرمادهی ساختار نیمه بلوری دارد، در حالی که در دور دوم گرمادهی پلیمری با ساختار بی‌شکل است. نتایج مشابهی نیز قبلاً گزارش شده است [۱۳-۱۵]. در دور اول گرمادهی در ناحیه انتقال شیشه‌ای پدیده گرم‌گیر مختصری نیز مشاهده شد که به دلیل پیشینه گرمایی پلیمر و پدیده زمان‌مندی فیزیکی است و در مورد ژلاتین به طور کامل بررسی شده است [۱۶، ۱۷]. دمای انتقال شیشه‌ای، تغییر گرمای ویژه و آنتالپی ذوب سه نوع فیلم ژلاتینی در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که انتظار می‌رود در تمام فیلم‌ها مقدار T_g ژلاتین نیمه بلوری (دور اول گرمادهی) کمی بیش از مقدار آن در ژلاتین بی‌شکل (دور دوم گرمادهی) است. این ویژگی در بسیاری از پلیمرهای سنتزی [۱۸] و پلیمرهای طبیعی [۱۵، ۱۹، ۲۰] با ساختار نیمه بلوری مشاهده شده است. در دور اول گرمادهی، مقدار T_g فیلم خشک شده در دمای بالاتر نسبت به فیلم تهیه شده از ژل (خشک شده در دمای محیط یا کمتر) کمتر است، اما مقدار ΔC_p

که از ویژگی‌های مواد کلاژنی است (شکل ۱-الف). این پیک تیز و بزرگ بیانگر قطر ساختار ماریچ سه تایی است و به فواصل 172nm مشاهده شد. پیک دوم که در زاویه $2\theta = 20^\circ$ آشکار شد، با فاصله بین گروه‌های جانبی اسیدهای آمینه در طول ماریچ در ارتباط است که به فواصل حدود 0.44nm بود. در سایر مطالعات انجام شده در زمینه فیلم‌های ژلاتین، این پیک کوچک‌تر در زاویه $2\theta = 31^\circ$ (حدود 0.29nm) مشاهده شده است [۱۰-۱۲]. این تفاوت نشان می‌دهد که در این مطالعه، ساختار ماریچ در فیلم‌های ژلاتین آزادتر و فاصله بین گروه‌های جانبی در امتداد ماریچ بزرگ‌تر است.

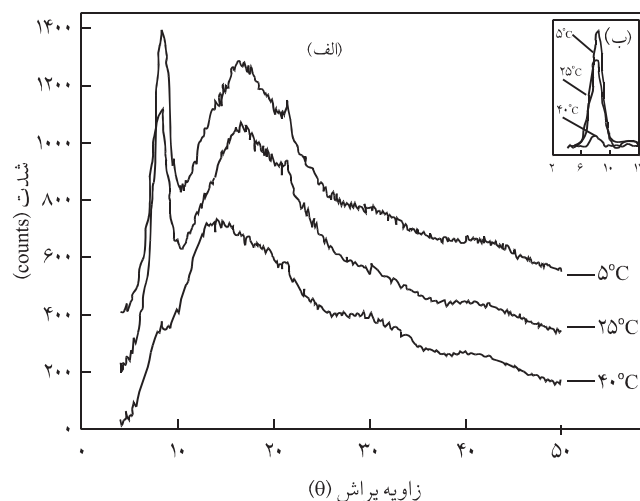
شکل ۱-الف نشان می‌دهد که هر سه فیلم ساختار نیمه بلوری دارند، ولی مقدار بخش بلوری آنها بسیار متفاوت است. شکل ۱-ب نشان می‌دهد که هر چه دمای خشک کردن محلول ژلاتین کمتر باشد، مقدار بخش بلوری در ساختار آن بیشتر می‌شود. این موضوع نشان می‌دهد که فیلم‌های تهیه شده از ژل و خشک شده در دمای محیط یا کمتر، به طور عمده ساختار ماریچ دارند و شبیه کلاژن هستند.

خواص گرمایی فیلم‌های ژلاتین

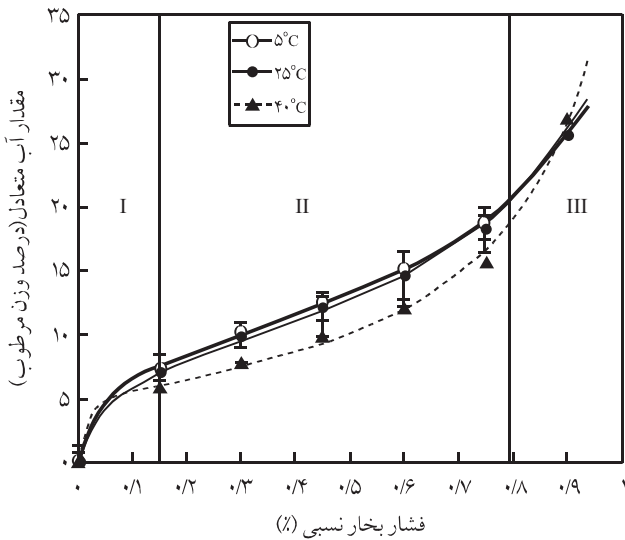
شکل ۲، دمانگاشت‌های فیلم‌های نازک ژلاتین را نشان می‌دهد که از خشک کردن محلول ۴ درصد آن در سه دمای مختلف ۵، ۲۵ و 40°C به دست آمده است. در تمام نمونه‌ها دو پدیده گرم‌گیر در دور اول گرمادهی مشاهده شد. ابتدا بخش بی‌شکل ژلاتین، که در این رطوبت‌ها و در دمای



شکل ۲- دمانگاشت‌های DSC دور اول و دور دوم گرمادهی فیلم‌های ژلاتین حاصل از خشک کردن محلول ۴ درصد ژلاتین در دماهای مختلف (برای وضوح بیشتر، دمانگاشت‌ها به طور عمودی جابه‌جا شده‌اند).

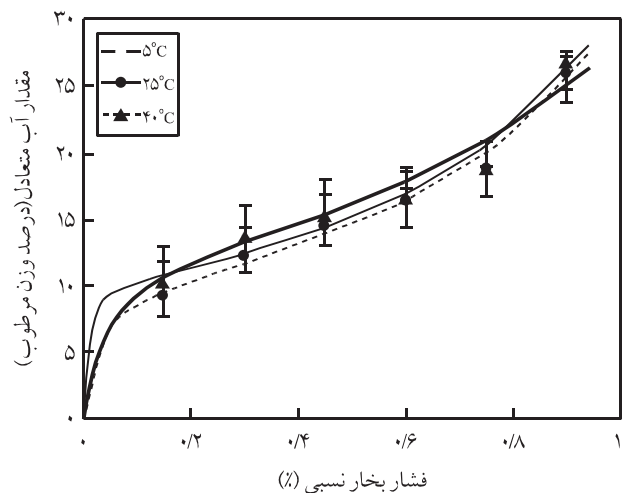


شکل ۱-الف) الگوی پراش پرتو X برای فیلم‌های ژلاتین حاصل از خشک کردن محلول ۴ درصد ژلاتین در دماهای مختلف و (ب) مقدار بخش بلوری حاصل از کم کردن بخش بی‌شکل از کل منحنی‌های پراش.



شکل ۳- منحنی های هم دمای جذب آب در ۲۵°C برای فیلم های ژلاتین حاصل از خشک کردن ۴ درصد ژلاتین در دماهای مختلف.

- ۲- مولکول های آب که به واسطه گروه های قطبی ژلاتین غیرمتحرک شده اند، این آب خارج از ساختار ماریچ قرار دارد و از راه پیوند هیدروژنی متصل شده است.
- ۳- لایه های چندتایی آب که در رطوبت های نسبی زیاد تشکیل می شوند و شیب منحنی جذب به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. به طور کلی، پایداری ساختار ماریچ سه تایی وابسته به مجموعه ای پیوندهای هیدروژنی است که باعث جذب آب در مولکول می شوند



شکل ۴- منحنی های هم دمای دفع آب در ۲۵°C برای فیلم های ژلاتین حاصل از خشک کردن ۴ درصد ژلاتین در دماهای مختلف.

جدول ۱- مشخصه های فیلم های ژلاتین حاصل از خشک کردن محلول ۴ درصد ژلاتین در دماهای مختلف.

مشخصه	دمای خشک کردن (°C)		
	۵	۲۵	۴۰
درصد آب (وزن مرطوب)	۱۷۵±۰/۲	۱۸±۱	۱۷±۰/۵
T _{g1} (°C)	۵۹±۱	۵۸±۲	۵۵±۱
T _{g2} (°C)	۵۰±۰	۴۸±۱	۵۲±۱
ΔC _{p1} (J/g°C)	۰/۲۰±۰/۰۱	۰/۱۸±۰/۰۱	۰/۲۸±۰/۰۳
ΔC _{p2} (J/g°C)	۰/۵۹±۰/۰۳	۰/۵۱±۰/۰۴	۰/۵۰±۰
T _{m1} (°C)	۹۴±۰/۶	۹۵±۱	۹۷±۱
ΔH _{m1} (J/g)	۲۶/۸±۱/۷	۲۳/۵±۲	۹/۶±۰/۲

آن بیشتر است که می تواند به دلیل کوچک تر بودن بخش منظم و حجم آزاد بیشتر در ساختار فیلم های ژلاتینی خشک شده در دمای زیاد باشد. مقدار آنتالپی ذوب (ΔH_m) که در ارتباط با تغییر ساختار ماریچ به حلقه حلقه است، در فیلم های سرد (خشک شده در دماهای ۵ و ۲۵°C) بیش از فیلم های داغ با ساختار حلقه حلقه است که نشان دهنده بیشتر بودن ساختار ماریچ سه تایی در این فیلم ها در مقایسه با فیلم های داغ خشک شده در ۴۰°C است. نتایج مشابهی نیز با روش WAXD به دست آمد.

هم دماهای جذب و دفع

شکل های ۳ و ۴ به ترتیب منحنی های هم دمای جذب و دفع فیلم های ژلاتین را نشان می دهند. ژلاتین نیز مانند اکثر پلیمرهای طبیعی منحنی های سیگموئیدی دارد و هم دمای نوع دوم را نشان می دهد [۷]. این نوع منحنی ها سه منطقه جذب دارند. در رطوبت نسبی کم (منطقه I)، ژلاتین آب را به سرعت جذب می کند و مولکول های آب به شدت به واسطه گروه های قطبی بسیار آب دوست، جذب و ساکن می شوند. در منطقه II (رطوبت نسبی بین ۲۰ و ۸۰ درصد) با افزایش رطوبت نسبی، ژلاتین آب را کندتر برداشت می کند. در رطوبت نسبی بیش از ۸۰ درصد (منطقه III) جذب آب دوباره افزایش می یابد و در این منطقه ژلاتین از حالت شیشه ای به لاستیکی انتقال می یابد. این سه منطقه در شکل ۳ به طور تقریبی نشان داده شده اند. بر اساس منحنی هم دمای جذب به دست آمده، آب اتصال یافته در ژلاتین را می توان به سه گروه دسته بندی کرد [۶]:

- ۱- مولکول های آب که با گروه های جاذب با انرژی زیاد در داخل ساختار ماریچ اتصال یافته اند.

نفوذ آب در فیلم‌های ژلاتین

در زمان‌های بسیار کوتاه جذب آب در ژلاتین، یک رابطه خطی بین مقادیر M_t/M_∞ و \sqrt{t} وجود دارد. بدین مفهوم که در تمام فیلم‌های ژلاتین خشک شده در دماهای مختلف، نفوذ آب از قانون فیک تبعیت می‌کند. این وضعیت در تمام رطوبت‌های نسبی مختلف و به ویژه در سطوح کم RH مشاهده شد. بنابراین، مقدار نفوذ آب در هر یک از سطوح RH با استفاده از معادله (۶) محاسبه شد.

شکل‌های ۵ و ۶ به ترتیب مقادیر اندازه‌گیری شده ضریب نفوذ آب در فیلم‌های ژلاتین را در مرحله جذب و دفع رطوبت نشان می‌دهند. مقادیر محاسبه شده نفوذ آب در ژلاتین بین 3×10^{-13} تا $3 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ بود که بسیار نزدیک است به مقدار ضریب نفوذ آب در نشاسته مومی ذرت که در شرایط کاملاً مشابهی به دست آمده است. این مقادیر نشان می‌دهد که قابلیت نفوذ آب به درون پلیمرها در حالت شیشه‌ای بسیار محدود است [۲۳].

بین ضرایب نفوذ در مراحل جذب و دفع در نمونه‌های ژلاتین تفاوت قابل توجهی مشاهده نشد. همچنین، ضریب نفوذ آب در ژلاتین وابستگی به مقدار آب نداشت.

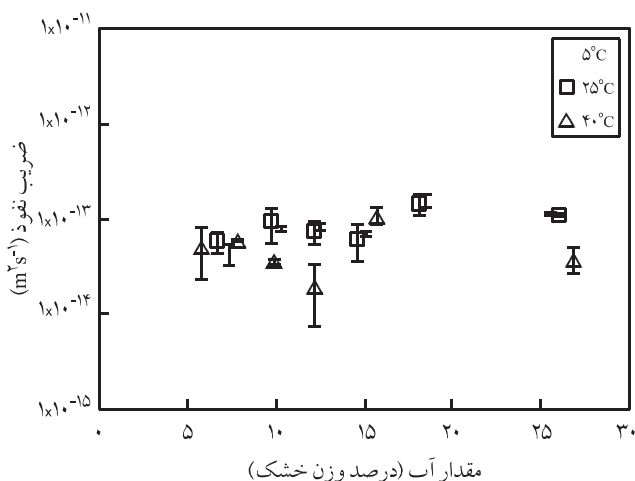
برای فیلم‌های ژلاتین حتی در رطوبت‌های زیاد، نفوذ آب از نوع فیک بود که می‌تواند به این دلیل باشد که تمام فیلم‌های ژلاتین ساختار نیمه بلوری دارند و بخش بلوری با افزایش آب بیشتر می‌شود. بنابراین، در مقایسه با سامانه‌ای با ساختار کاملاً بی‌شکل، اثر آب به عنوان نرم‌کننده بسیار کمتر است.

[۲۱]. بنابراین، آب با ساختار کلاژن یا ماریچج به شدت در ارتباط است و افزایش بخش منظم یا بلوری در ساختار فیلم منجر به افزایش مقدار جذب آب می‌شود. مطالعات پراش پرتو X نشان داده است که در طول آب‌گیری شبکه بلوری به طور جانبی بزرگ می‌شود و این امر احتمالاً منجر به جذب آب بین ماریچج‌ها می‌شود [۲۲]. ژلاتین با ساختار حلقه حلقه فقط در رطوبت نسبی بیش از ۹۰ درصد ظرفیت جذب آب بیشتری نشان می‌دهد. قبلاً در مولکول‌های کلاژن و ژلاتین رفتاری مشابه گزارش شده است [۶].

هم‌دمای جذب و دفع آب ژلاتین با استفاده از مدل GAB بررسی شد (شکل‌های ۳ و ۴). مقادیر محاسبه شده آب تک‌لایه برای فیلم‌های ژلاتین در مرحله جذب و دفع رطوبت به همراه مقادیر RMSD و ضریب هم‌بستگی (R^2) بین داده‌های تجربی و محاسبه شده در جدول ۲ نشان داده شده است. فیلم‌های ژلاتین با ساختار کلاژنی یا ماریچج، مقدار آب تک‌لایه بیشتری نسبت به فیلم‌های حلقه حلقه با ساختار بی‌شکل دارند. نتایج مشابهی نیز قبلاً برای کلاژن و ژلاتین گزارش شده است [۶].

آب تک‌لایه در برگیرنده مقدار آبی است که به شکل اتصال یافته وجود دارد. آب اتصالی شامل آب درون ساختار ماریچج (منظم) و همچنین آب اتصال یافته به گروه‌های قطبی است. بنابراین، انتظار می‌رود که در ژلاتین با ساختار منظم مقدار آب تک‌لایه کمتر باشد (زیرا نقاط ایجاد پیوند هیدروژنی درون مولکولی کمتر است)، ولی به دلیل وجود آب نگه‌داشته شده درون ساختار ماریچج کلاژن، این اثر خنثی می‌شود. بررسی بیشتر پارامترهای GAB (جدول ۲) نشان می‌دهد که مقادیر آب تک‌لایه m_0 در تمام فیلم‌های ژلاتین در مرحله دفع آب تقریباً یکسان هستند.

جدول ۲- پارامترهای مدل GAB محاسبه شده برای هم‌دماهای جذب و دفع در 25°C برای فیلم‌های ژلاتین حاصل از خشک کردن محلول ۴ درصد ژلاتین در دماهای مختلف.



شکل ۵- ضرایب نفوذ آب در مرحله جذب و در 25°C برای فیلم‌های ژلاتین حاصل از خشک کردن محلول ۴ درصد ژلاتین در دماهای مختلف.

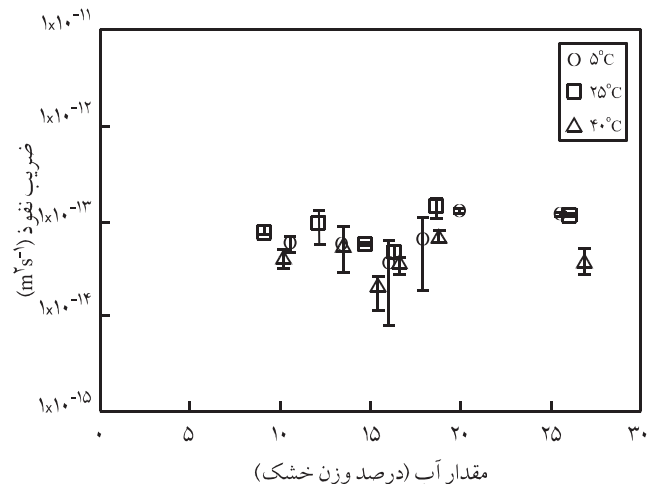
RMSD	R^2	C_G	K	m_0 (%)	مرحله	دمای خشک کردن ($^\circ\text{C}$)
1.726×10^{-3}	۰/۹۹۹۹	۱۸/۲	۰/۶۴	۱۰/۲	جذب	۵
6.781×10^{-3}	۰/۹۹۹۸	۱۴/۱	۰/۶۴	۱۰/۲	آب	۲۵
1.01×10^{-3}	۰/۹۹۹۹	۲۰/۵	۰/۷۵	۷/۱	آب	۴۰
7.74×10^{-2}	۰/۹۹۹۶	۳۰/۱	۰/۴۳	۱۴/۶	دفع	۵
1.724×10^{-2}	۰/۹۹۹۷	۲۳/۸	۰/۴۲	۱۳/۹	آب	۲۵
3.60×10^{-2}	۰/۹۹۹۱	۳۴/۶	۰/۳۵	۱۴/۹	آب	۴۰

نتیجه گیری

فیلم های ژلاتین که با خشک کردن محلول های آن تهیه می شوند، از نظر ساختار مولکولی متفاوت اند که بستگی به شرایط خشک کردن و به ویژه دمای خشک کردن دارد. الگوی پراش پرتو X فیلم های ژلاتین نشان دهنده وجود ساختار منظم در آنهاست. خواص فیلم های ژلاتین به ساختار مولکولی آن و در نتیجه به مقدار ساختارهای حلقه حلقه (بی شکل) یا ماریچ (منظم) بستگی دارد. با بررسی نتایج مشخص شد که دمای خشک کردن یکی از مهم ترین عوامل مؤثر بر ساختار و خواص فیلم های نازک ژلاتین است. بنابراین، با تغییر دادن شرایط می توان فیلم های ژلاتین را با خواص مختلف و در نتیجه با کاربردهای متفاوت به دست آورد.

مراجع

- Djabourov M., Architecture of Gelatin Gels, *Contemporary Phys.*, **29**, 273-297, 1988.
- Ross-Murphy S.B., Structure and Rheology of Gelatin Gels: Recent Progress, *Polymer*, **33**, 2622-2627, 1992.
- Djabourov M., Leghaire J.P. and Gaill F., Structure and Rheology of Gelatin and Collagen Gels, *Biorheology*, **30**, 191-205, 1993.
- Ross-Murphy S.B., Structure and Rheology of Gelatin Gels, *The Imaging Sci. J.*, **45**, 205-209, 1997.
- Ward A.G. and Courts A., *The Science and Technology of Gelatin*, Academic, London, 1-30, 1977.
- Kozlov P.V. and Burdygina G.I., The Structure and Properties of Solid Gelatin and the Principles of their Modification, *Polym. Rev.*, **24**, 651-666, 1983.
- Bell L.N. and Labuza T.P., *Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use*, American Association of Cereal Chemists, USA, 122-140, 1984.
- Crank J., *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon, UK, 44-68, 1975.
- Fito P., Mulet A. and McKenna G.B., *Water in Foods*, Elsevier Applied Science, UK, 189-210, 1994.
- Itoh M., Okawa Y., Kobayashi H., Ohno T., Okamoto Y. and Katoh T., The Effect of the Thermal History on the Gelation of Gelatin Solution, *J. Photographic Sci.*, **42**, 14-17, 1994.
- Bigi A., Borghi M., Cojazzi G., Fichera A.M., Panzavolta S. and Roveri N., Structural and Mechanical Properties of Crosslinked and Drawn Gelatin Films, *J. Therm. Anal. Cal.*, **61**, 451-459, 2000.
- Bigi A., Panzavolta S. and Rubini K., Relationship between Triple-helix Content and Mechanical Properties of Gelatin Films, *Biomaterials*, **25**, 5675-5680, 2004.
- Marshall A.S. and Petrie S.E.B., Thermal Transition in Gelatin and Aqueous Gelatin Solutions, *J. Photographic Sci.*, **28**, 128-134, 1980.
- Pinhas M.F., Blanshard J.M.V., Derbyshire W. and Mitchell J.R., The Effect of Water on the Physicochemical and Mechanical Properties of Gelatin, *J. Thermal Anal. Cal.*, **47**, 1499-1511, 1996.
- Sobral P.J.A. and Habitante A.M.Q.B., Phase Transitions of Pigskin Gelatin, *Food Hydrocolloids*, **15**, 377-382, 2001.
- Badii F., MacNaughtan W. and Farhat I.A., Enthalpy Relaxation of Gelatin in the Glassy State, *Int. J. Biol. Macromol.*, **36**, 263-269, 2005.
- Badii F., Martinet C., Mitchell J.R. and Farhat I.A., Enthalpy and Mechanical Relaxation of Glassy Gelatin Films, *Food Hydrocolloids*, **20**, 879-884, 2006.
- Lawrence W.E., Seferis J.C. and Gillespie J.W., Material Response of a Semicrystalline Thermoplastic Polymer and Com-



شکل ۶- ضرایب نفوذ آب در مرحله دفع و در ۲۵°C برای فیلم های ژلاتین حاصل از خشک کردن محلول ۴ درصد ژلاتین در دماهای مختلف.

- posite in Relation to Process Cooling History, *Polym. Compos.*, **13**, 86-96, 1992.
19. Kalichevsky M.T., Blanshard J.M.V. and Tokarczuk P.F., Effect of Water Content and Sugars on the Glass Transition of Casein and Sodium Caseinate, *Int. J. Food Sci. Technol.*, **28**, 139-151, 1993.
20. Blanshard J.M.V. and Lillford P.J., *The Glassy State in Foods*, Nottingham University, UK, 35-102, 1993.
21. Brodsky B. and Ramshaw J.A.M., The Collagen Triple-helix Structure, *Matrix Biology*, **15**, 545-554, 1997.
22. Jolley J.E., The Microstructure of Photographic Gelatin Binders, *Photograph. Sci. Eng.*, **14**, 169-177, 1970.
23. Ottenhof M.A., *A Multi-technique Study of the Retrogradation of Concentrated Starch System*, PhD Thesis, University of Nottingham, UK, December 2003.