

تغییرات انتالپی ژلاتین در زمان نگهداری در حالت شیشه‌ای

فوژان بدیعی*

* استادیار پژوهش موسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی، نشانی: کرج، بلوار شهید فهمیده، موسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی،

ص. پ. ۸۴۵-۳۱۵۸۵، تلفن: ۲۷۰۵۳۲۰ (۰۲۶۱)، پیام‌نگار: fjbadii@gmail.com

تاریخ دریافت مقاله: ۸۵/۸/۱۲؛ تاریخ پذیرش: ۸۶/۵/۱۳

چکیده

در این تحقیق، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و دمای ذوب (T_m) ژلاتین با رطوبت‌های ۷، ۱۱، و ۱۴ درصد به کمک تکنیک گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) اندازه‌گیری شد. با افزودن آب به ژلاتین، مقادیر T_m و T_g کاهش یافت. T_g ژلاتین نیمه‌بلوری بیش از مقدار T_g در ژلاتین با ساختار بی‌شکل یا آمورف بود که با سرد کردن سریع از حالت مذاب به دست می‌آید. تغییر انتالپی (ΔH) حاصل از پدیده زمانمندی فیزیکی در حالت شیشه‌ای در ژلاتین با ساختمان‌های مولکولی مختلف (نیمه‌بلوری یا بی‌شکل) و در رطوبت‌ها و دماهای نگهداری متفاوت مطالعه شد. مشخص شد که مقدار و میزان تغییر انتالپی، با افزایش پارامتر دمای جابه‌جایی ($T_a - T_g$) افزایش می‌یابد. این پارامتر قادر است اثرهای ویژگی ساختمانی، میزان آب، و دمای نگهداری را توضیح دهد.

واژه‌های کلیدی

تغییر انتالپی، دمای انتقال شیشه‌ای، دمای ذوب، زمانمندی فیزیکی، ژلاتین

مقدمه

مواد شیشه‌ای از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدارند و در

مدت نگهداری در دماهای کمتر از T_g ، ساختمان مولکول تمایل دارد که به سمت خط تعادل مایع تغییر کند. بنابراین، کاهش خودبه‌خودی در خواص فیزیکی مانند انتالپی و حجم ویژه، مشاهده می‌شود. این پدیده اغلب زمانمندی فیزیکی یا استراحت ساختمانی^۴ نامیده می‌شود. زمانمندی فیزیکی از نظر علمی و تکنولوژیکی اهمیت زیادی دارد زیرا طی آن بسیاری از خواص فیزیکی (مانند انتالپی، حجم ویژه، و دانسیته)، خواص مکانیکی (مانند شکنندگی، کریپ^۵، و کاهش استرس)، خواص دی‌الکتریک (مانند کاهش دی‌الکتریک و ثابت دی‌الکتریک)، و خواص انتقال (مانند قابلیت نفوذ) مواد تغییر می‌کند. طی این تغییرهای وابسته به زمان، که به کاهش سطح انرژی می‌انجامد، مواد سخت‌تر،

هنگامی که مایعی با ساختمان مولکولی نامنظم سرد می‌شود، بسته به سرعت سرد شدن، دو حالت ممکن است روی دهد. اگر سرعت سرد شدن به آن اندازه آهسته باشد که مولکول‌ها بتوانند به صورت منظم قرار گیرند، پدیده بلوری شدن^۱ روی می‌دهد و اگر سرد شدن سریع باشد، زمان برای استراحت مولکولی^۲ افزایش می‌یابد و مولکول نمی‌تواند در زمان کوتاه سرد شدن به وضعیت پایدار برسد. بنابراین ساختمان مولکول به طور ناگهانی به حالت انجماد درمی‌آید، ویسکوزیته افزایش و جنبش مولکولی کاهش می‌یابد. این تغییرها در دمای انتقال شیشه‌ای^۳ رخ می‌دهد که با تغییر در گرمای ویژه و ویسکوزیته مشخص می‌شود (Spurling, 1986).

1- Crystallisation

2- Molecular Relaxation

3- Glass Transition Temperature

4- Structural Relaxation

5- Creep



متراکم‌تر، شکننده‌تر، و سفت‌تر می‌شوند.

در میان روش‌های متعدد مطالعه پدیده زمانمندی فیزیکی مواد شیشه‌ای، تکنیک گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)¹ از همه بیشتر استفاده می‌شود. در این روش، با حرارت دادن نمونه در DSC، تغییر انتالپی² حاصل از پدیده زمانمندی فیزیکی به صورت پدیده‌ای اندوترمیک روی دمانگاشت مربوط مشاهده می‌شود. یکی از مهم‌ترین مزیت‌های DSC نسبت به سایر روش‌ها این است که سرعت سرد و گرم کردن نمونه کنترل می‌شود و میزان آب نمونه به‌هنگام افزایش و کاهش دما ثابت می‌ماند.

استروک برای اولین بار مفهوم زمانمندی فیزیکی را از دیدگاه رئولوژیکی توصیف کرد تا بتواند رفتارهای فیزیکی را از تغییرات شیمیایی در مدت نگهداری متمایز کند (Struik, 1978). پدیده‌های انتقال شیشه‌ای و زمانمندی فیزیکی به طور گسترده‌ای در پلیمرهای سنتزی مطالعه شده‌اند (Moynihan *et al.*, 1976; Sperling, 1986; Struik, 1978). اما در تحقیقات صنایع غذایی فقط در سال‌های اخیر به این موضوع توجه شده است (Slade & Levine, 1993). پدیده زمانمندی فیزیکی در اجزا و محصولات مختلف غذایی مشاهده شده است. بیشتر تحقیقات در این زمینه روی کربوهیدرات‌ها مانند سیستم‌های حاوی نشاسته یا سایر کربوهیدرات‌ها با وزن مولکولی کوچک‌تر نظیر مالتوز، گلوکز، و فروکتوز اجرا شده است (Chung & Lim, 2003; Lourdin *et al.*, 2002; Noel *et al.*, 1999; Shogren, 1992; Wungtanagorn & Schmidt, 2001).

مطالعات روی این پدیده در پروتئین‌ها، در مقایسه با کربوهیدرات‌ها اندک بوده است. استروک اشاره

می‌کند که زمانمندی فیزیکی در الاستین خشک بسیار شبیه به آن در پلیمرهای سنتزی است (Struik, 1980). پیک اندوترمیک مربوط به تغییر انتالپی (آنالیز با DSC) در کازئین (Lawton & Wu, 1993)، گلوتن (Kalichevsky *et al.*, 1993)، و گیلیادین (Ferrari & Johari, 1997) مشاهده شده است. لوتن و لو تغییرات انتالپی را در گلوتن گندم محلول در اسید استیک در زمان‌های مختلف نگهداری مطالعه کردند (Lawton & Wu, 1993). آنها نشان دادند که پدیده زمانمندی فیزیکی در گلوتن شیشه‌ای و پلیمرهای سنتزی یکسان است. به طور کلی بیشتر این تحقیقات بر مشاهده این پدیده تمرکز یافته‌اند و کمتر در مورد طبیعت و کاربردهای آن مطالعه شده است.

ژلاتین پروتئینی حیوانی و انحلال‌پذیر در آب است که از آبکافت اسیدی یا بازی کلاژن به دست می‌آید و طی این فرایند ساختمان دومین و سومین کلاژن و تا حدودی ساختمان اولیه آن گسسته می‌شود. خواص فیزیکی و شیمیایی کلاژن و ژلاتین به طور کامل مطالعه شده است (Ward & Courts, 1977). ژلاتین تجاری خشک‌شده با هوا، بسته به پیشینه حرارتی آن، پلیمری شیشه‌ای با ساختمان نیمه‌بلوری است. ژلاتین پلیمری، پلیمری طبیعی است که به دلیل وجود بخش آمورف (بی‌شکل) در آن، برای مطالعات زمانمندی فیزیکی بسیار مناسب است (Marshall & Petrie, 2001; Pinhas *et al.*, 1996; Sobral & Habitant, 1980). تحقیقات متعددی روی تغییر فاز در ژلاتین نرم‌شده با آب، پلی‌ال‌ها، یا قندها انجام شده است. در اکثر این مطالعات T_g با تکنیک DSC یا تکنیک تجزیه مکانیکی حرارتی دینامیکی (DMTA)³ اندازه‌گیری شده است اما در زمینه تغییر انتالپی در دماهای کمتر از T_g تحقیقی گزارش نشده

1- Differential Scanning Calorimetry

2- Enthalpy Relaxation

3- Dynamic Mechanical Thermal Analysis

تغییرات انتالپی ژلاتین در زمان نگهداری در ...

سانتی‌گراد) $T_{m, onset} = 6/5$ کالیبره شد. ظرف کوچک خالی DSC از جنس فولاد ضد زنگ به عنوان معرف در نظر گرفته شد. بعد از اولین حرارت‌دهی، نمونه بی درنگ با سرعتی برابر با سرعت گرم‌کردن (۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه) سرد شد. سپس، نمونه دوباره حرارت داده شد. T_g با محاسبه نقطه ابتدایی ($T_{g, onset}$)، میانی ($T_{g, midpoint}$)، و پایانی ($T_{g, end}$) تغییر پله‌ای گرمای ویژه نمونه در دور اول حرارت‌دهی (در مورد نمونه PCGP) و در دوم حرارت‌دهی (در مورد نمونه AGP)، تعیین و گزارش شد. در حالی که T_m به صورت دمای ابتدایی ($T_{m, onset}$)، حداکثر ($T_{m, peak}$)، و پایانی ($T_{m, end}$) پیک اندوترمیک در دور اول حرارت‌دهی گزارش شد. به منظور حذف پیشینه حرارتی ژلاتین، نمونه‌ها با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای T_{max} حرارت داده شدند. T_{max} در مطالعه پدیده زمانمندی فیزیکی در نمونه PCGP، و نمونه AGP به ترتیب: $T_{m, onset} < T_{max} < T_{g, end} < T_{m, end} < T_{max}$ است. نمونه‌ها پس از سرد شدن با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، از DSC خارج و در دماهای ۵، ۲۵، و ۴۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. نمونه‌ها پس از گذشت ۰، ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۷۲، ۱۲۰، و ۱۶۸ ساعت دوباره در DSC حرارت داده شدند. پس از هر آنالیز در DSC، ظروف حاوی نمونه با توزین دوباره از نظر افت وزن بازرسی شدند. آزمایش‌های زمانمندی فیزیکی برای نمونه‌های حاوی ۷، ۱۱، و ۱۴ درصد رطوبت (بر اساس وزن تر) و در دمای نگهداری ۲۵ درجه سانتی‌گراد مطابق روش بالا اجرا شد.

است (Marshall & Petrie, 1980; Mousia *et al.*, 2000; Pinhas *et al.*, 1996; Sobral & Habitante, 2001)

هدف از این تحقیق بررسی پدیده زمانمندی فیزیکی در ژلاتین با ساختمان نیمه‌بلوری (PCGP)^۱ و بی‌شکل (AGP)^۲ است. به این منظور، با تکنیک DSC شدت و سرعت تغییر انتالپی (ΔH) ژلاتین در دماهای مختلف نگهداری و مقادیر متفاوت رطوبت اندازه‌گیری و مقایسه شد.

مواد و روش‌ها

ژلاتین گاوی نوع B با بلوم ۲۲۵ از شرکت سیگما خریداری شد. برای تهیه ژلاتین با رطوبت‌های مختلف، یک گرم نمونه ژلاتین با محلول اشباع نمک‌های مختلف در محفظه‌ای بسته و در دمای محیط، به تعادل رسید (Nyquist, 1983). نمک‌های استفاده‌شده عبارت‌اند از:

LiCl (RH \approx ۱۱ (درصد)), CH₃COOK (RH \approx ۲۲ (درصد)),
MgCl₂ (RH \approx ۳۳ (درصد)), K₂CO₃ (RH \approx ۴۰ (درصد)),
CuCl₂ (RH \approx ۶۸ (درصد))

تجزیه با DSC

در ظروف کوچک DSC از جنس فولاد ضد زنگ و با فشار بالا حدود ۵۰ میلی‌گرم نمونه ریخته شد و ظروف کاملاً دربندی شدند. با حرارت‌دادن نمونه در DSC مدل Perkin Elmer Pyris Diamond دماهای انتقال شیشه‌ای (T_g) و ذوب (T_m) اندازه‌گیری شد. ابتدا DSC از نظر دما و انتالپی با ایندیوم ((ژول بر گرم) $\Delta H = 28/45$ ، (درجه سانتی‌گراد) $T_{m, onset} = 156/6$) و سیکلوهگزان (درجه

نتایج و بحث

تأثیر آب بر تغییر فاز در ژلاتین

شکل ۱، دامنگاشت‌های ژلاتین را با رطوبت‌های مختلف نشان می‌دهد، (میزان رطوبت اولیه نمونه ژلاتین ۱۱ درصد بر اساس وزن تر بود که با آون معمولی در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد). در تمامی نمونه‌ها دو پدیده اندوترمیک در دور اول حرارت‌دادن مشاهده شد. ابتدا، بخش آمورف ژلاتین که در این رطوبت‌ها و در دمای اتاق در حالت شیشه‌ای است (Marshall & Petrie, 1980; Pinhas *et al.*, 1996; Sobral & Habitante, 2001) دچار تغییر حالت شیشه‌ای به لاستیکی^۱ شد که با تغییر پله‌ای در گرمای ویژه (C_p) مشخص گردید. به عنوان مثال در نمونه حاوی ۱۱ درصد رطوبت (نمونه تجاری ژلاتین) دمای انتقال شیشه‌ای عبارت است از:

$$T_{g \text{ onset}} \approx 69-70, T_{g \Delta Cp/2} \approx 73-74, \text{ و } T_{g \text{ endpoint}} \approx 77-78 \text{ درجه سانتی‌گراد}$$

به دنبال این تغییر، یک پیک اندوترمیک مشاهده شد که مربوط به ذوب شدن بخش منظم در ساختمان ژلاتین است. این دما در نمونه ۱۱ درصد رطوبت عبارت است از:

$$T_{m \text{ onset}} \approx 97-98, T_{m \text{ peak}} \approx 107-108, \text{ و } T_{m \text{ endpoint}} \approx 116/7-117 \text{ درجه سانتی‌گراد}$$

سپس ژلاتین از حالت مذاب با سرعت نسبتاً بالا سرد شد به طوری که در این زمان کوتاه سرد شدن، ساختمان منظم و بلورین آن تشکیل نشد و از این رو در حالت لاستیکی و سپس شیشه‌ای فوق سرد گردید. بنابراین، در دور دوم حرارت‌دهی فقط پدیده انتقال شیشه‌ای مشاهده و اندازه‌گیری شد:

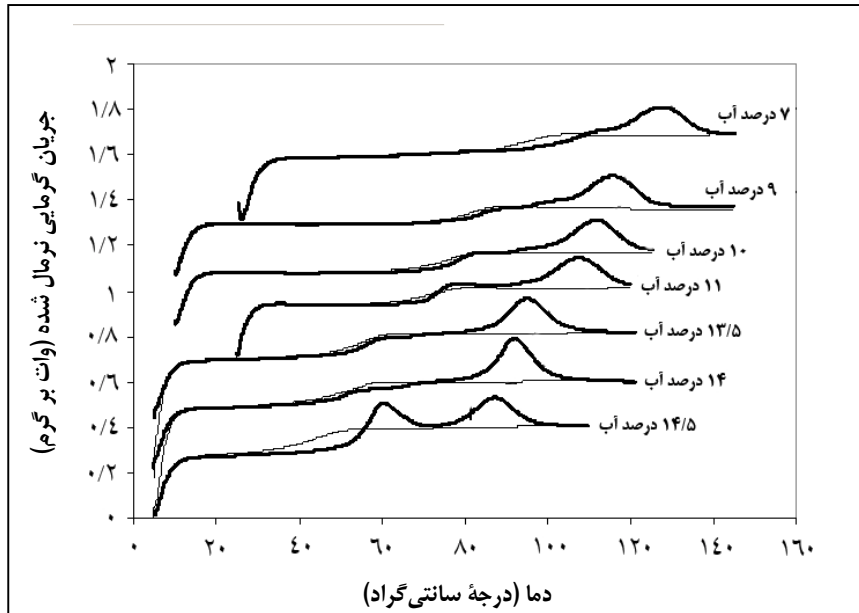
$$T_{g \text{ endpoint}} \approx 78-79, T_{g \Delta Cp/2} \approx 71-72, T_{g \text{ onset}} \approx 63-64 \text{ درجه سانتی‌گراد}$$

این نتایج نشان می‌دهد که ژلاتین در دور اول حرارت‌دهی ساختمان نیمه بلوری دارد در حالی که در دور دوم حرارت‌دهی، پلیمری با ساختار آمورف است. نتایج مشابهی نیز قبلاً گزارش شده است (Marshall & Petrie, 1980; Mousia *et al.*, 2000; Pinhas *et al.*, 1996; Sobral & Habitante, 2001).

یک پدیده اندوترمیک مختصری نیز در ناحیه انتقال شیشه‌ای مشاهده شد که دلیل آن پیشینه حرارتی پلیمر است و در ادامه بررسی می‌شود.

مقدار T_g ژلاتین نیمه‌بلوری کمی بیش از میزان آن در ژلاتین آمورف است. این ویژگی در بسیاری از پلیمرهای سنتزی (Lawrence *et al.*, 1992) و پلیمرهای طبیعی (Kalichevsky *et al.*, 1993; Slade & Levine, 1993;) (Sobral *et al.*, 2001) با ساختمان نیمه بلوری مشاهده شده است.

همان‌طور که انتظار می‌رفت با افزایش میزان آب، مقادیر T_m و T_g کاهش یافت که نشان دهنده اثر پلاستی‌سازری آب بر این پلیمر طبیعی است (Marshall & Petrie, 1980). در رطوبت‌های بالا، دو پدیده انتقال شیشه‌ای و ذوب بر دامنگاشت DSC به خوبی از یکدیگر متمایز شدند در حالی که در رطوبت‌های پایین، نقطه پایانی انتقال شیشه‌ای با نقطه ابتدایی ذوب همپوشانی داشت (شکل ۱). همچنین با افزایش میزان آب، میزان تغییر انتالی نیز افزایش یافت. این پدیده در دامنگاشت‌های دور اول حرارت‌دهی به صورت یک پیک اندوترمیک در ناحیه انتقال شیشه‌ای مشاهده شد. برای مثال، این مورد در دامنگاشت ژلاتین با ۱۴/۵ درصد آب و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بسیار مشخص است (شکل ۱).



شکل ۱- دمانگاشت‌های DSC مربوط به دور اول (خط سیاه) و دور دوم (خط نازک) حرارت‌دهی ژلاتین با رطوبت‌های مختلف (بر اساس وزن تر). برای وضوح بیشتر، دما نگاشت‌ها به طور عمودی جابه‌جا شده‌اند

تغییر انتالپی و دمای انتقال شیشه‌ای با تغییر میزان آب یا رطوبت نسبی تغییر می‌کند.

نقطهٔ میانی تغییر در گرمای ویژه ($T_g \Delta C_p$) و دمای حداکثر ذوب ($T_{m \text{ peak}}$) به ترتیب برای تعیین T_m و T_g در شکل ۲ اندازه‌گیری شده‌اند. اثر پلاستی‌سایزری آب بر ژلاتین منجر به افزایش حجم آزاد و تحرک زنجیرهٔ پلیمر شد و در نتیجه مقادیر T_m و T_g به طور چشمگیری کاهش یافت. نتایج نشان داده شده در شکل ۲ بسیار مشابه مقادیر T_m و T_g اندازه‌گیری‌شده با روش DSC (با سرعت حرارت‌دهی ۱۰ درجهٔ سانتی‌گراد بر دقیقه) بود که مارشال و پتری به دست آورده بودند (Marshall & Petrie, 1980) ولی کمتر از مقادیری بود که موسیا و همکاران بر اساس

در رطوبت‌های بالاتر، اختلاف بین دماهای انتقال شیشه‌ای در دور اول و دوم حرارت‌دهی بیشتر بود که می‌تواند به دلایل زیر باشد:

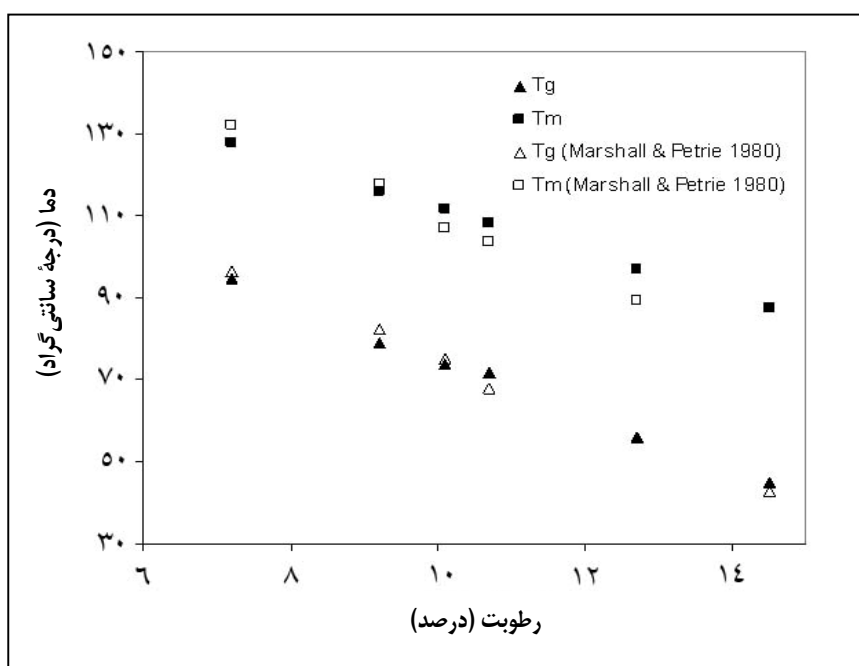
- اثر آب به عنوان پلاستی‌سایزر در ژلاتین با ساختمان کاملاً آمورف بیشتر است.
- توزیع آب بین بخش‌های بلوری و آمورف در مولکولی با ساختمان نیمه‌بلوری متفاوت است (Farhat *et al.*, 2001; Mousia *et al.*, 2000).
- وجود اندوترم ناشی از تغییر انتالپی در دماهای متفاوت باعث می‌شود که T_g ، و به ویژه نقطهٔ ابتدایی و میانی را نتوان با اطمینان اندازه‌گیری کرد. T_g بسیار وابسته به آب است و از این رو موقعیت نسبی اندوترم ناشی از

تغییر ساختاری ژلاتین و میزان بخش منظم آن بود (Mousia et al., 2000).

طبیعت فرایند استراحت مولکولی و مقیاس زمانی مورد استفاده هر تکنیک متفاوت است (اندازه‌گیری با DMTA در ۱ تا ۵ هرتز انجام شده است).

روش DMTA و اندازه‌گیری دمای حداکثر $\tan\delta$ به دست آورده بودند. این اختلاف دلایل متفاوتی دارد از جمله:

- منبع ژلاتین و روش تهیه نمونه متفاوت است. به عنوان مثال موسیایا و همکاران ژلاتین را در رطوبت بالا اکستروود کردند که نتیجه آن



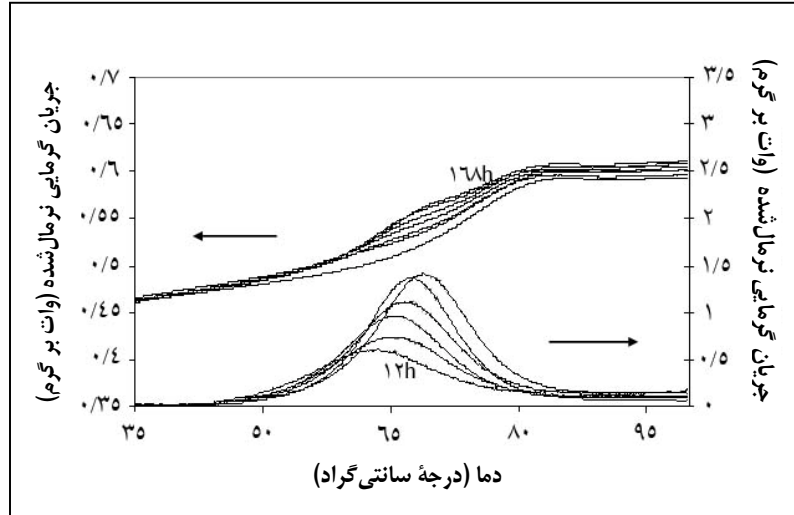
شکل ۲- دماهای انتقال شیشه‌ای و ذوب ژلاتین در رطوبت‌های مختلف

۱۶۸ ساعت نگهداری شد. پس از هر زمان نگهداری، نمونه‌ها (همان‌طور که قبلاً شرح داده شد) در DSC آنالیز شدند. با افزایش زمان نگهداری، اندوترم تغییر انتالپی نمایان شده در محدوده دمایی ۷۰-۶۲ درجه سانتی‌گراد، بزرگ‌تر و واضح‌تر شد (شکل‌های ۳ و ۴).

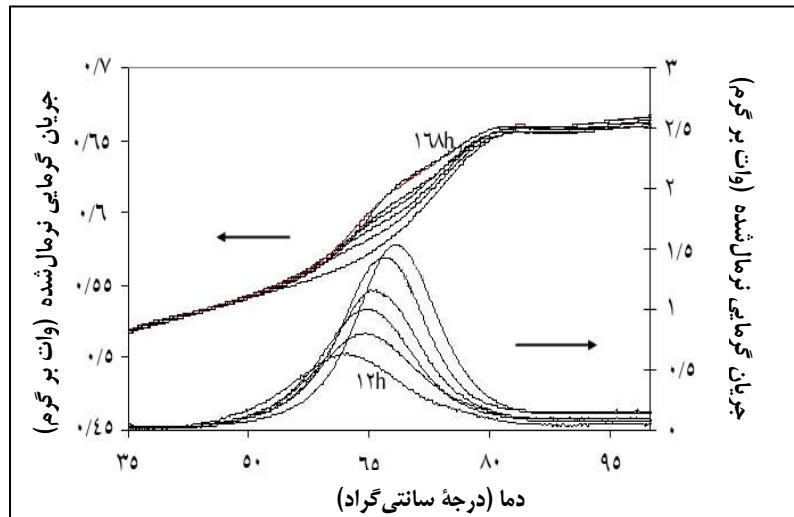
زمانمندی فیزیکی ژلاتین در حالت شیشه‌ای

ژلاتین نیمه‌بلوری (PCGP) و آمورف (AGP) حاوی ۱۱ درصد رطوبت (بر اساس وزن تر) در ظروف کوچک دربندی‌شده در DSC در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد (حدود ۵۰ درجه سانتی‌گراد پایین‌تر از نقطه میانی T_g) از ۰ تا

تغییرات انتالپی ژلاتین در زمان نگهداری در ...



شکل ۳- دمانگاشت‌های DSC به دست آمده از حرارت دادن ژلاتین نیمه‌بلوری پس از نگهداری در زمان‌های مختلف. دمانگاشت‌های اولیه در محور Y سمت چپ و دمانگاشت‌های کسرشده در محور Y سمت راست رسم شده‌اند.

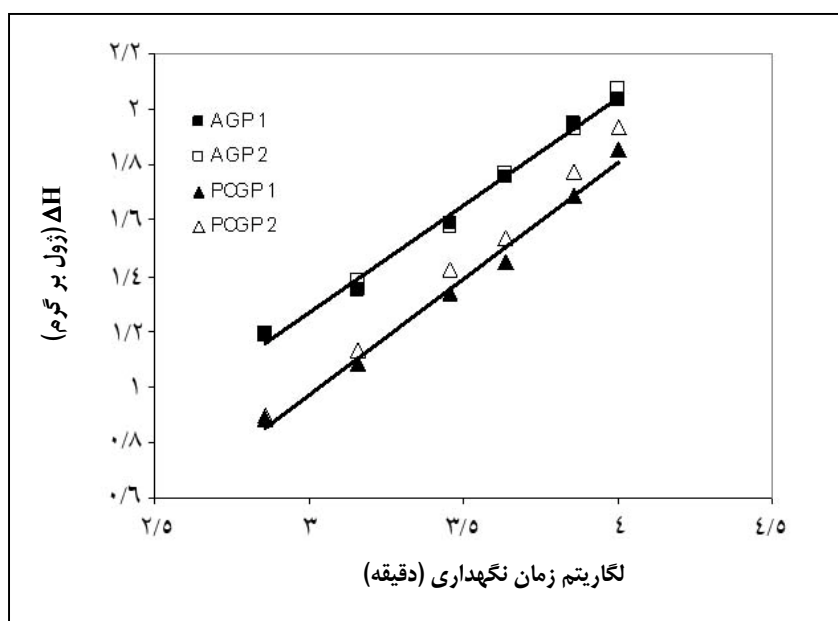


شکل ۴- دمانگاشت‌های DSC به دست آمده از حرارت دادن ژلاتین آمورف پس از نگهداری در زمان‌های مختلف. دمانگاشت‌های اولیه در محور Y سمت چپ و دمانگاشت‌های کسرشده در محور Y سمت راست رسم شده‌اند.

بدیعی

نگهداری نشان داد (شکل ۵). مقدار تغییر انتالپی در نمونه AGP (حدود ۰/۳ ژول بر گرم) بیش از مقدار آن در نمونه PCGP بود. ولی تفاوتی در سرعت زمانمندی فیزیکی (محاسبه شده از شیب منحنی ΔH در مقابل لگاریتم زمان نگهداری) در دو نمونه مشاهده نشد (شکل ۵). این موضوع نشان می‌دهد که مقدار زمانمندی فیزیکی نمونه PCGP کمتر ولی سرعت تغییرات در دو نمونه یکسان است.

با کسر دمانگاشت هر یک از زمان‌های نگهداری از دمانگاشت نمونه تازه، یک دمانگاشت جدید برای هر یک از زمان‌های نگهداری به دست می‌آید که با محاسبه سطح زیر این دمانگاشت‌های جدید، مقادیر تغییر انتالپی (ΔH) به دست می‌آید. در هر دو نمونه PCGP و AGP، همان‌طور که انتظار می‌رفت، ΔH با افزایش زمان نگهداری به سرعت افزایش یافت (شکل‌های ۳ و ۴). در هر دو نمونه، ΔH یک رابطه خطی با لگاریتم زمان



شکل ۵- تغییر انتالپی نمونه‌های ژلاتین AGP و PCGP

دو تکرار با نشانه‌های پر و توخالی (شماره‌های ۱ و ۲) به دست آمده است.

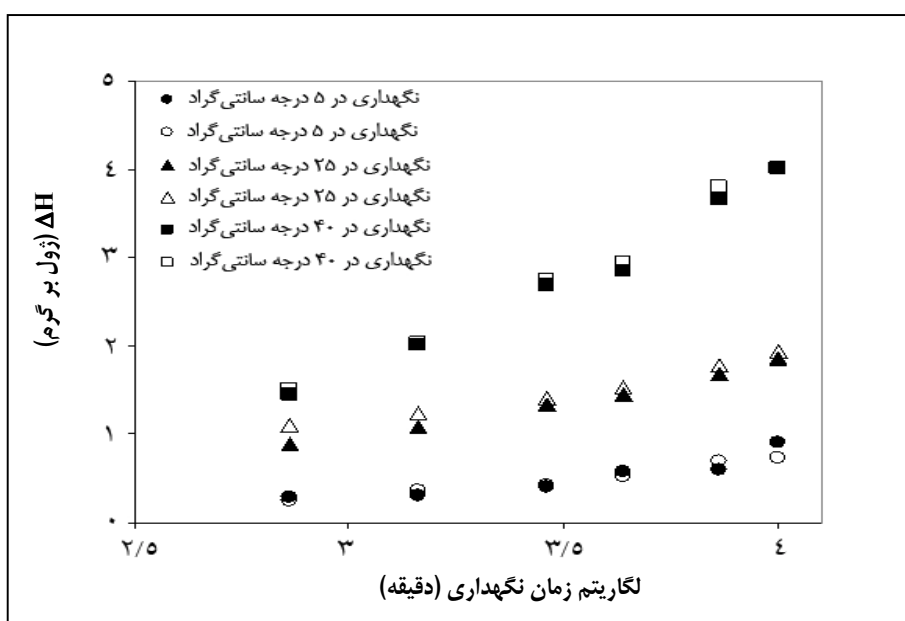
دمای نگهداری بررسی شد. همچنین برای مطالعه نقش میزان آب، نمونه‌های ژلاتین با رطوبت ۷، ۱۱، و ۱۴ درصد در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. با افزایش دمای نگهداری و یا افزایش میزان آب، تحرک

اثر دمای نگهداری و میزان آب بر زمانمندی فیزیکی اثر دما و رطوبت نمونه بر زمانمندی فیزیکی ژلاتین بررسی شد. با نگهداری نمونه‌های AGP و PCGP حاوی ۱۱ درصد رطوبت در دماهای ۵، ۲۵، و ۴۰ درجه سانتی‌گراد، اثر

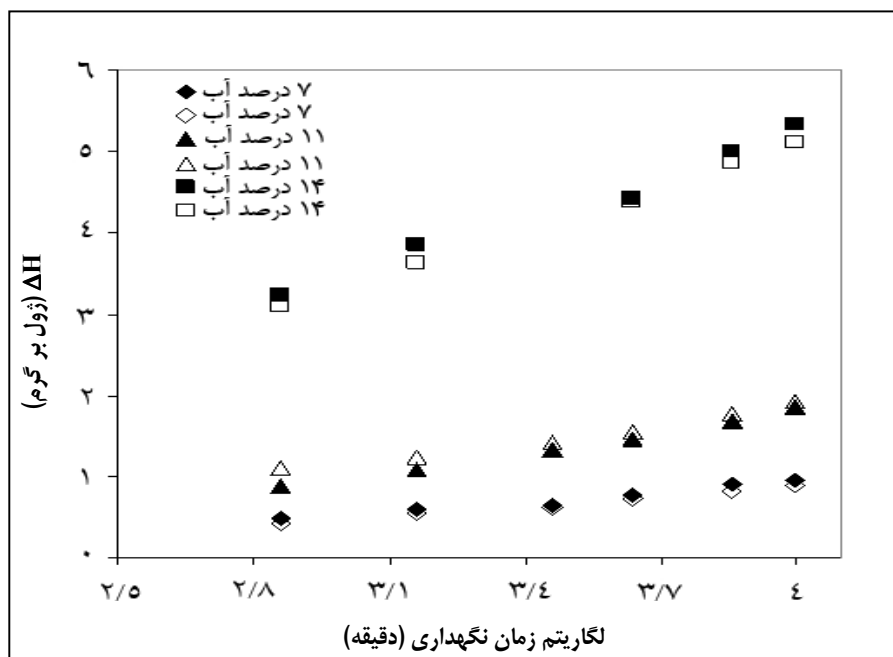
تغییرات انتالپی زلاتین در زمان نگهداری در ...

(Williams *et al.*, 1955). در این تحقیق مقادیر $(T_a - T_g)$ منفی بود، به این معنی که تمامی سیستم‌ها در حالت شیشه‌ای یعنی $T_a < T_g$ نگهداری شدند. تغییرات دمای نگهداری با T_a و اثر آب با تغییرات در T_g بررسی شدند. صرف نظر از این که کدام یک از این عوامل (T_a یا T_g) تغییر کنند، با پارامتر $(T_a - T_g)$ به خوبی می‌توان نمودار تغییر انتالپی (ΔH) در مقابل زمان نگهداری را توصیف کرد. این مورد در هر دو نمونه PCGP و AGP مشاهده شد (شکل‌های ۸ و ۹).

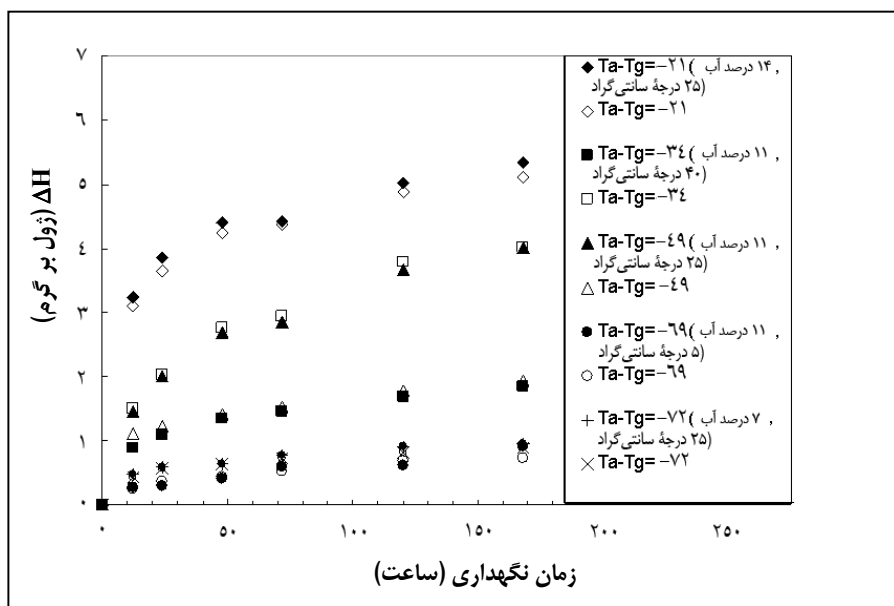
مولکولی زنجیر پلیمر افزایش یافت و در نتیجه مقدار و میزان تغییر انتالپی در مدت نگهداری بیشتر شد. اثر دمای نگهداری و میزان آب سیستم به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ برای نمونه PCGP نشان داده شده است. نتایج مشابهی نیز برای نمونه AGP به دست آمد. موضوع تحرک مولکولی را می‌توان با استفاده از پارامتر دمای جابه‌جایی $(T_a - T_g)$ بررسی نمود که در اینجا T_a دمای نگهداری است. در حالت لاستیکی، انتظار می‌رود که تحرک مولکولی و ویسکوزیته از مدل Williams-Landel-Ferry پیروی نمایند



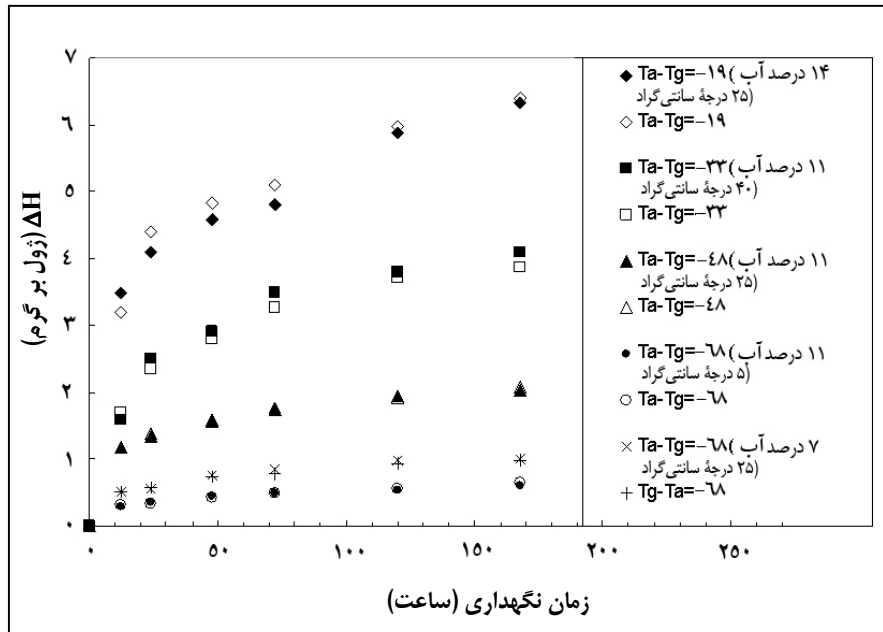
شکل ۶- اثر دمای نگهداری بر سینتیک تغییر انتالپی در نمونه PCGP زلاتین با ۱۱ درصد رطوبت (بر اساس وزن تر). اندازه‌گیری‌ها در ۲ تکرار با نشانه‌های پر و توخالی نشان داده شده‌اند.



شکل ۷- اثر میزان آب بر سینتیک تغییر انتالپی در نمونه PCGP ژلاتین در دمای نگهداری ۲۵ درجه سانتی گراد. اندازه گیری‌ها در ۲ تکرار با نشانه‌های پر و توخالی نشان داده شده‌اند.



شکل ۸- تغییر انتالپی نمونه PCGP در مقادیر مختلف $(T_a - T_g)$. اندازه گیری‌ها در ۲ تکرار با نشانه‌های پر و توخالی نشان داده شده‌اند.

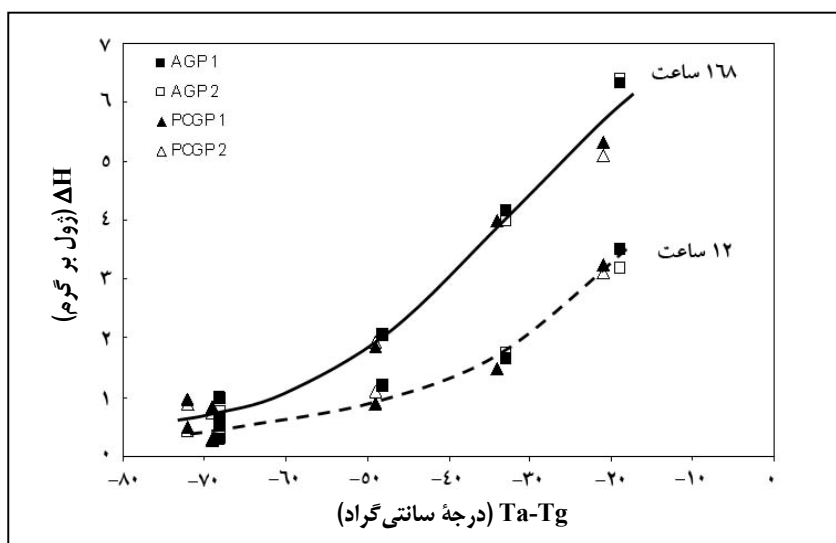


شکل ۹- تغییر انتالپی نمونه AGP در مقادیر مختلف (T_a-T_g) . اندازه‌گیری‌ها در ۲ تکرار با نشانه‌های پر و توخالی نشان داده شده‌اند.

حرارت‌دهی در DSC تعیین شد. در یک زمان نگهداری معین، با رسم ΔH در برابر پارامتر (T_a-T_g) ، یک منحنی اصلی^۱ به دست آمد که داده‌های نمونه‌های PCGP و AGP با یکدیگر همپوشانی داشتند. این موضوع قویاً نشان می‌دهد که تفاوت این دو نمونه (شکل ۵) از نظر تغییر انتالپی می‌تواند به دلیل تفاوت در T_g این دو نمونه و از این رو تفاوت در تحرک مولکولی در دما و رطوبتی معین باشد (Chung & Lim, 2003; Thiews & Steeneken, 1997).

زمانمندی فیزیکی نمونه‌های AGP و PCGP

تفاوت مشاهده‌شده در دو نمونه AGP و PCGP از نظر زمانمندی فیزیکی (شکل ۵)، به کمک پارامتر (T_a-T_g) بررسی شد. به این ترتیب نمودار مقدار تغییر انتالپی در مقابل (T_a-T_g) رسم شد. به منظور وضوح بیشتر، فقط دو زمان نگهداری ۱۲ و ۱۶۸ ساعت نشان داده شده است (شکل ۱۰). در اینجا نیز T_g نقطه میانی انتقال شیشه‌ای است که در نمونه PCGP، در دور اول حرارت‌دهی و در نمونه AGP در دور دوم



شکل ۱۰- مقدار تغییر انتالپی برای نمونه‌های AGP و PCGP در رطوبت‌ها و دماهای مختلف نگهداری پس از ۱۲ و ۱۶۸ ساعت نگهداری. اندازه‌گیری‌ها در ۲ تکرار با نشانه‌های پر و توخالی نشان داده شده‌اند.

دمای نگهداری و میزان رطوبت نمونه با پارامتر $(T_g - T_a)$ توصیف شد. این نتایج برای بررسی پایداری ژلاتین به عنوان یک افزودنی در بسیاری از کاربردهای صنعتی آن (به عنوان مثال در تهیه کپسول‌ها) اهمیت بسزایی دارد زیرا پدیده زمانمندی فیزیکی باعث تغییر خواص مکانیکی و ترکیبی با آب (که از نظر تجاری مهم هستند) نیز می‌شود.

نتیجه‌گیری

این مطالعه با استفاده از تکنیک DSC نشان داد که پدیده زمانمندی فیزیکی در ژلاتین نگهداری شده در حالت شیشه‌ای روی می‌دهد که از این نظر مشابه با پلیمرهای سنتزی و کربوهیدرات‌هاست. این پدیده در ژلاتین با دو ساختمان نیمه‌بلوری و کاملاً آمورف مشاهده شد و وابستگی آن به ساختمان ژلاتین،

مراجع

- Chung, H. J. and Lim, S. T. 2003. Physical ageing of glassy normal and waxy rice starches: effect of ageing temperature on glass transition and enthalpy relaxation. *Carbohydrate Polymers*. 53, 205-211.
- Farhat, I. A., Mousia, Z. and Mitchell, J. R. 2001. Water redistribution during the recrystallisation of amylopectin in extruded amylopectin-gelatin blends. *Polymer*. 42, 4763-4766.
- Ferrari, C. and Johari, G. P. 1997. Thermodynamic behaviour of gliadins mixture and the glass-forming transition of its dried state. *Int. J. biological Macromolecules*. 21, 231-241.
- Kalichevsky, M. T., Blanshard, J. M. V. and Tokarczuk, P. F. 1993. Effect of water content and sugars on the glass transition of casein and sodium caseinate. *Int. J. Food Sci. Tech*. 28, 139-151.

- Lawrence, W. E., Seferis, J. C. and Gillespie, J. W. 1992. Material response of a semicrystalline thermoplastic polymer and composite in relation to process cooling history. *Polymer Composites*. 13, 86-96.
- Lawton, J. W. and Wu, Y. V. 1993. Thermal behavior of annealed acetic acid-soluble wheat gluten. *Cereal Chem.* 70, 471-475.
- Lourdin, D., Colonna, P., Brownsey, G. J., Noel, T. R. and Ring, S. G. 2002. Structural relaxation and physical ageing of starchy materials. *Carbohydrate Res.* 337, 827-833.
- Marshall, A. S. and Petrie, S. E. B. 1980. Thermal transition in gelatin and aqueous gelatin solutions. *J. Photographic Sci.* 28, 128-134.
- Mousia, Z., Farhat, I. A., Blachot, J. F. and Mitchell, J. R. 2000. Effect of water partitioning on the glass-transition behaviour of phase separated amylopectin-gelatin mixtures. *Polymer*. 41, 1841-1848.
- Moynihan, C. T., Macedo, P. B., Montrose, C. J., Gupta, P. K., DeBolt, M. A., Dill, J. F., Dom, B. E., Drake, P. W., Eastal, A. J., Elterman, P. B., Moeller, R. P., Sasabe, H. and Wilder, J. A. 1976. Structural relaxation in vitreous materials. *Annals N. Y. Academy Sci.* 279, 15-35.
- Noel, T. R., Parker, R., Ring, S. M. and Ring, S. G. 1999. A calorimetric study of structural relaxation in a maltose glass. *Carbohydrate Res.* 319, 166-171.
- Nyquist, H. 1983. Saturated solutions for maintaining specified relative humidities. *Int. J. Pharm. Tech. Proc.* 4, 47-48.
- Pinhas, M. F., Blanshard, J. M. V., Derbyshire, W. and Mitchell, J. R. 1996. The effect of water on the physicochemical and mechanical properties gelatin. *J. Thermal Analysis.* 47, 1499-1511.
- Shogren, R. L. 1992. Effect of moisture content on the melting and subsequent physical aging of cornstarch. *Carbohydrate Polymers.* 19, 83-90.
- Slade, L. and Levine, H. *The Glassy State in Foods*. In: Blanshard, J. M. V. and Lillford, P. J. (Eds). 1993. Nottingham University Press. UK.
- Sobral, P. J. A. and Habitante, A. M. Q. B. 2001. Phase transitions of pigskin gelatin. *Food Hydrocolloids.* 15, 377-382.
- Sperling, L. H. 1986. *Introduction to Physical Polymer Science*. J. Wiley and Sons Inc. New York.
- Struik, L. C. E. 1980. Physical ageing of dry elastin. *Biopolymers.* 19, 1667-1673.
- Struik, L. C. E. 1978. *Physical Ageing in Amorphous Polymers and Other Materials*. Elsevier. UK.
- Thiews, J. T. and Steeneken, A. M. 1997. The glass transition and sub-Tg endotherm of amorphous and native potato starch at low moisture content. *Carbohydrate Polymers.* 32, 123-130.
- Ward, A. G. and Courts, A. 1977. *The Science and Technology of Gelatin*. Academic Press.
- Williams, L. M., Landel, R. F. and Ferry, J. D. 1955. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymer and other glass forming liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3701.
- Wungtanagorn, R. and Schmidt, S. J. 2001. Thermodynamic properties and kinetics of the physical ageing of amorphous glucose, fructose and their mixture. *J. Thermal Analysis Calorimetry.* 65, 9-35.



Enthalpy Relaxation of Gelatin in the Glassy State

F. Badii*

*Corresponding Author: Assistant Professor, Agricultural Engineering Research Institute, P. O. Box: 31585-845, Karaj, Iran.
E-mail: fjbadii@gmail.com

The glass transition temperature (T_g) and the melting temperature (T_m) of gelatin at water contents between 7 and 14% were measured using differential scanning calorimetry. The plasticisation of the polymer by water led to a decrease in T_g and T_m . The T_g of partially crystalline gelatin was higher than that of the amorphous one obtained by quenching from the melt. The enthalpy relaxation occurring during the ageing of gelatin in the glassy state was studied for different structures (partially crystalline or amorphous), water contents and ageing temperature (T_a). The extent and rate of this relaxation associated with physical ageing were found to increase when the shifted temperature parameter ($T_a - T_g$) increased. This parameter was able to account for the effects of structure, water content and ageing temperature.

Key words: Enthalpy Relaxation, Gelatin, Glass Transition Temperature, Melting Temperature, Physical Ageing