

# بررسی ویژگی‌های فیزیکی فیلم‌های مرکب زیست تخریب پذیر خوراکی کربوکسی متیل سلولز - اسید اولئیک

بابک قنبرزاده<sup>۱\*</sup>، هادی الماسی<sup>۲</sup>

۱- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز  
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

## چکیده

کربوکسی متیل سلولز یکی از ارزان ترین بیوپلیمرهای کربوهیدراتی است که فیلم‌های با خواص و ظاهر مناسب تشکیل می‌دهد ولی مشکل اصلی آن همانند سایر بیوپلیمرها آبدوستی نسبتاً بالای آن می‌باشد. در این تحقیق اثر اسید اولئیک به عنوان یک ماده آبریز خوراکی و پلاستی سایزر و گلیسرول به عنوان پلاستی سایزر خوب برای بیوپلیمرها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش اسید اولئیک تا یک حد معین میزان جذب رطوبت بطور موثری کاهش می‌یابد (حدود ۵۳/۵٪). افزایش غلظت گلیسرول موجب افزایش جذب رطوبت گردید (حدود ۶۴٪). مطالعه خواص مکانیکی نشان داد که هر دو ترکیب اثر نرم کنندگی بر روی فیلم دارند ولی تأثیر گلیسرول در کاهش مقاومت مکانیکی و افزایش انعطاف پذیری بیشتر از اسید اولئیک بود. بررسی خواص حرارتی نشان داد که هر دو ترکیب قادرند دمای انتقال شیشه‌ای فیلم را کاهش دهند ولی تأثیر گلیسرول در کاهش دمای انتقال شیشه‌ای بیشتر از اسید اولئیک بود.

**کلید واژه‌گان:** کربوکسی متیل سلولز، اسید اولئیک، جذب رطوبت، ویژگی‌های رنگی، ویژگی‌های مکانیکی.

## ۱- مقدمه

ساکاریدها [۲]، پروتئین‌ها [۳]، چربی‌ها [۴] و یا مخلوطی از آنها استفاده می‌شود. یکی از مهمترین پلی ساکاریدهایی که در تولید فیلم های خوراکی مورد استفاده قرار می گیرد سلولز و مشتقات آن است. سلولز فراوان ترین پلیمر طبیعی موجود در طبیعت است که یک پلیمر خطی انهیدرو گلوکز با اتصالات  $\beta(1-4)$  می باشد. یکی از مشتقات مهم سلولز، کربوکسی متیل سلولز (CMC) است که از طریق واکنش سلولز با هیدروکسید سدیم و اسید کلرواستیک تولید می شود. سلولز به علت ساختار شیمیایی خاص خود، بسیار کریستالی و نامحلول

زیست تخریب پذیری مواد پلاستیکی سنتزی حاصل از مشتقات نفتی فرایندی بسیار کند بوده و تجزیه کامل آنها چندین سال به طول می انجامد و این امر باعث افزایش آلودگی های زیست محیطی می گردد. لذا طی سال‌های اخیر، یافتن جایگزینی مناسب برای پلاستیک های سنتزی، بطوریکه زیست تخریب پذیری بالایی داشته و آلودگی زیست محیطی کمتری بر جای بگذارد توجه محققین را بخود جلب کرده است. بیوپلیمرهای خوراکی با زیست تخریب پذیری بالا که از منابع قابل تجدید کشاورزی حاصل می شوند، گزینه ای مناسب در این زمینه به شمار می روند [۱].

\* مسئول مکاتبات: Babakg1359@yahoo.com

1. Carboxymethyl cellulose

فیلم، بایستی تأثیر آن بر روی ویژگیهای مکانیکی و خواص سطحی و ظاهری فیلم نیز مورد بررسی قرار گیرد. مواد آمورف و نیمه آمورف در دمای موسوم به دمای انتقال شیشه‌ای<sup>۱</sup> ( $T_g$ ) از حالت جامد شیشه‌ای به شکل لاستیکی<sup>۲</sup> در می‌آیند. هر ماده دارای  $T_g$  ویژه خود می‌باشد و در دماهای بالاتر از  $T_g$ ، مواد پلیمری به حالت نرم و لاستیکی بوده و در دماهای زیر آن بصورت شیشه‌ای و سفت می‌باشند. محدوده دمای که یک پلیمر می‌تواند به عنوان یک بازدارنده خوب در برابر گازها عمل کند به  $T_g$  آن پلیمر مربوط است. هر چقدر دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر بالاتر باشد آن در محدوده دمای وسیعتری می‌تواند به عنوان پوشش و بازدارنده خوب عمل کند. در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای، تحرک زنجیرها افزایش می‌یابد و فضاهای خالی افزایش یافته و نفوذپذیری افزایش می‌یابد. هنگام تبدیل شکل شیشه‌ای بیوپلیمر به شکل لاستیکی در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای، بی‌نظمی، حجم آزاد و تحرک ماکرومولکول های تشکیل دهنده بیوپلیمر افزایش می‌یابد [۸،۶].

CMC از جمله بیوپلیمرهایی است که علی رغم قابلیت تولید فیلم‌های مقاوم و شفاف، مطالعات کمی بر روی آن انجام گرفته است. از طرف دیگر، براساس مطالعات صورت گرفته، در مورد تأثیر لیپیدها بر روی خواص حرارتی فیلم‌های کربوهیدراتی مرجع معتبری وجود ندارد. هدف از این پروژه تحقیقاتی مطالعه تأثیر افزودن اسید اولئیک و پلاستی سایزر گلیسرول بر روی خواص مختلف فیلم CMC بود که در این مقاله، میزان جذب رطوبت، خواص کششی و خواص حرارتی مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

CMC با وزن مولکولی متوسط  $41000 \text{ Da}$  از شرکت کاراگام پارسیان، گلیسرول، اسید اولئیک و امولسیفایر توئین ۸۰ از شرکت مرک خریداری گردید. همچنین برای اندازه گیری میزان جذب رطوبت، سولفات کلسیم و سولفات پتاسیم از همین شرکت خریداری شد.

است، اما کربوکسی متیل سلولز محلول در آب بوده و به تنهایی فیلم های انعطاف پذیر و مستحکمی را تشکیل می دهد [۵]. همچنین کربوکسی متیل سلولز یکی از ارزان ترین بیوپلیمرهایی است که بصورت صنعتی تولید می شود.

مهمترین کاربردهای فیلم‌های خوراکی برای مواد غذایی مختلف عبارتند از: بازدارندگی بسیار خوب از تبادل گازهای تنفسی ( $\text{CO}_2$  و  $\text{O}_2$ ) و در نتیجه کنترل تنفس میوه‌ها و سبزی‌ها، بازدارندگی از انتقال و تبادل ترکیبات بودار و طعم دار، حفاظت مکانیکی و عمل کردن به عنوان حامل برای افزودنی‌ها و ترکیبات مختلف مانند مواد ضد میکروبی، آنتی اکسیدان‌ها و غیره [۶]. اما همه فیلم‌های بیوپلیمری کربوهیدراتی و پروتئینی یک مشکل مشترک دارند و آن بازدارندگی نسبتاً ضعیف آنها در مقابل بخار آب است [۹،۸،۷]. قابلیت بازدارندگی فیلم در برابر بخار آب عبارت است از توانایی فیلم در کاهش تبادل رطوبت محصول بسته بندی شده یا پوشش داده شده با اتمسفر خارجی. بیشتر فیلم‌های بیوپلیمری به علت ماهیت قطبی اکثر واحدهای تشکیل دهنده آنها، ماهیت آبدوستی داشته و نفوذپذیری بالایی نسبت به بخار آب دارند و همین امر کاربرد آنها را در استفاده بعنوان ماده بسته بندی محدود می سازد. فیلم CMC نیز از این اصل مستثنی نمی باشد و بدلیل خاصیت آبدوستی شدید، مقاومت کمی در مقابل نفوذ بخار آب دارد [۵].

انتقال بخار آب از فیلم های خوراکی مورد مطالعه گسترده ای قرار گرفته است [۱۱،۱۰،۹،۷]. برای کاهش نفوذپذیری فیلم ها نسبت به بخار آب، روش‌های مختلفی وجود دارد. یکی از موثرترین روش‌ها، ترکیب کردن مواد لیپیدی با بیوپلیمرهاست. چربی‌ها بدلیل داشتن ماهیت آبگریز می توانند بازدارندگی فیلم در مقابل بخار آب را افزایش دهند [۱۲]. چربی‌ها به دو طریق می توانند در تولید فیلم ترکیبی مورد استفاده قرار گیرند [۷]: (۱) تولید فیلم امولسیون از طریق اختلاط چربی‌ها در محلول تشکیل دهنده فیلم (۲) تولید فیلم‌های دو لایه به روش پوشش دادن یا لامینه کردن لایه‌هایی از چربی بر روی سطح فیلم تشکیل شده. با افزودن مواد لیپیدی به فیلم های خوراکی بازدارندگی آنها در مقابل بخار آب تا حد زیادی بهبود می یابد. اما بایستی به این نکته توجه داشت که با قرارگیری ترکیبات لیپیدی در بین زنجیرهای بیوپلیمر و جلوگیری از پیوستگی کامل شبکه، ممکن است مقاومت مکانیکی فیلم تضعیف گردد [۱۳]. همچنین افزودن ترکیبات لیپیدی می تواند خواص ظاهری فیلم را نیز تحت تأثیر قرار دهد [۱۳]. بنابراین در تولید فیلم مرکب، علاوه بر تأثیر چربی در بهبود خواص بازدارندگی

2. Glass transition temperature

3. Rubbery

## ۲-۲- تهیه فیلم

برای تولید فیلم از روش تعریف شده توسط Ayranci و Cetin [۱۰] استفاده شد. ۱ گرم CMC با نسبت های مختلف اسید اولئیک، توئین ۸۰ و گلیسرول در حلال مناسب (مخلوط ۳۴ ml اتانول و ۶۶ ml آب مقطر) حل شد. محلول تشکیل دهنده فیلم به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۹۰°C قرار گرفت. پس از اندکی خنک شدن، نمونه فیلم هایی که حاوی اسید اولئیک بودند در یک دستگاه مخلوط کن به مدت ۳ دقیقه کاملاً مخلوط شدند. سپس عمل هموژنیزاسیون با استفاده از هموژنایزر Ultra-Turrax T25 (ساخت کشور آلمان) در ۲۴۰۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه انجام گرفت. جهت خنک شدن و خروج کامل حباب های هوا، نمونه ها به مدت ۱۰ دقیقه به حالت ساکن قرار داده شدند. سپس محلول تشکیل دهنده فیلم در داخل پلیت هایی به قطر ۱۵ cm ریخته شدند. پلیت ها پس از ۱ ساعت قرار گرفتن در دمای محیط، به آن با دمای ۳۵°C منتقل شدند و پس از ۲۴ ساعت، پلیت ها از آن خارج و فیلم های خشک شده از سطح آن جداسازی شدند.

در مرحله اول، برای بررسی تأثیر افزودن اسید چرب، از غلظت های مختلف اسید اولئیک استفاده شد. میزان گلیسرول مورد استفاده به مقدار ثابت ۰/۵ میلی لیتر بر گرم CMC بود و اسید اولئیک در غلظت های مختلف (صفر، ۰/۳، ۰/۶، و ۰/۸ گرم بر گرم CMC) به ترکیب فیلم ها افزوده شد. امولسیفایر توئین ۸۰ به میزان ۱٪ اسید چرب مورد استفاده قرار گرفت. در مرحله دوم، اثر غلظت پلاستی سائیزر گلیسرول مورد مطالعه قرار گرفت. میزان ثابت اسید اولئیک (۰/۶ گرم بر گرم CMC) و ۱٪ امولسیفایر به ترکیب فیلم ها اضافه شد و از گلیسرول در سطوح مختلف (صفر، ۰/۳، ۰/۵، و ۰/۷ میلی لیتر بر گرم CMC) استفاده گردید.

## ۲-۳- اندازه گیری ضخامت فیلم

برای تعیین ضخامت فیلم ها از میکرومتر Alton (ساخت چین) با دقت ۰/۰۱mm استفاده شد. اندازه گیری در ۵ نقطه مختلف فیلم انجام گرفت و سپس از آنها میانگین گرفته شد.

## ۲-۴- اندازه گیری میزان جذب رطوبت

برای اندازه گیری میزان جذب رطوبت فیلم ها از روش Angles و Dufresne [۱۴] استفاده شد. نمونه هایی از فیلم ها با ابعاد ۲۰mm×۲۰mm تهیه شد و در دسیکاتور حاوی

سولفات کلسیم (RH=۰٪) به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از توزین اولیه، نمونه ها به دسیکاتور حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم در دمای ۲۵-۲۰°C منتقل شده و در ۹۷٪ RH قرار گرفت. سپس وزن نمونه ها در زمان های مختلف تا رسیدن به وزن ثابت اندازه گیری شده و میزان جذب رطوبت از این رابطه محاسبه گردید:

$$RH(\%) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad [1]$$

$W_t$ : وزن نمونه پس از زمان t در RH=۹۷٪  
 $W_0$ : وزن اولیه نمونه

این آزمون در مورد هر کدام از نمونه ها دو بار تکرار شد.

## ۲-۵- اندازه گیری خواص مکانیکی

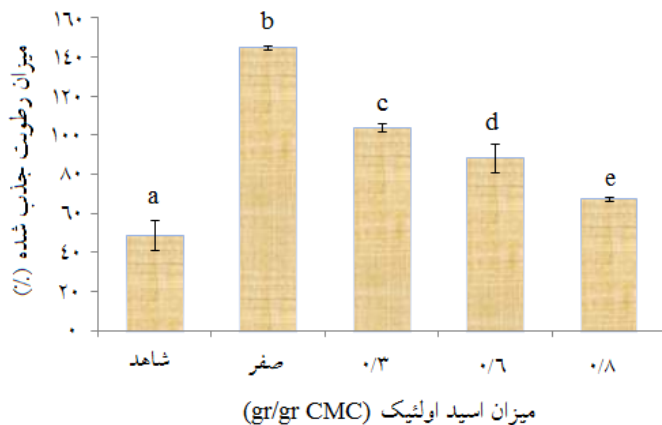
استحکام کششی نهایی<sup>۴</sup> (UTS)، کرنش تا نقطه شکست<sup>۵</sup> (SB) و مدول الاستیک<sup>۶</sup> (EM) فیلم ها با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی مدل Zwick/Roell FR010 (ساخت کشور آلمان) و طبق استاندارد ASTM D882-91 [۱۵] اندازه گیری شد. ابتدا نمونه های فیلم به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور دارای رطوبت نسبی ۵۵٪ (که به وسیله نیتريت کلسیم ایجاد شده بود) واجد شرایط شدند. سپس سه نمونه از هر کدام از فیلم ها به شکل دنیلی با ابعاد ۸×۰/۵ cm بریده شد و در بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب ۵۰mm و ۵ mm/min تعیین و داده ها توسط یک کامپیوتر ثبت گردید.

## ۲-۶- کالریمتری اسکنی افتراقی (DSC)

اندازه گیری های حرارتی در دستگاه DSC (مدل NETZSCH DSC 200 F3 ساخت آلمان) صورت گرفت. کالیبراسیون دستگاه توسط ایندیوم و نقره صورت گرفت. ظرف آلومینیومی خالی به عنوان مرجع و اتمسفر ازت مورد استفاده قرار گرفت. نمونه هایی با وزن تقریبی ۰/۳g با سرعت ۱۰°C/min در گستره دمایی ۳۰ تا ۲۰۰°C اسکن شدند. از روی ترموگرام بدست آمده، دمای انتقال شیشه ای (T<sub>g</sub>) تعیین شد. این دما به عنوان نقطه میانه بین شروع و پایان تغییرات منحنی در جریان گرمایی در نظر گرفته شد. این آزمون در مورد هر کدام از نمونه ها دو بار تکرار شد.

4. Ultimate tensile strength  
5. Strain to breake  
6. Elastic modulus

رطوبت در بین رشته‌های CMC را افزایش دهد. اما برخلاف گلیسرول، اسیداولئیک قادر است جذب رطوبت فیلم را کاهش دهد. همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است افزودن اسید اولئیک به مقدار ۰/۶ گرم بر گرم CMC به نمونه شاهد (بدون گلیسرول و اسید اولئیک) باعث کاهش جذب رطوبت از ۴۹٪ به ۳۴٪ گردید. همچنین افزایش غلظت اسیداولئیک در نمونه‌های نرم شده با گلیسرول (۰/۵ میلی‌لیتر بر گرم CMC) نیز قادر است میزان جذب رطوبت را کاهش دهد (شکل ۱). درحالی‌که با افزایش غلظت گلیسرول میزان جذب رطوبت افزایش می‌یابد (شکل ۲). Park و همکاران [۱۶] نیز نتیجه مشابهی را در مورد تأثیر اسید اولئیک بر روی جذب رطوبت فیلم متیل سلولز گزارش کردند. همچنین Gontard و همکاران [۱۳] در مورد تأثیر سایر لیپیدها بر روی جذب رطوبت فیلم گلوتن گندم، چنین نتایجی را گزارش کردند.



شکل ۱ تأثیر میزان اسیداولئیک بر روی میزان جذب رطوبت فیلم CMC. تمام نمونه‌ها به جز نمونه شاهد حاوی ۰/۵ ml بر گرم CMC گلیسرول می‌باشند. (حروف غیر مشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۰/۵ است).

## ۷-۲- اندازه‌گیری رطوبت فیلم‌ها

برای اندازه‌گیری میزان رطوبت ابتدا نمونه‌های فیلم در دسیکاتور حاوی نیتريت کلسیم (دمای °C ۲۳±۲ و RH=۵۵٪) به مدت ۲۴ ساعت واجد شرایط شدند. دو گرم از هر کدام از نمونه‌های فیلم در آون °C ۱۰۵ تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد. میزان رطوبت از این رابطه محاسبه می‌گردد:

$$\text{میزان رطوبت (\%)} = \frac{W_o - W_f}{W_o} \times 100 \quad [2]$$

$W_o$ : وزن اولیه قبل از خشک کردن  $W_f$ : وزن نمونه

پس از خشک کردن

این آزمون در مورد هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.

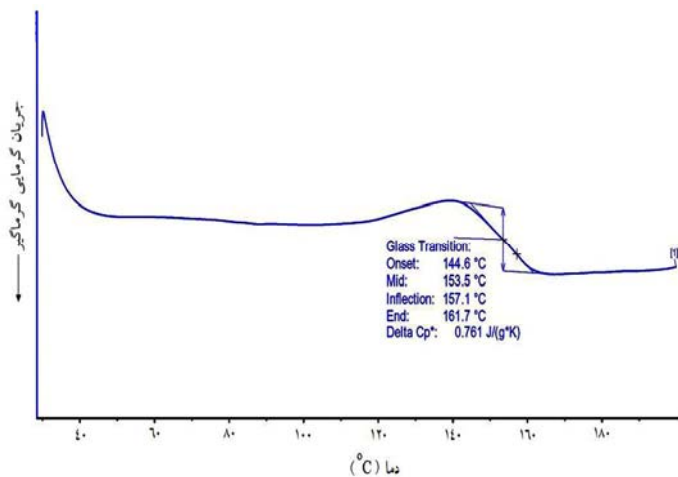
## ۸-۲- تحلیل آماری

آزمایش میزان جذب رطوبت و خواص حرارتی در دو تکرار و خواص مکانیکی در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم افزار آماری SPSS 11.5 در سطح احتمال ۵٪ ( $p < 0/05$ ) و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

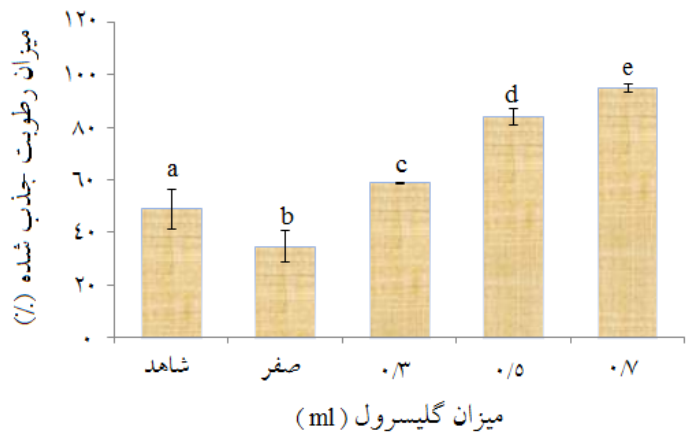
## ۳- نتایج و بحث

### ۱-۳- میزان جذب رطوبت

شکل ۱ و ۲ به ترتیب میزان جذب رطوبت فیلم‌های CMC حاوی غلظت‌های مختلف اسید اولئیک و گلیسرول را نشان می‌دهند. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود نمونه شاهد (بدون گلیسرول و اسید اولئیک) نسبت به تمامی نمونه‌های نرم شده توسط گلیسرول (حاوی و بدون اسید اولئیک) جذب رطوبت پایین‌تری داشتند و با افزودن گلیسرول میزان جذب افزایش می‌یابد. هرچند که سلولز و مشتقات آن ذاتاً ماهیت آبدوست دارند، ولی ساختار خیلی سفت و به هم فشرده در بین زنجیرهای CMC، باعث کاهش میزان جذب رطوبت در فیلم حاصل از آن می‌شود. افزودن تنها ۰/۵ میلی‌لیتر بر گرم CMC گلیسرول قادر است میزان جذب رطوبت فیلم را ۹۵٪ افزایش دهد (شکل ۱). گلیسرول از یک طرف با قرارگیری در بین زنجیرهای CMC باعث کاهش پیوستگی شبکه می‌شود و از طرف دیگر، به‌عنوان یک ماده آبدوست قادر است میزان نفوذ



شکل ۵ منحنی شاخص DSC فیلم های CMC حاوی اسید اولئیک و گلیسرول

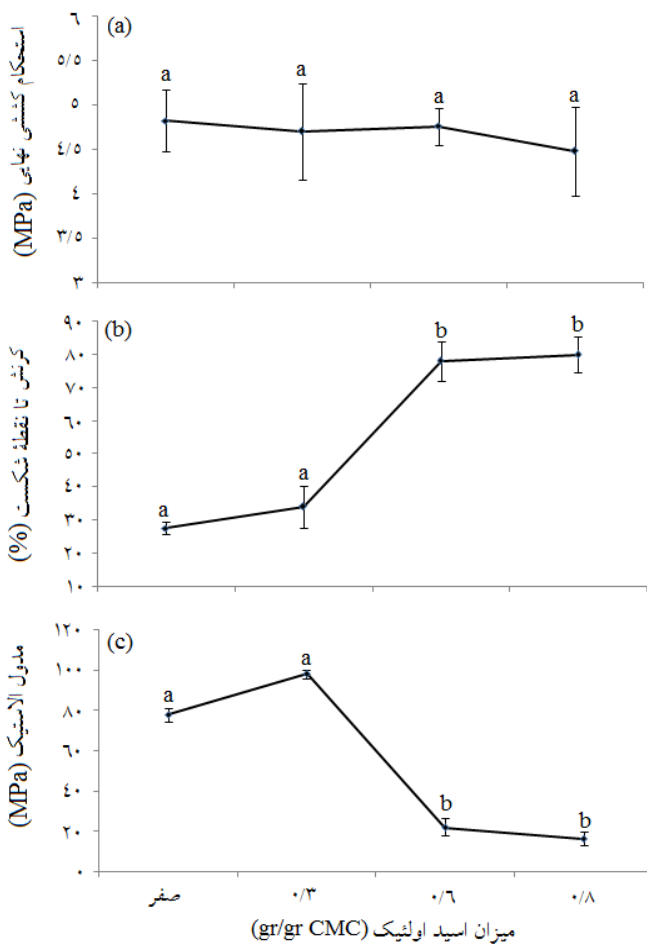


شکل ۲ تأثیر میزان گلیسرول بر روی میزان جذب رطوبت فیلم CMC. تمام نمونه‌ها حاوی ۰/۶ گرم بر گرم CMC اسید اولئیک می‌باشند. (حروف غیر مشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۰/۵ است).

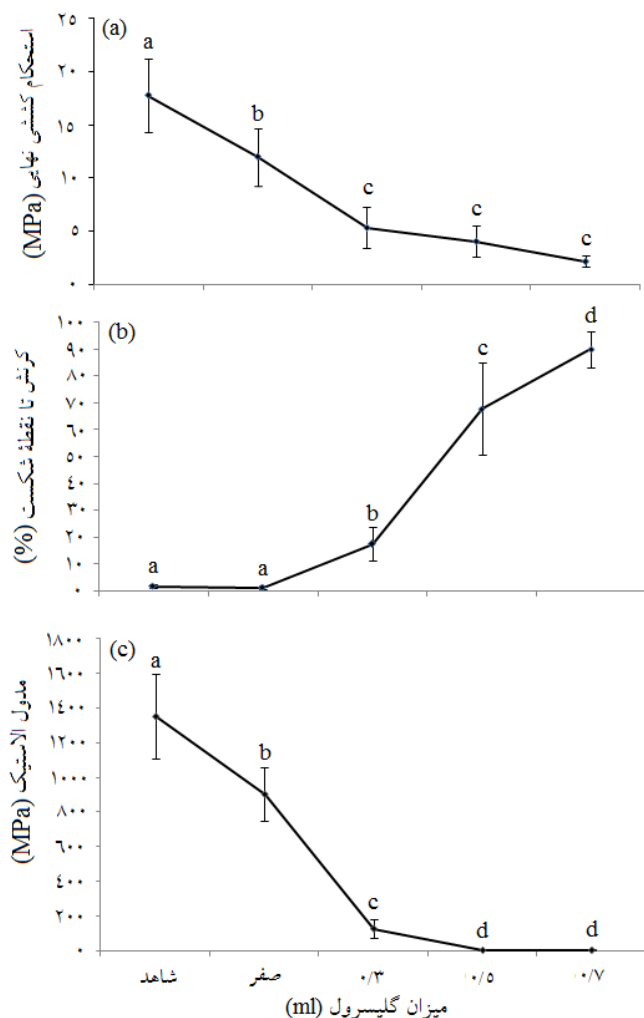
### ۲-۳- خواص کششی

استحکام کششی، کرنش تا نقطه شکست و مدول الاستیک فیلم‌های حاوی غلظت‌های مختلف گلیسرول و اسید اولئیک در شکل ۳ و ۴ نشان داده شده است. بالاترین استحکام کششی (UTS) و مدول الاستیک (EM) و پایین‌ترین کرنش تا نقطه شکست (SB) به فیلم شاهد اختصاص دارد. این را می‌توان به پیوندهای هیدروژنی قوی بین زنجیرهای CMC نسبت داد. برقراری اتصالات قوی بین ماکرومولکول‌ها باعث افزایش پیوستگی و کاهش انعطاف‌پذیری فیلم خالص CMC می‌شود. اما همان‌طور که مشاهده می‌شود، گلیسرول و اسید اولئیک هر دو قادرند مقاومت مکانیکی فیلم CMC را کاهش داده و انعطاف‌پذیری آن را افزایش دهند. با این وجود اثر گلیسرول بر روی خواص مکانیکی فیلم CMC بیشتر از اسید اولئیک می‌باشد.

در حضور گلیسرول، با افزودن اسید اولئیک، تنها کاهش جزئی در UTS و EM مشاهده می‌شود (شکل ۳). اما هنگامیکه اسید اولئیک در ترکیب فیلم وجود دارد، افزودن مقادیر بسیار کم گلیسرول تغییرات بسیار فاحش و معنی‌دار در خواص مکانیکی فیلم را موجب می‌شود (شکل ۴). این نتایج با یافته‌های Park و همکاران [۱۶] در مورد فیلم‌های متیل سلولز و هیدروکسی پروپیل متیل سلولز، بسیار مطابقت دارد. دلیل این پدیده را می‌توان به قطبیت متفاوت مولکول‌های گلیسرول و اسید اولئیک نسبت داد. برهم‌کنش بین مولکول‌های غیرقطبی اسید اولئیک با مولکول‌های قطبی CMC بسیار کمتر از مولکول‌های قطبی گلیسرول با مولکول‌های CMC است. بنابراین برای اینکه اسید اولئیک بتواند اثر پلاستی‌سازری کافی بر فیلم CMC داشته باشد بایستی غلظت‌های بالاتری از آن نسبت به گلیسرول مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۳ تأثیر میزان اسید اولئیک بر روی استحکام کششی (a)، کرنش تا نقطه شکست (b) و مدول الاستیک (c) فیلم CMC. تمام نمونه‌ها حاوی ۰/۵ ml بر گرم CMC گلیسرول می‌باشند. (حروف غیر مشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۰/۵ است).



شکل ۴ تأثیر میزان گلیسرول بر روی استحکام کششی (a)، کرنش تا نقطه شکست (b) و مدول الاستیک (c) فیلم CMC. تمام نمونه ها به جز نمونه شاهد حاوی ۰/۶ گرم بر گرم CMC اسید اولئیک می باشند. (حروف غیر مشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۰/۵ است).

#### ۴- نتیجه گیری

اسید اولئیک می تواند بطور موثری خواص آبگریزی فیلم CMC را افزایش دهد. همچنین آن خواص پلاستی سایزری مناسبی بر روی CMC نشان می دهد. گلیسرول نسبت به اسید اولئیک خواص پلاستی سایزری خوبی داشته و فیلم های حاوی آن دارای انعطاف پذیری مناسبی بودند. هر دو ترکیب قادرند  $T_g$  فیلم را کاهش دهند ولی اثر گلیسرول بر روی کاهش  $T_g$  بیشتر از اسید اولئیک است. به طور کلی افزودن مقادیر بالای اسید اولئیک و میزان کم گلیسرول (به عنوان مثال

#### ۳-۳- تعیین دمای انتقال شیشه ای

منحنی شاخص DSC فیلم CMC در شکل ۵ ارائه شده است. انتقال شیشه ای در مواد آمورف یک انتقال فاز مرتبه دوم است و طی آن تغییرات در خواص فیزیکی تدریجی است و بنابراین انتقال شیشه ای در گستره دمایی نسبتاً وسیع رخ می دهد نه یک دمای معین. مواد بیوپلیمری مانند CMC معمولاً شامل بخش های آمورف و کریستالی هستند و مقدار هر بخش بسته به نوع ماده می تواند متفاوت باشد. دمای انتقال شیشه ای فیلم های CMC هم با افزایش اسید اولئیک و هم با افزایش غلظت گلیسرول کاهش یافت (جدول ۱) که نشان می دهد هر دو ماده اثر پلاستی سایزری مناسبی از خود نشان می دهند. اما همان طور که در جدول ۲ مشخص است، اثر گلیسرول در کاهش دمای انتقال شیشه ای بیشتر از اسید اولئیک می باشد که این را همان طور که قبلاً اشاره شد می توان به تفاوت در قطبیت این دو ترکیب و قابلیت اختلاط آنها با CMC نسبت داد. در محدوده دمای اندازه گیری شده (۳۰ تا ۲۰۰ °C) هیچ پیک آندوترمیک مربوط به ذوب CMC یا اسید اولئیک و یا پیک اگزوترمیک مربوط به کریستالیزاسیون مشاهده نشد. البته امکان مشاهده این موارد در دماهای پایین تر وجود داشت که به علت محدودیت دستگاه امکان پذیر نگردید. لازم به ذکر است که در مورد تأثیر اسید اولئیک بر روی خواص حرارتی فیلم CMC مرجع مشخصی موجود نبود تا با نتایج حاصل از این تحقیق مورد مقایسه قرار گیرد.

#### جدول ۱ $T_g$ فیلم های CMC با درصد های مختلف

اسید اولئیک و گلیسرول

(حروف غیر مشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۰/۵

است.)

میزان رطوبت (%)	$T_g$ (°C)	میزان گلیسرول (ml بر گرم CMC)	میزان اسید اولئیک (گرم بر گرم CMC)
۱۸/۰۵±۰/۹۵ <sup>a</sup>	۱۸۲/۴±۵/۱ <sup>a</sup>	صفر	صفر
۲۴/۳۹±۱/۲۳ <sup>b</sup>	۱۶۶/۶±۴/۷ <sup>b</sup>	۰/۵	صفر
۲۰/۰۳±۱/۱۱ <sup>c,c</sup>	۱۶۳/۱±۴/۳ <sup>c</sup>	۰/۵	۰/۳
۱۸/۱۴±۰/۵۵ <sup>a</sup>	۱۵۹/۷±۵/۵ <sup>d</sup>	۰/۵	۰/۶
۲۱/۱۱±۰/۸۶ <sup>c,e</sup>	۱۵۹/۱±۱/۳ <sup>d</sup>	۰/۵	۰/۸
۱۵/۳۲±۱/۰۸ <sup>d</sup>	۱۷۰/۷±۷/۴ <sup>e</sup>	صفر	۰/۶
۱۹/۴۸±۲/۱۰ <sup>a,c</sup>	۱۶۲/۶±۲/۹ <sup>c</sup>	۰/۳	۰/۶
۲۱/۸۱±۱/۱۹ <sup>e</sup>	۱۵۷/۹±۸/۶ <sup>f</sup>	۰/۵	۰/۶
۲۶/۱۸±۰/۷۹ <sup>f</sup>	۱۵۳/۵±۵/۸ <sup>g</sup>	۰/۷	۰/۶

- Lipids. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 30 (1995) 49-56.
- [8]. Guilbert, S. Technology and application of edible protective films. In *Food Packaging and Preservation*. (pp 371-394), Mathlouthi, M., Ed., Elsevier Applied Science: London, UK. (1986).
- [9]. Kamper S. L, Fennema O. R.. Water vapor permeability of an edible, fatty acid, bilayer film. *J. Food Sci.*, 49 (1984), 1482- 1485.
- [10]. Ayranci E. and Cetin E. The effect of protein isolate of pistacia terebinthus L on moisture transfer properties of cellulose-based edible films". *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 28 (1995) 241-244.
- [11]. McHugh T. H, Aujard J. F and Krochta J. M. Plasticized whey protein edible films: water vapour permeability properties. *J. Food Science*, 59 (1994) 416-419.
- [12]. Callegarin F, Quezada Gallo J. A, Debeaufort F and Voilley A. Lipids and Biopackaging. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74 (1997) 1183-1192.
- [13]. Gontard N, Duchez C, Cuq J.-L. and Guilbert S. Edible Composite Films of Wheat Gluten and Lipids: Water Vapour Permeability and Other Physical Properties *Int. J. Food Sci. Technol.*, 29 (1994) 39-50.
- [14]. Angles, M. N.; Dufrense, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. *Macromolecules* 2000, 33, 8344-8353.
- [15]. ASTM,. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, D882-91(1991). Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- [16]. Park, H. J., Weller, C. L., Vergano, P. J. & Testin, R. F. (1993). Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. *Journal of Food Science*, 58, 1361-1364.

نمونه حاوی CMC ۰/۶ gr/gr اسید اولئیک و ۰/۳ ml گلیسرول) می‌تواند خواص آبدوستی و جذب رطوبت فیلم CMC را بهبود بخشد بدون اینکه اثر منفی بر روی خواص مکانیکی و خواص حرارتی آن داشته باشد.

## ۵- منابع

- [1]. Park S. K, Hettiarachchy N. S, and Were L. Degradation Behavior of Soy Protein-Wheat Gluten Films in Simulated Soil Conditions. *J. Agric. Food Chem.* 48 (2000) 3027-3031.
- [2]. Nisperos-Carriedo M. O.. Edible coatings and films based on polysaccharides. In J. M. Krochta, E. A. Baldwin, & M. O. Nisperos-Carriedo (Eds.), *Edible coatings and films to improve food quality* (pp. 305-335). Lancaster, PA: Technomic Publishing Co. Inc. (1994).
- [3]. Gennadios A., McHugh T. H., Weller C. L. and Krochta, J. M. Edible coatings and films based on proteins". In J. M. Krochta, E. A. Baldwin, & M. O. Nisperos-Carriedo (Eds.), *Edible coatings and films to improve food quality* (pp. 201-277). Lancaster, PA, USA: Technomic Publishing Co. Inc. (1994).
- [4]. Hernandez E.. Edible coatings from lipids and resins. In J. M. Krochta, E. A. Baldwin, & M. O. Nisperos-Carriedo (Eds.), *Edible coatings and films to improve food quality* (pp. 279-303). Lancaster, PA: Technomic Publishing Co. Inc. (1994).
- [5]. Mohanty A. K, Misra M, and Hinrichsen G.. Biofibres, biodegradable polymer and composites: An overview. *J. Macromolecular Materials and Engineering*, 276 (2000) 277-1-24.
- [6]. Krochta J.M. and De Mulder-Johnston C. Edible and Biodegradable Polymer Films: Challenges and Opportunities. *J. Food Technology*, 51(1997) 61-74.
- [7]. Gontard N., Marchesseau S., Cuq J.-L and Guilbert S. Water Vapour Permeability of Edible Bilayer Films of Wheat Gluten and

## Investigating of physical properties of carboxymethyl cellulose – oleic acid composite biodegradable edible films

Ghanbarzadeh, B. <sup>1\*</sup>, Almasi, H. <sup>2</sup>

1- Assistant Professor of the Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz

2- M.Sc Student of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Carboxymethyl cellulose is the most abundant carbohydrate biopolymer that has excellent film-forming properties. But its main problem is its poor resistance to water vapour transport. In this study the effect of glycerol as plasticiser and oleic acid as an edible hydrophobic agent were investigated. Results showed that by increasing of oleic acid up to a certain content, moisture uptake decreased significantly (about 53/5%). By Increasing the concentration of glycerol significantly increased moisture uptake (about 64%). Studying of mechanical properties, showed that both glycerol and oleic acid have plasticizing effect on the films but glycerol showed more effective role on decreasing tensile strength and increasing flexibility then oleic acid. Both glycerol and oleic acid are able to decrease glass transition temperature of films. But the effect of the glycerol on the thermal properties of films was higher than oleic acid.

**Keyword:** Carboxymethyl cellulose, Oleic acid, Moisture uptake, Optical properties, Mechanical properties.

---

\* Corresponding Author E-Mail address: Babakg1359@yahoo.com