

استفاده از تیمار سطحی پلاسما به منظور تولید فیلم کامپوزیتی از پلی پروپیلن پوشش داده شده با کربوکسی متیل سلولز به عنوان نوعی بسته بندی جدید برای مواد غذایی

زهره هنرور¹، مهدی فرهودی²، عبدالرضا محمدی³، روح ا... فردوسی⁴، سعیده شجاعی علی آبادی⁵

- 1- دانشجوی کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، کمیته پژوهشی دانشجویان، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
- 2- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه و صنایع غذایی کشور، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
- 3- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه و صنایع غذایی کشور، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
- 4- پژوهشیار گروه تحقیقات صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه و صنایع غذایی کشور، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
- 5- نویسنده مسئول: دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، انستیتو تحقیقات تغذیه و صنایع غذایی کشور، دانشکده علوم تغذیه و صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران. پست الکترونیکی: s_shojaee@sbmu.ac.ir

تاریخ دریافت: 95/3/17

تاریخ پذیرش: 95/7/5

چکیده

سابقه و هدف: فیلم های کامپوزیتی که از دو جز خوراکی و سنتزی تشکیل شده اند، به عنوان ایده ای جدید در بسته بندی مواد غذایی مطرح شده اند. به دلیل ماهیت متفاوت فیلم های خوراکی و سنتزی، کنار هم قرار دادن آنها بدون انجام اصلاحاتی بر سطح پلیمر دشوار بوده و با چالش هایی مواجه است. در این مطالعه از فرآیند پلاسما به منظور اصلاح سطحی فیلم پلی پروپیلن (PP) استفاده شده و سپس این فیلم با کربوکسی متیل سلولز (CMC) پوشش داده شد.

مواد و روش ها: در این مطالعه ویژگی های فیزیکی، مکانیکی و نفوذپذیری فیلم های دولایه نسبت به بخار آب با هر کدام از فیلم های CMC و PP مقایسه شد. همچنین به منظور بررسی اثر تیمار پلاسما در بهبود ویژگی های فیلم های دولایه، مقایسه ای نیز بین فیلم های دولایه PP/CMC تیمار شده با پلاسما و تیمار نشده صورت پذیرفت.

یافته ها: نتایج حاکی از آن بود که فیلم های PP/CMC تیمار شده با پلاسما نسبت به فیلم های دولایه تیمار نشده و فیلم های تک لایه PP و CMC نفوذپذیری کمتری نسبت به بخار آب (WVP) داشته و ویژگی های مکانیکی بهتری دارند.

نتیجه گیری: به کار گیری فیلم PP/CMC تیمار شده با پلاسما، می تواند در بهبود ویژگی های بازدارندگی و مکانیکی بسته بندی نقش به سزایی داشته باشد.

واژگان کلیدی: کربوکسی متیل سلولز، پلی پروپیلن، پلاسما، نفوذپذیری، خواص مکانیکی

• مقدمه

نیز طعم ها دارند. همچنین این پلیمرهای سنتزی بسیار مستعد مهاجرت به ماده غذایی و متعاقباً ایجاد مخاطراتی برای سلامتی انسان و نیز جذب عطر و طعم غذا می باشند (1). با وجود آنکه پلیمرهای سنتزی رایج ترین مواد مورد استفاده در بسته بندی های غذایی می باشند، اما زیست تخریب پذیری مواد پلاستیکی سنتزی، فرآیندی بسیار کند بوده و این امر باعث افزایش آلودگی های محیط زیست می گردد. بیوپلیمرهای خوراکی با زیست تخریب پذیری بالا

طی دهه های اخیر، پلیمرها جایگزین مواد مرسوم (فلزات، سرامیک و کاغذ) در بسته بندی شده اند که این به علت کاربردی بودن آنها، قابلیت شکل پذیری آسان، قیمت ارزان، سبکی، مقاومت شیمیایی بالا، تنوع خواص فیزیکی، قابلیت درزبندی به وسیله حرارت، چاپ پذیری خوب، و فرایند تولید آسان آنهاست. از طرفی پلیمرهای سنتزی خواص بازدارندگی ضعیفی نسبت به اکسیژن، کربن دی اکسید، انواع بخارات مواد آلی و

از آنجایی که در مورد فیلم‌های دولایه مطالعات کمی صورت گرفته است و همچنین در خصوص فیلم پلی‌پروپیلن در ترکیب با فیلم خوراکی کربوکسی متیل سلولز تا کنون مطالعه‌ای انجام نشده است؛ در این مطالعه از ترکیب پلی‌پروپیلن (PP) تیمار شده با پلاسمای اتمسفری به عنوان نوعی پلیمر سنتزی و نیز کربوکسی متیل سلولز (CMC) به عنوان بیوپلیمر خوراکی به منظور تهیه نوعی بسته‌بندی نوین برای افزایش زمان ماندگاری مواد غذایی استفاده گردید و ویژگی‌های مختلف فیزیکی، مکانیکی و نفوذپذیری آن نسبت به بخار آب بررسی و با هر کدام از فیلم‌های PP و CMC و نیز فیلم‌های دولایه تیمار نشده با پلاسما مقایسه گردید.

• مواد و روش‌ها

مواد: پودر کربوکسی متیل سلولز از شرکت فرآیندسازان آرین، فیلم پلی‌پروپیلن از شرکت پل فیلم، گلیسرول، نیترات منیزیم، کلرید کلسیم و کلرید سدیم از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

تیمار سطحی فیلم پلی‌پروپیلن با دستگاه پلاسما: ابتدا نمونه‌های فیلم پلی‌پروپیلن در ابعاد 20×30 سانتی‌متر برش داده شدند؛ سپس سطح آنها با پنبه آغشته به الکل تمیز گردید و پس از خشک شدن کامل، فیلم‌های سنتزی به کمک دستگاه پلاسمای اتمسفری (پلاسمای گلاید آرک، مدل GAP-500، شرکت ساتیا، ساخت ایران) با ولتاژ بالا (به منظور ایجاد پلاسمای یکنواخت تر) برای مدت حدود 10 ثانیه تیمار شدند.

این دستگاه از نوع غلتکی (roll to roll plasma treatment) با ابعاد کلی $30 \times 30 \times 110$ cm، طول غلتک 80 cm، فاصله (gap) 2 mm که در آن هر غلتک با 4 الکتروند از جنس استیل و با قطر 4 mm توانی برابر با 3 KW دارد، در دمای محیط (به این نوع پلاسما، پلاسمای سرد گفته می‌شود که در آن گاز زمینه در دمای محیط یا نزدیک آن باقی می‌ماند ولی دمای الکترون‌ها خیلی بیشتر از دمای گاز می‌گردد و به حدود 1000°C می‌رسد) و فشار محیط، قابلیت تولید پلاسما که مخلوطی شامل الکترون‌های آزاد، نوترون‌ها، یون‌های مثبت، اتم‌ها یا مولکول‌های خنثی، فوتون‌ها، رادیکال‌های آزاد و مولکول‌های تهییج شده می‌باشد را دارد. در این نوع پلاسمای اتمسفری از ترکیب طبیعی گازهای جو (نیتروژن، اکسیژن، آرگون) برای ایجاد گروه‌های فعال آبدوست در سطح پلیمر استفاده می‌شود.

فیلم‌ها بر روی غلتک دستگاه قرار گرفتند و بعد از روشن کردن دستگاه، با سرعت ثابتی از روی غلتک عبور داده شدند.

جایگزین مناسبی برای پلیمرهای سنتزی می‌باشند؛ از طرف دیگر امکان به کارگیری این بیوپلیمرها به صورت منفرد در بسته‌بندی غذا به دلایل مختلفی همچون امکان دوخت کم و مقاومت مکانیکی کمتر آنها در مقایسه با پلیمرهای سنتزی وجود ندارد. همچنین همه بیوپلیمرها یک مشکل مشترک دارند و آن بازدارندگی نسبتاً ضعیف آنها در برابر بخار آب است (2). برای رفع این مشکلات یک راهکار مناسب پوشش دادن لایه داخلی پلیمر سنتزی با لایه‌ای از پوشش خوراکی است که مزایای زیادی دارد؛ از جمله این که منجر به تولید فیلم‌هایی با قابلیت بازیافت بهتر و مقرون به صرفه‌تر می‌گردد، خواص بازدارندگی فیلم را افزایش می‌دهد و همچنین مشکل مهاجرت پلاستیک‌ها به غذا را مرتفع می‌نماید (3). از بین انواع مختلف پلیمرهای سنتزی، پلی‌پروپیلن (PP) به علت فراوانی، قیمت پایین، قابلیت فرآیند کردن، ویژگی دوخت‌پذیری مناسب و خواص مکانیکی مطلوب کاربرد وسیعی در بسته‌بندی دارد (4). همچنین کربوکسی متیل سلولز (CMC) از جمله بیوپلیمرهایی است که قابلیت تولید فیلم‌های شفاف و خوب را داشته اما در ترکیب با پلیمر سنتزی مطالعه‌ای درباره آن صورت نگرفته است (5).

اما مسئله مهم آن است که فیلم‌های سنتزی نظیر پلی‌پروپیلن خواص هیدروفوبیسیته زیادی دارند که این مسئله پوشش دادن آنها را با بیوپلیمرها که عمدتاً خاصیت آبدوستی دارند، دشوار می‌سازد. برای رفع این مشکل لازم است که سطح پلیمرهای سنتزی در معرض پیش تیمارهای خاصی نظیر کرونا، پلاسما، تیمارهای شیمیایی و غیره قرار بگیرند (6). تیمار پلاسما یکی از ساده‌ترین این روش‌ها است که با شکستن سطحی‌ترین لایه مولکولی در پلیمر و ایجاد رادیکال‌های آزاد و متعاقباً ایجاد گروه‌های عاملی در سطح پلیمر به واسطه واکنش این رادیکال‌ها با یکدیگر و با مولکول‌های گازی محیط، به خوبی می‌تواند ویژگی‌های آبریزی را در پلیمرهای سنتزی کاهش دهد (7). این نوع تیمار نسبت به سایر روش‌ها به علت اثرات مخرب کمتر بر روی فیلم‌ها و دوستدار محیط زیست بودن، ارجحیت دارد (8). فرآیند پلاسما به لحاظ فشار مورد استفاده به دو نوع خلأ و اتمسفری و به لحاظ دمای کاربرد به دو نوع داغ و سرد طبقه‌بندی می‌شود. گازهای زیادی می‌توانند برای تیمار پلاسما استفاده شود مثل نیتروژن، آرگون، اکسیژن، هلیوم، بخار آب، کربن دی اکسید، متان و آمونیوم. هر گاز ترکیب پلاسمایی منحصر به فردی ایجاد می‌کند که منجر به خواص سطحی متفاوتی می‌شود (9).

خشک شوند. محتوای رطوبت فیلم‌ها بر پایه وزن مرطوب از رابطه زیر محاسبه گردید:

(رابطه 1)

وزن نمونه مرطوب / (وزن آب $\times 100$) = درصد رطوبت بر مبنای وزن

اندازه‌گیری حلالیت فیلم‌ها در آب: برای اندازه‌گیری حلالیت فیلم‌ها در آب از روش ojagh و همکاران با کمی تغییر استفاده گردید (10). به طور خلاصه نمونه‌های فیلم در ابعاد 2×2 بریده شده و پس از تعیین وزن ثابت اولیه که با قرارگیری فیلم‌ها در دمای 110°C حاصل شده بود، درون 50 میلی‌لیتر آب مقطر قرار گرفته و تحت شرایط ثابت در دمای 25°C تحت هم زدن ملایم به مدت 2 ساعت قرار گرفت. محلول حاصله توسط کاغذ صافی که قبلاً به وزن ثابت رسیده و توزین شده بود صاف گردید. درصد حلالیت فیلم در آب از رابطه زیر محاسبه گردید:

(رابطه 2)

(وزن فیلم خشک پس از غوطه‌وری - وزن ماده خشک اولیه) $\times 100\%$ = حلالیت
وزن ماده خشک اولیه /

اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌ها: ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌ها شامل قدرت کشش (مگاپاسکال) و افزایش طول تا نقطه شکست (%) توسط دستگاه Testometric (M350-10CT، ساخت کشور انگلیس) طبق روش شماره D882 مصوب ASTM تعیین گردید (11). ابتدا نمونه‌های فیلم با ابعاد $1/5 \times 10$ ، به مدت 48 ساعت در دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترات منیزیم قرار داده شدند. فاصله بین دو فک دستگاه 5 سانتی‌متر و سرعت حرکت فک‌ها 50 میلی‌متر بر دقیقه انتخاب شد. قدرت کششی و درصد افزایش طول در شکست از روی منحنی‌های نیرو بر حسب تغییر طول به دست آمدند و از رابطه‌های زیر محاسبه گردیدند:

(رابطه 3)

عرض فیلم $\times$ ضخامت فیلم / حداکثر نیرو در لحظه پاره شدن = قدرت کششی

(رابطه 4)

$100 \times$ طول اولیه / تغییر طول نمونه = درصد افزایش طول در شکست

اندازه‌گیری میزان نفوذپذیری فیلم‌ها در برابر بخار آب: میزان نفوذپذیری فیلم‌ها به بخار آب با استفاده از روش شماره E96 مصوب ASTM تعیین گردید (12). نمونه فیلم‌ها روی ظروف شیشه‌ای (سل شیشه‌ای) با مساحت دهانه 0/00287

فیلم‌ها حدود 2 دقیقه در معرض هوا قرار گرفتند تا رادیکال‌های آزاد تشکیل شده روی سطح فیلم با مولکول‌های هوا واکنش دهند و تشکیل گروه‌های عاملی فعال دهند. سپس فیلم‌های تیمار شده داخل پوشش‌های در بسته قرار گرفتند و بلافاصله به آزمایشگاه دانشکده تغذیه و صنایع غذایی منتقل شدند.

تهیه فیلم CMC، فیلم دولایه تیمار شده (Plasma treated PP/CMC) و فیلم دولایه غیر تیمار شده (Untreated PP/CMC):

برای تهیه محلول فیلم کربوکسی متیل سلولز از روش شجاعی علی آبادی با کمی تغییر استفاده گردید (9). به طور خلاصه 2 گرم کربوکسی متیل سلولز (CMC) به صورت تدریجی به 200 میلی‌لیتر آب مقطر افزوده شد و عمل هم زدن در دمای $75-80^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد به آرامی انجام شد تا CMC به طور کامل در آب مقطر حل شود. پس از یکنواخت شدن محلول، گلیسرول به عنوان پلاستی سائزر به اندازه 1cc به محلول تهیه فیلم اضافه گردید. عمل هم زدن چند دقیقه دیگر ادامه پیدا کرد. سپس محلول تهیه فیلم به میکسر انتقال داده شد و برای مدت 3 دقیقه در میکسر کاملاً مخلوط گردید تا گلیسرول به صورت کاملاً یکنواخت در محلول پخش شود. پس از خنک شدن محلول تا دمای 55°C به منظور هواگیری، محلول به دقت درون سینی‌های تفلونی مستطیل شکل با ابعاد 20×30 ریخته شدند تا فیلم یک لایه از CMC به دست آید. به منظور تهیه فیلم‌های دولایه PP/CMC، ابتدا فیلم PP در حالت تیمار شده با پلاسما و تیمار نشده، در سینی قرار گرفت و سپس با محلول CMC پوشش داده شد. سپس سینی‌ها درون انکوباتور با دمای 35°C قرار گرفتند و مدت 20 ساعت زمان داده شد تا فیلم‌ها کاملاً خشک شوند.

اندازه‌گیری ضخامت فیلم: ضخامت فیلم‌ها با میکرومتر (ریزنسج) تعیین گردید. اندازه‌گیری‌ها در 10 نقطه مختلف در هر نمونه تکرار شد و میانگین ضخامت محاسبه گردید.

اندازه‌گیری میزان رطوبت فیلم‌ها: اندازه‌گیری رطوبت فیلم‌ها به نوعی بیان کننده موفقیت تیمار پلاسما در ایجاد گروه‌های آبدوست بر سطح فیلم می‌باشد. پس از آنکه فیلم‌ها به تعادل رطوبتی رسیدند، میزان رطوبت آنها تعیین شد. به این منظور، فیلم‌ها روی فویل آلومینیومی قرار داده شدند و در دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترات منیزیم در دمای 25°C و رطوبت نسبی 53 درصد نگهداری شدند. سپس نمونه‌های فیلم پس از توزین، در آون با دمای 110°C قرار گرفتند تا

• یافته‌ها

جدول 1، ویژگی‌های فیزیکی فیلم‌های تک لایه کربوکسی متیل سلولز (CMC) و پلی‌پروپیلن (PP) و فیلم‌های دولایه را در حالت‌های مختلف تیمار شده با پلاسما و تیمار نشده نشان می‌دهد. همان‌طور که پیش‌بینی می‌شد، ضخامت فیلم‌های دولایه به صورت معنی‌داری از هر کدام از فیلم‌های CMC و PP بیشتر بود ($p < 0/05$). همچنین ضخامت فیلم دولایه PP/CMC تیمار شده با پلاسما نسبت به فیلم دولایه تیمار نشده، کمتر بود اما تفاوت معنی‌داری بین آنها وجود نداشت ($p > 0/05$). ضخامت فیلم خوراکی CMC نیز در مقایسه با فیلم PP به صورت قابل توجهی بیشتر بود ($p < 0/05$).

همچنین مقدار رطوبت فیلم خوراکی CMC به طور معنی‌داری از سایر فیلم‌ها بیشتر بود ($p < 0/05$). در مورد فیلم‌های دولایه PP/CMC، فیلم تیمار شده با پلاسما رطوبت بیشتری نسبت به فیلم تیمار نشده نشان داد ($p < 0/05$).

در مورد درصد حلالیت در آب، مشابه با میزان رطوبت، فیلم CMC بیشترین تمایل را به حل‌پذیری داشت ($p < 0/05$) و پس از آن فیلم‌های دولایه PP/CMC قرار داشتند. اما بین نوع تیمار شده با پلاسما و نوع تیمار نشده تفاوت معنی‌داری از نظر حل‌پذیری دیده نشد ($p > 0/05$).

شکل 1، قدرت کششی فیلم‌های مورد بررسی را بر حسب مگا پاسکال نشان می‌دهد. کمترین استحکام کششی مربوط به فیلم خوراکی CMC بود (9/45 مگاپاسکال) و بعد از آن فیلم پلی‌پروپیلن با مقاومت کششی 40/28 مگاپاسکال قرار داشت. استحکام کششی فیلم‌های دولایه به طور معنی‌داری از فیلم CMC و PP بیشتر بود ($p < 0/05$) اما تفاوت معنی‌داری بین فیلم PP/CMC تیمار شده با پلاسما و غیر تیمار شده وجود نداشت. هر چند قدرت کششی فیلم پلاسما شده به طور جزئی از فیلم پلاسما نشده بیشتر بود.

مترمربع حاوی کلرید کلسیم بدون آب قرار داده شدند و با کمک پارافین مایع درزبندی شده و در درون دسیکاتور حاوی آب نمک اشباع قرار گرفتند (رطوبت نسبی 75%). دسیکاتورها در دمای 20°C قرار داده شدند. اختلاف رطوبت نسبی ایجاد شده سبب ایجاد گرادیان فشار بخاری معادل 1753/55 پاسکال در دو طرف فیلم می‌شود (در دمای 20°C فشار بخار آب اشباع 2338 پاسکال است و با توجه به رطوبت نسبی 75%، این اختلاف فشار ایجاد خواهد شد). تغییرات وزن سل‌ها طی زمان توسط یک ترازوی دیجیتالی با دقت 0/0001 گرم ثبت شده و سپس نمودار تغییرات وزن سلول نسبت به زمان، یک خط راست ($R^2 > 0/99$) رسم گردید. با تقسیم شیب خط حاصله بر سطح فیلم مورد بررسی نرخ انتقال بخار آب بر حسب (گرم $^{-1}$ ثانیه $^{-2}$ متر) به دست می‌آید. سپس ضخامت فیلم‌ها اندازه‌گیری شد. میزان نفوذپذیری بخار آب توسط معادله زیر محاسبه گردید:

(رابطه 5)

$\text{نرخ انتقال بخار آب} \times \text{ضخامت فیلم} = \text{نفوذپذیری نسبت به بخار آب}$
اختلاف فشار موجود در دو سمت فیلم

و به صورت (گرم $^{-1}$ ثانیه $^{-1}$ متر $^{-1}$ پاسکال) گزارش گردید.

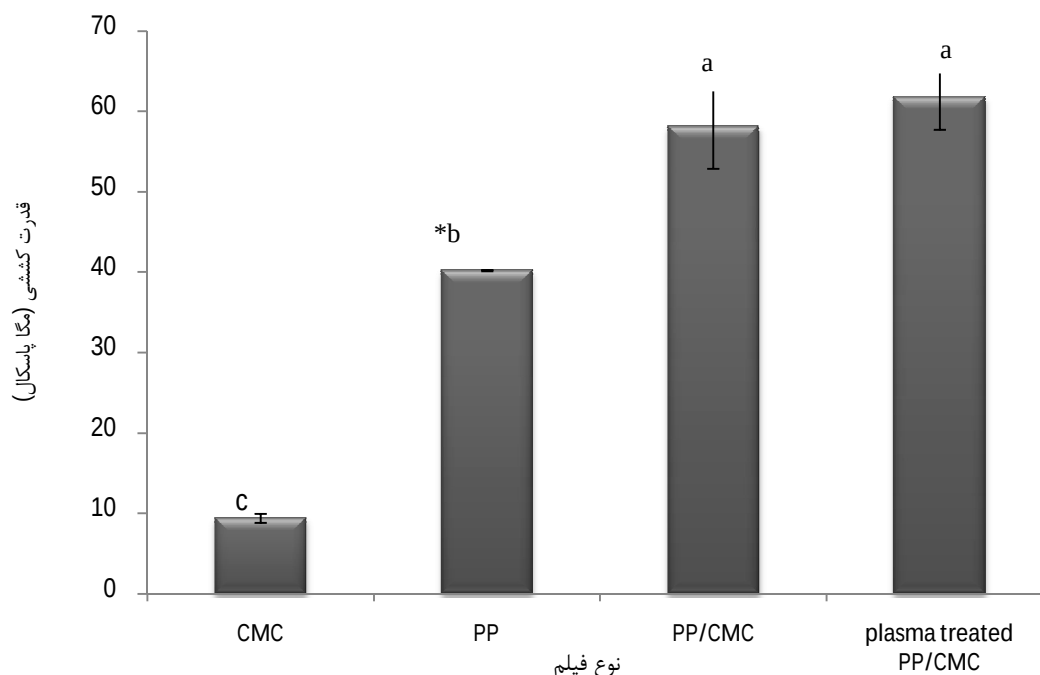
تحلیل آماری: تمامی آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تجزیه و تحلیل داده‌ها با کمک نرم‌افزار SPSS vs. 17 انجام پذیرفت. برای مقایسه میانگین پاسخ‌های آزمایش‌ها، از آنالیز واریانس یک طرفه و در صورت معنی‌دار بودن، برای تعیین تفاوت میانگین‌ها، از آزمون تعاقبی دانکن (Duncan) در سطح معنی‌داری ($\alpha = 0/05$) استفاده گردید.

جدول 1. ویژگی‌های فیزیکی فیلم خوراکی کربوکسی متیل سلولز (CMC)، فیلم پلی‌پروپیلن (PP)، فیلم دولایه ی PP/CMC غیر تیمار شده و تیمار شده با پلاسما

نوع فیلم	ضخامت (mm)	مقدار رطوبت (%)	حلالیت در آب (%)
CMC	0/028±0/002 ^b	22/30±1/28 ^{a*}	90/39±0/85 ^{a**}
PP	0/019±0/001 ^c	0/00 ^d	0/00 ^c
Untreated PP/CMC	0/050±0/000 ^a	14/09±0/81 ^c	89/35±0/32 ^b
Plasma treated PP/CMC	0/048±0/001 ^a	17/31±0/36 ^b	89/16±0/50 ^b

^{a**} میانگین ± انحراف معیار

^{b**} مقادیر با حروف متفاوت بر اساس آزمون دانکن در سطح ($p < 0/05$) در هر ستون با یکدیگر اختلاف معنی‌دار دارند.

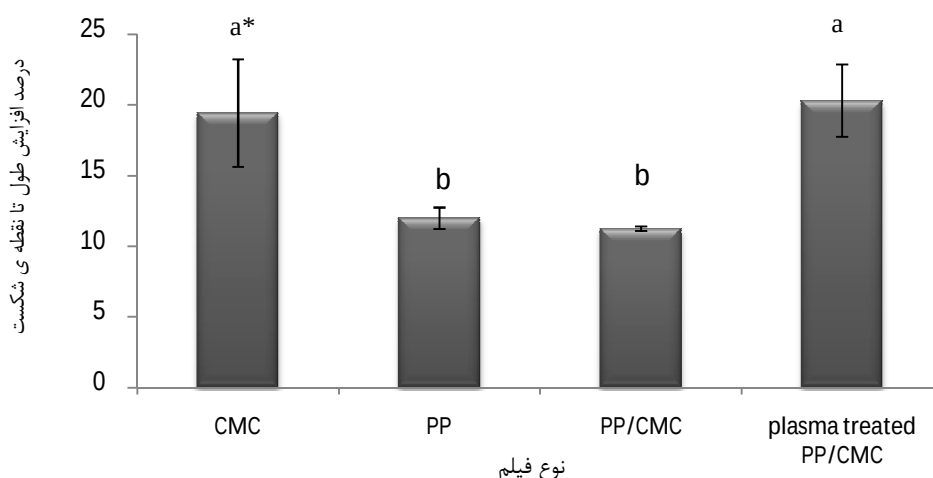


شکل 1. قدرت کششی (مگا پاسکال) در فیلم خوراکی کربوکسی متیل سلولز (CMC)، فیلم پلی پروپیلن (PP)، فیلم دولایه ی PP/CMC غیر تیمار شده و تیمار شده با پلاسما

* مقادیر با حروف متفاوت بر اساس آزمون دانکن در سطح $(p < 0/05)$ با یکدیگر اختلاف معنی دار دارند.

شده با پلاسما به ترتیب با 19/44 درصد و 20/31 درصد، بیشترین میزان elongation را از خود نشان دادند که به طور معنی داری از فیلم پلی پروپیلن و فیلم دو لایه PP/CMC غیر تیمار شده با پلاسما بیشتر بود ($p < 0/05$).

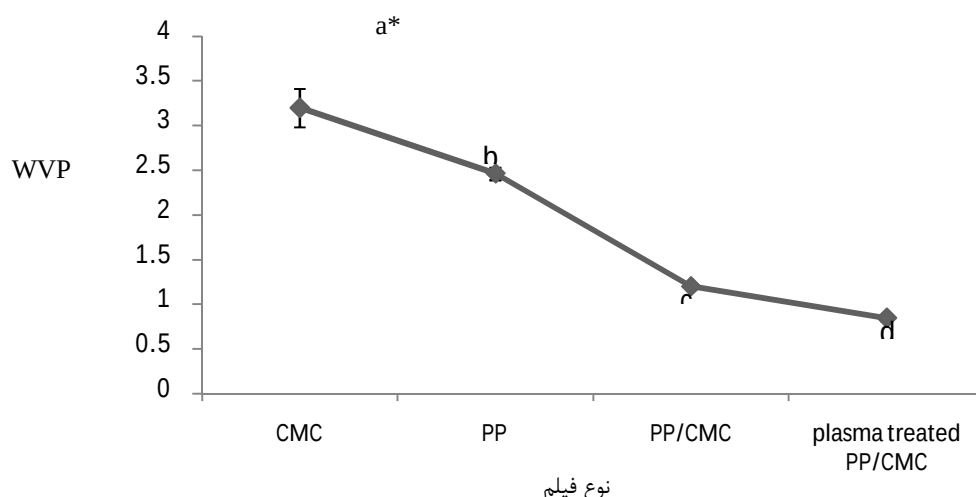
در شکل 2، درصد افزایش طول تا نقطه شکست (elongation at break) در فیلم خوراکی کربوکسی متیل سلولز (CMC)، فیلم پلی پروپیلن (PP)، فیلم دولایه PP/CMC غیر تیمار شده و تیمار شده با پلاسما قابل مشاهده است. فیلم خوراکی کربوکسی متیل سلولز و فیلم دولایه PP/CMC تیمار



شکل 2. درصد افزایش طول تا نقطه شکست در فیلم خوراکی کربوکسی متیل سلولز (CMC)، فیلم پلی پروپیلن (PP)، فیلم دولایه ی PP/CMC غیر تیمار شده و تیمار شده با پلاسما

PP/CMC غیر تیمار شده و تیمار شده با پلاسما

* مقادیر با حروف متفاوت بر اساس آزمون دانکن در سطح $(p < 0/05)$ با یکدیگر اختلاف معنی دار دارند.



شکل 3. نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) در فیلم خوراکی کربوکسی متیل سلولز (CMC)، فیلم پلی پروپیلن (PP)، فیلم دولایه PP/CMC غیر تیمار شده و تیمار شده با پلاسما

*مقادیر با حروف متفاوت بر اساس آزمون دانکن در سطح ($p < 0/05$) با یکدیگر اختلاف معنی دار دارند.

• بحث

حاضر نیز حلالیت فیلم CMC به طور معنی داری از سایر فیلم‌ها بیشتر بود ($p < 0/05$). فیلم پلی پروپیلن اصلاً در آب حل نشد که به دلیل هیدروفوب بودن آن می باشد. حلالیت فیلم‌های دولایه PP/CMC از فیلم CMC به طور معنی داری کمتر بود ($p < 0/05$) اما بین نوع تیمار شده آن با پلاسما و نوع تیمار نشده تفاوت معنی داری وجود نداشت ($p > 0/05$). از آنجایی که جزء سنتزی کاملاً نامحلول در آب است، در نهایت حل پذیری فیلم‌های دولایه وابسته به جزء خوراکی آن می باشد. به همین دلیل فیلم‌های دولایه نیز حل پذیری زیادی از خود نشان دادند (حدود 89%). درصد حلالیت بالای فیلم دولایه حتی پس از اعمال تیمار پلاسما نشان می دهد که دو لایه فیلم CMC و PP پیوند شیمیایی ضعیفی با یکدیگر برقرار کرده اند که توسط مولکول‌های آب این پیوندها از یکدیگر گسسته و دچار هیدرولیز شده اند و در نتیجه میزان حلالیت زیادی برای فیلم دولایه تیمار شده با پلاسما بوجود آمده است.

در شکل 1، قدرت کششی فیلم‌های مورد بررسی بر حسب مگا پاسگال با یکدیگر مقایسه شده است. به طور کلی اکثر فیلم‌های خوراکی نسبت به فیلم‌های سنتزی، استحکام کششی کمتری دارند (14). در این مطالعه نیز فیلم CMC استحکام کششی کمتری در مقایسه با فیلم PP و دیگر فیلم‌ها از خود نشان داد. بیشتر بودن استحکام کششی فیلم‌های

اندازه گیری ضخامت فیلم‌ها نشان داد که فیلم دولایه تیمار نشده PP/CMC می تواند ضخامت بیشتری نسبت به فیلم پلاسما شده داشته باشد. این موضوع را می توان به چسبندگی بهتر کربوکسی متیل سلولز به فیلم پلی پروپیلن پس از تیمار با پلاسما نسبت داد که البته در مقایسه با فیلم دو لایه تیمار نشده ناچیز بوده و تفاوت معنی داری مشاهده نشده است.

از نظر میزان رطوبت، فیلم CMC بیشترین میزان رطوبت را داشت که به دلیل ماهیت هیدروفیل گروه‌های تشکیل دهنده آن می باشد. همچنین فیلم PP به علت پلی اولفین بودن و خاصیت آبگریز شدیدی که دارد، هیچ مولکول آبی را در ساختار خود نمی پذیرد، در نتیجه هیچ رطوبتی نشان نداد. فیلم‌های دولایه تیمار شده با پلاسما رطوبتی حدود 17/31% داشتند که به طور معنی داری بیشتر از رطوبت فیلم دولایه تیمار نشده با پلاسما بود ($p < 0/05$). احتمالاً به دلیل اثر پلاسما بر ویژگی‌های سطحی فیلم پلی پروپیلن و ایجاد گروه‌های قطبی بر سطح پلیمر، تمایل فیلم دولایه پلاسما شده به جذب مولکول‌های آب بیشتر شده است. زیرا تیمار پلاسما ممکن است بر سطح مقابل (فاقد پوشش) نیز تا حدی اثر گذاشته و آن را آبدوست کرده باشد.

همچنین حلالیت فیلم‌ها، پارامتری مهم در بسته بندی مواد غذایی به شمار می رود. فیلم‌های خوراکی با ماهیت کربوهیدراتی حل پذیری بالایی در آب دارند (13). در مطالعه

کاهش استحکام کششی فیلم‌ها را به دنبال خواهد داشت (17).

نتیجه مشابهی توسط Wong و همکاران، در رابطه با تأثیر پلاسما بر استحکام کششی الیاف کتان مشاهده گردید. آنها بیان داشتند که افزایش زبری سطحی که به دلیل اثر ساییدگی در فرآیند پلاسما ایجاد می‌شود، منجر به افزایش اصطکاک بین سطحی و به دنبال آن افزایش استحکام کششی در زمان‌های کوتاه تیمار با پلاسما می‌گردد. هر چند در شرایط شدیدتر (افزایش زمان تیمار یا به کار بردن ولتاژهای بالاتر)، به دلیل شکستن ساختار مولکول‌ها، استحکام کششی به طور چشمگیری کاهش پیدا می‌نماید (18).

در مطالعه دیگری نیز که تأثیر پلاسمای با فشار کم بر استحکام کششی پلی‌اتیلن ترفتالات بررسی شده بود، مشاهده گردید که استحکام کششی فیبرهای PET در اثر پلاسما کاهش پیدا می‌کند. این کاهش احتمالاً به دلیل آن است که لایه خارجی در اثر پلاسما دچار تغییرات شیمیایی شده و نیز شکاف‌های بسیار ریزی در سطح آن ایجاد می‌شود که می‌توانند با بیشتر نمودن اثر تنش، منجر به شروع شکستگی‌هایی در سطح فیلم گردند (19).

همچنین شکل 2، میزان کشش‌پذیری فیلم‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. فیلم PP نسبت به CMC کشش‌پذیری کمتری داشت که نشان می‌دهد فیلم PP شکننده‌تر از فیلم CMC است.

افزایش میزان elongation در فیلم‌های دولایه PP/CMC با اعمال تیمار پلاسما در مقایسه با فیلم پلاسما نشده، به دلیل تشکیل گروه‌های عملکردی بر سطح پلیمر است که باعث بهبود اتصالات میان سطحی می‌گردد. اتصالات میان سطحی، انتقال مؤثر تنش (stress) را بین زنجیره‌های پلیمر با ماتریکس اطرافش فراهم می‌کند و منجر به بهبود میزان کشش‌پذیری فیلم نهایی می‌گردد.

در مطالعه Jin Ah Kim و همکاران (2006) بر روی کامپوزیت‌های نانولوله‌های کربنی/اپوکسی نیز مشاهده گردید که تیمار پلاسما باعث بهبود ویژگی‌های کشش‌پذیری کامپوزیت‌های نهایی می‌گردد (16). نتیجه مطالعه حاضر در مورد میزان elongation با مطالعه M.O.H. Cioffi و همکاران (2005) مغایرت دارد؛ چرا که آنها مشاهده نمودند که اصلاح سطحی با پلاسمای اکسیژن و آرگون منجر به کاهش کشش‌پذیری فیلم نهایی در مقایسه با نمونه کنترل می‌گردد و با افزایش زمان تیمار، کاهش کشش‌پذیری به شدت بیشتر می‌شود. آنها بیان داشتند در صورتی که چسبندگی میان

دولایه از فیلم CMC و PP می‌تواند به دلیل تشدید کردن مقاومت کششی هر کدام از فیلم‌های در تماس با یکدیگر به دلیل میانکنش‌های بین آنها باشد. اما همان‌طور که پیش از این اشاره شد، بین فیلم PP/CMC تیمار شده با پلاسما و غیر تیمار شده تفاوت معنی‌داری از نظر قدرت کششی وجود نداشت، هر چند قدرت کششی فیلم پلاسما شده به صورت جزئی از فیلم پلاسما نشده بیشتر بود که می‌تواند به دلیل چسبندگی بهتر دو لایه فیلم به یکدیگر و اثر اصطکاک و میانکنش بین مولکول‌ها و اتصالات عرضی بین آنها باشد؛ هر چند تفاوت بین حالت پلاسما شده و پلاسما نشده ناچیز بود.

این نتایج، با مطالعه Yoon J. Hwang و همکاران (2005) که اثر پلاسمای هلیوم در فشار اتمسفری را بر استحکام کششی فیلم پلی‌پروپیلن بررسی کرده بودند، تطابق دارد. آنها دریافتند که نمونه تیمار شده با پلاسما، قدرت کششی بیشتری نسبت به نمونه کنترل دارد، همچنین با افزایش مدت زمان تیمار از 30 ثانیه تا 120 ثانیه، استحکام کششی از 88/4 مگاپاسکال به 95/4 مگاپاسکال افزایش پیدا نمود (15). همچنین در مطالعه دیگری که تأثیر اصلاحات سطحی با روش پلاسما و دیگر روش‌ها، بر خواص رئولوژیکی و مکانیکی کامپوزیت‌های نانولوله‌های کربنی/اپوکسی بررسی شده بود، Jin Ah Kim و همکاران (2006) مشاهده نمودند که استحکام کششی کامپوزیت‌های تیمار نشده به مراتب از کامپوزیت‌های تیمار شده با پلاسما کمتر است. آنها این نتیجه را به میانکنش بهتر نانولوله‌های کربنی با پلیمر در اثر تیمار پلاسما نسبت دادند و بیان داشتند که در اثر تیمار سطحی پلیمر، گروه‌های عملکردی بر سطح آن ایجاد می‌شود که باعث بهبود اتصالات میان سطحی بین پلیمر و ماتریس اطراف آن می‌گردد (16).

همچنین در مطالعه‌ای که توسط M.O.H. Cioffi و همکاران (2005) درباره تأثیر پلاسمای سرد بر ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌های پلی‌اتیلن ترفتالات و پلی‌متیل متا آکریلات انجام شده بود، مشاهده گردید که اعمال پلاسمای اکسیژن به مدت 5 ثانیه باعث افزایش استحکام کششی نسبت به نمونه تیمار نشده می‌گردد که با نتیجه مطالعه حاضر همخوانی دارد؛ اما با افزایش زمان تیمار به 30 ثانیه و 100 ثانیه، استحکام کششی کامپوزیت‌ها به شدت کاهش پیدا می‌نماید. این محققان افزایش مدت زمان تیمار را عاملی مخرب در ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌ها اعلام کردند و بیان داشتند که افزایش زمان تیمار باعث شکست رشته‌های پلیمری به خصوص شکست طولی در آنها شده و متعاقباً

$2/46 \times 10^{-10}$ گرم بر ثانیه متر پاسکال). این میزان نفوذپذیری کم در فیلم PP، با پوشش دادن لایه CMC در قسمت داخلی فیلم‌ها (به سمت داخل بسته‌بندی) تقویت گردید. به گونه‌ای که فیلم‌های دولایه PP/CMC در حالت تیمار شده با پلاسما و غیر تیمار شده، نفوذپذیری کمتری در برابر بخار آب نسبت به فیلم PP داشتند ($p < 0/05$). از طرفی ضخامت بیشتر فیلم‌های دولایه نیز می‌تواند عاملی بازدارنده برای عبور مولکول‌های بخار آب باشد.

همچنین فیلم PP/CMC تیمار نشده، نفوذپذیری بیشتری نسبت به نوع تیمار شده از خود نشان داد. این نتیجه می‌تواند مؤید اثر پلاسما در چسبندگی خوب دو لایه PP و CMC به یکدیگر باشد که منجر به کاهش عبور مولکول‌های بخار آب از منافذ بین دولایه فیلم گردیده است.

نتیجه مشابهی از مطالعه Dogan Atik و همکاران (2008) در رابطه با کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های پلی‌پروپیلن پوشش داده شده با زئین ذرت در مقایسه با هر کدام از این فیلم‌ها گزارش شده است (21).

نتیجه‌گیری

با توجه به اثربخشی خوب تیمار پلاسما بر خواص بازدارندگی فیلم‌های دولایه و بهبود ویژگی‌های مکانیکی این فیلم‌ها، در مجموع این فرآیند در تهیه فیلم‌های دولایه متشکل از فیلم‌های سنتزی و خوراکی فرآیندی مثبت ارزیابی می‌گردد که با ایجاد اصلاحات سطحی بر پلیمرهای سنتزی و تشکیل گروه‌های عاملی فعال در سطح آن، امکان کنار هم قرار گرفتن اجزای هیدروفوب و هیدروفیل را ایجاد و نهایتاً تهیه این نوع فیلم‌ها با خواص مطلوب را میسر می‌سازد.

سپاسگزاری: از حمایت‌های شرکت دانش بنیان دانش پویان ساتیا که در انجام تیمارهای پلاسما ما را یاری نمودند، صمیمانه تشکر می‌نماییم.

سطحی بیش از حد افزایش پیدا کند، منجر به شکنندگی رشته‌های پلیمری می‌گردد در نتیجه استحکام کششی و میزان elongation کاهش پیدا می‌کند (17).

از طرفی در این مطالعه بین میزان کشش‌پذیری فیلم پلی‌پروپیلن و فیلم دولایه PP/CMC تیمار نشده، تفاوت معنی‌داری مشاهده نگردید ($p > 0/05$) و هر دو حدود 11 درصد کشش‌پذیری از خود نشان دادند. در واقع وجود پوشش CMC بر روی فیلم پلی‌پروپیلن درحالی‌که اتصالات میان سطحی بین آنها برقرار نشده باشد، انتقال تنش بین زنجیره‌ها را تحت تأثیر قرار نمی‌دهد و بر میزان کشش‌پذیری نهایی فیلم دولایه نسبت به فیلم پلی‌پروپیلن تأثیرگذار نخواهد بود.

همچنین کشش‌پذیری فیلم پلی‌پروپیلن به طور معنی‌داری ($p < 0/05$) کمتر از فیلم خوراکی کربوکسی متیل سلولز بود و به همین دلیل کنار هم قرار دادن این دو فیلم بدون اعمال تیمار پلاسما و برقراری اتصالات عرضی، نتوانست در افزایش میزان elongation مؤثر باشد؛ به گونه‌ای که فیلم پلی‌پروپیلن در ترکیب فیلم دولایه، ظرفیت زیادی برای انعطاف‌پذیری از خود نشان نداد و چون پیوندی با کربوکسی متیل سلولز برقرار نکرده بود، نسبت به CMC کمتر افزایش طول داشت و در نهایت برآیند کشش‌پذیری فیلم دولایه را کمتر نمود.

شکل 3، مقایسه‌ای از میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) در هر کدام از فیلم‌های مورد بررسی می‌باشد. نفوذپذیری بالای فیلم‌های خوراکی در مقایسه با فیلم‌های سنتزی، به دلیل ماهیت قطبی و هیدروفیل اکثر واحدهای تشکیل دهنده آنها می‌باشد. این میزان نفوذپذیری نزدیک به مقدار گزارش شده توسط داسی پور و همکارانش برای فیلم خوراکی CMC بود ($2/98 \times 10^{-10}$ گرم بر ثانیه متر پاسکال) (20). همان‌طور که پیش‌بینی می‌شد، فیلم PP به دلیل خاصیت غیر قطبی و هیدروفوب زنجیره‌های تشکیل دهنده آن، به مراتب نفوذپذیری کمتری نسبت به بخار آب نشان داد

References

- Robertson GL. Food packaging: principles and practice. 3rd edition. Brisbane: CRC press. 2016. P. 101-116.
- Lee J-W, Son S-M, Hong S-I. Characterization of protein-coated polypropylene films as a novel composite structure for active food packaging application. J of Food Eng. 2008;86(4):484-93.
- Hong SI, Lee JW, Son SM. Properties of polysaccharide-coated polypropylene films as affected by biopolymer and plasticizer types. Packaging tech and sci. 2005; 18(1): 1-9
- Haji A, Mousavi Shoushtari A. An Introduction to Plasma Treatment and Its Applications in Surface Modification of Polypropylene Fibers. J of textile sci and tech. 2015; 4(4): 45-54. [in Persian]
- Ghanbarzadeh B, Almasi H. Investigation of Physical Properties of Carboxymethyl cellulose-Oleic acid

- Composite Biodegradable Edible Films. *Iranian J Food Sci Technol*. 2009; 6(2): 35-42. [in Persian]
6. Schmid M, Dallmann K, Bugnicourt E, Cordonì D, Wild F, Lazzeri A, et al. Properties of whey-protein-coated films and laminates as novel recyclable food packaging materials with excellent barrier properties. *International J of polymer sci*. 2012; 10(3): 26-32.
7. Jafari R, Asadollahi S, Farzaneh M. Applications of plasma technology in development of superhydrophobic surfaces. *Plasma Chem and Plasma Processing*. 2013;33(1):177-200.
8. Hegemann D, Brunner H, Oehr C. Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement. *J of Beam interactions with materials and atoms*. 2003;208:281-6.
9. Shojaee-Aliabadi S, Hosseini H, Mohammadifar MA, Mohammadi A, Ghasemlou M, Ojagh SM, et al. Characterization of antioxidant-antimicrobial κ -carrageenan films containing *Satureja hortensis* essential oil. *International J of Biological Macromolecules*. 2013;52:116-24.
10. Ojagh SM, Rezaei M, Razavi SH, Hosseini SMH. Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. *Food Chem*. 2010;122(1):161-6.
11. Standard A. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting, Standard D882. 2012a.
12. Standard A. Standard test methods for water vapor transmission of materials. Annual book of ASTM standards Designation E96-E80. 1989:730-9.
13. Soni A, Kandeepan G, Mendiratta SK. Development and characterization of essential oils incorporated carrageenan based edible film for packaging of chicken patties. *Nutr & Food Sci*. 2016; 46(1): 82-95.
14. Parra D, Tadini C, Ponce P, Lugão A. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. *Carbohydrate polymers*. 2004;58(4):475-81.
15. Hwang YJ, Mccord MG, An JS, Kang BC, Park SW. Effects of helium atmospheric pressure plasma treatment on low-stress mechanical properties of polypropylene nonwoven fabrics. *Textile research J*. 2005;75(11):771-8.
16. Kim JA, Seong DG, Kang TJ, Youn JR. Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites. *Carbon*. 2006;44(10):1898-905.
17. Cioffi M, Voorwald H, Hein L, Ambrosio L. Effect of cold plasma treatment on mechanical properties of PET/PMMA composites. *Composites Part A: Applied Sci and Manufacturing*. 2005;36(5):615-23.
18. Wong K, Tao X, Yuen C, Yeung K. Low temperature plasma treatment of linen. *Textile research J*. 1999;69(11):846-55.
19. Ferrante D, Iannace S, Monetta T. Mechanical strength of cold plasma treated PET fibers. *J of materials sci*. 1999;34(1):175-9.
20. Dashipour A, Razavilar V, Hosseini H, Shojaee-Aliabadi S, German JB, Ghanati K, et al. Antioxidant and antimicrobial carboxymethyl cellulose films containing *Zataria multiflora* essential oil. *International J of biological macromolecules*. 2015;72:606-13.
21. Doğan Atik I, Özen B, Tihminlioğlu F. Water vapour barrier performance of corn-zein coated polypropylene (PP) packaging films. *J of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008; 94(3): 54-62.

Application of Plasma Surface Treatment to Produce Carboxymethyl Cellulose Coated by Polypropylene Film as a Novel Food Packaging

Honarvar Z¹, Farhoodi M², Mohammadi A³, Ferdosi R⁴, Shojaei Aliabadi S^{*5}

- 1- Students' Research Committee, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Faculty of Nutrition Sciences and Food Technology, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran
- 2- Assistant prof, Dept. of Food Science and Technology, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Faculty of Nutrition and Food Technology, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran
- 3- Associate prof, Dept. of Food Science and Technology, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Faculty of Nutrition and Food Technology, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran
- 4- Assistant Prof, Dept. of Food Science and Technology Research, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Faculty of Nutrition and Food Technology, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran
- 5- * Corresponding author: Associate Prof, Dept. of Food Sciences & Technology, National Nutrition and Food Technology Research Institute, Faculty of Nutrition and Food Technology, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
Email: s_shojaei@sbmu.ac.ir

Received 6 Jun, 2016

Accepted 26 Sept, 2016

Background and Objectives: Composite films which are consisted of edible and synthetic components are introduced as a novel idea in food packaging industry. Because of different nature of these components, it is problematic to use them in a composite film without any modification on polymer surface. In this study, plasma treatment was used to modify polypropylene (PP) surface and then it was coated by carboxymethyl cellulose (CMC).

Material and methods: In this study, physical, mechanical and water vapour permeability of bilayer films (PP/CMC) were compared with individual PP and CMC films. In order to perceive the effect of plasma treatment on the properties of bilayer films, a comparison was also done between treated and untreated bilayer films.

Results: Plasma treated PP/CMC films had lower water vapour permeability and better mechanical properties compared to untreated bilayers, individual PP and CMC films.

Conclusion: Application of plasma treated PP/CMC films could have an important role in improvement of barrier and mechanical properties of food packaging.

Keywords: Carboxymethyl cellulose, Polypropylene, Plasma, Permeability, Mechanical properties