

بهبود ویژگی‌های فیزیکی فیلم‌های زیست تخریب پذیر نشاسته و فیلم‌های مرکب نشاسته و کربوکسی متیل سلولز

هادی الماسی¹، بابک قنبرزاده^{2*}، اکرم پزشکی نجف آبادی¹

1- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

2- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

(تاریخ دریافت: 88/1/10 تاریخ پذیرش: 88/2/12)

چکیده

نشاسته یکی از ارزان ترین بیوپلیمرهای کربوهیدراتی است که فیلم‌های با خواص و ظاهر مناسب تشکیل می‌دهد ولی مشکل اصلی آن آبدوستی نسبتاً بالا و خواص مکانیکی نسبتاً ضعیف فیلم‌های حاصل از آن در مقایسه با فیلم‌های سنتزی رایج می‌باشد. در این تحقیق فیلم‌هایی از نشاسته ذرت با مقادیر متفاوت اسید سیتریک (0-20% وزنی) و کربوکسی متیل سلولز (CMC) به روش کاستینگ در دمای 60°C تولید شد. تأثیر اسید سیتریک بر روی نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)، میزان جذب رطوبت و ویژگی‌های مکانیکی، مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش میزان اسید سیتریک از صفر به 10% WVP از 4/63 به $2/61 \times 10^{-7}$ g/m.h.Pa کاهش یافت. زمانی که میزان اسید سیتریک به 20% رسید، WVP حدود 15% افزایش یافت. میزان جذب رطوبت و ویژگی‌های مکانیکی نیز تغییرات مشابهی نشان دادند. در حضور 10% اسید سیتریک، افزودن CMC بازدارندگی فیلم در برابر رطوبت را افزایش داد. افزودن 20% CMC، استحکام کششی نهایی (UTS) را بیش از 59% افزایش داد. در عین حال کاهش معنی داری در کرنش تا نقطه شکست (SB) مشاهده نگردید.

کلید واژه گان: نشاسته ذرت، اسید سیتریک، کربوکسی متیل سلولز، نفوذپذیری به بخار آب، ویژگی‌های مکانیکی

1- مقدمه

است که علت آن علاوه بر زیست تخریب پذیری بالای این فیلم‌ها، بازدارندگی خوب آنها در مقابل گازها، چربی و ترکیبات عطر و طعمی می‌باشد که می‌تواند به حفظ کیفیت ماده غذایی کمک کند. برای تولید فیلم‌های خوراکی از پروتئین‌ها، پلی ساکاریدها، چربی‌ها و یا ترکیبی از این مواد استفاده می‌شود [2]. نشاسته از جمله پلی ساکاریدهایی است که به فراوانی و با هزینه کم قابل تولید است. نشاسته به علت داشتن ماهیت پلیمری قابلیت فیلم سازی خوبی دارد ولی به دلیل دارا بودن برخی معایب نمی‌تواند به تنهایی فیلم مطلوبی تولید کند.

در جهان حدود 125 میلیون تن پلاستیک تولید می‌شود که حدود 30 میلیون تن آن در بخش بسته بندی مصرف می‌شود. آلودگی ناشی از مواد بسته بندی تولید شده از مشتقات نفتی و مشکلات ناشی از روش‌های مختلف آلودگی زدایی (مانند دفن کردن، سوزاندن و بازیافت آنها) توجه پژوهشگران را در طی سال‌های اخیر به یافتن جایگزین‌های مناسب برای این نوع مواد بسته بندی معطوف کرده است [1].

از دهه 80 استفاده از فیلم‌های خوراکی در بسته بندی مواد غذایی و دارویی مورد توجه روز افزون قرار گرفته

* مسئول مکاتبات: Babakg1359@yahoo.com

خاصیت آبدوستی شدید نشاسته و مقاومت ضعیف فیلم در برابر رطوبت و همچنین خواص مکانیکی ضعیف آن در مقایسه با پلیمرهای سنتزی، مهمترین معایب فیلم نشاسته می باشند که باعث محدود شدن استفاده از این بیوپلیمر در زمینه های مختلف می شود [3].

راهکارهای مختلفی برای غلبه بر این محدودیت ها پیشنهاد گردیده اند. یکی از این روش ها، اصلاح شیمیایی پلیمر نشاسته است. اصلاح شیمیایی نشاسته نظیر ایجاد اتصالات عرضی، یکی از روش هایی است که برای بهبود خواص کاربردی فیلم نشاسته، بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است. از جمله ترکیباتی که به عنوان اتصال دهنده عرضی در نشاسته مورد استفاده قرار گرفته اند می توان به گلو تار آل دئید [4]، اسید بوریک [5] و اپی کلریدین [6] اشاره کرد. اما با این حال، استفاده از چنین اتصال دهنده های عرضی به دلیل سمی بودن یا پرهزینه بودن آنها با محدودیت مواجه است. بنابراین استفاده از ترکیباتی که سمی نبوده و در عین حال روش استفاده از آنها ساده باشد و همچنین قادر به بهبود خواص کاربردی فیلم نشاسته باشند، توجه محققین را به خود جلب کرده است.

در این میان اسید سیتریک گزینه ای مناسب برای این منظور به حساب می آید. اسید سیتریک، اسید آلی عمده در مرکبات و آناناس بوده و دارای یک گروه هیدروکسیل و سه گروه کربوکسیل می باشد. اسید سیتریک به دلایل مختلفی جهت استفاده به عنوان یک افزودنی در تولید فیلم نشاسته، مناسب به شمار می رود. به دلیل وجود ساختار چند کربوکسیلی در اسید سیتریک، احتمال استریفیکاسیون بین گروه های کربوکسیل اسید سیتریک و گروه های هیدروکسیل نشاسته بالا خواهد بود در نتیجه تعداد گروه های OH در دسترس نشاسته برای تشکیل پیوند با آب کاهش می یابد. بنابراین چنین استریفیکاسیونی در سطح گسترده، می تواند مقاومت فیلم نشاسته در برابر آب را افزایش دهد [7]. همچنین اسید سیتریک قادر است به عنوان یک اتصال دهنده عرضی عمل کند. در اثر حرارت دادن، گروه های کربوکسیل اسید سیتریک می توانند با گروه های هیدروکسیل در دو مولکول نشاسته مجاور، اتصالات عرضی برقرار کنند. بنابراین برقراری پیوندهای کووالانسی (علاوه بر پیوندهای هیدروژنی) در بین زنجیرهای ماکرومولکول نشاسته می تواند به بهبود خواص مکانیکی و همچنین کاهش حساسیت نسبت به آب فیلم نشاسته ای کمک

کند [8]. از طرف دیگر اسید سیتریک محصول متابولیک طبیعی (در طی چرخه کربس) و غیر سمی در بدن بوده و مصرف آن توسط FDA برای انسان کاملاً بی ضرر شناخته شده است [9]. ویژگی غیر سمی بودن می تواند باعث افزایش توجه به استفاده از این نوع فیلم ها در بسته بندی مواد غذایی و دارویی شود.

یک روش دیگر برای بهبود خواص فیلم نشاسته، اختلاط آن با سایر پلیمرهاست. با این وجود بسیاری از پلیمرهای سنتزی ماهیت آبگریز داشته و در نتیجه از نظر ترمودینامیکی غیر قابل اختلاط با نشاسته آبدوست می باشند. در نتیجه، فیلم های حاصل، به دلیل عدم اختلاط مناسب بین دو فاز، خواص مکانیکی ضعیفی خواهند داشت. به همان دلیل، در سال های اخیر استفاده از سایر بیوپلیمرها یا فیبرهای زیست تخریب پذیر در ترکیب با نشاسته، مورد توجه قرار گرفته است و به فیلم های حاصل، فیلم های بیوکامپوزیت اطلاق می شود. بیوکامپوزیت ها (فیلم های مرکب زیست تخریب پذیر) دسته ای از فیلم های بیوپلیمری هستند که شامل دو جزء عمده می باشند: - پلیمر زیست تخریب پذیر که به عنوان ماده تشکیل دهنده شبکه ایفای نقش می کند. - پرکننده های¹ شبکه پلیمر، که این ترکیبات نیز بایستی خاصیت زیست تخریب پذیری داشته باشند [10].

از ترکیبات پلیمری مختلفی می توان به عنوان فیلر زیست تخریب پذیر در تولید فیلم نشاسته استفاده کرد. مشتقات سلولزی از جمله موادی هستند که به طور گسترده به عنوان فیلر زیست تخریب پذیر مورد استفاده قرار می گیرند. یکی از مشتقات مهم سلولز، کربوکسی متیل سلولز² (CMC) است که محلول در آب بوده و به تنهایی قادر است فیلم های انعطاف پذیر و مستحکمی را تشکیل دهد. طبق یافته های Ma و همکاران [11] افزودن مقادیر کمی CMC (حداکثر 10%) به ترکیب فیلم نشاسته می تواند بهبود قابل توجهی در ویژگی های بازدارندگی و مکانیکی فیلم نشاسته ایجاد کند.

گزارش های بسیار محدودی در مورد تولید فیلم بیوکامپوزیت نشاسته-CMC وجود دارد. از طرف دیگر، هیچ مطالعه مشخصی در مورد تأثیر توأم CMC و اسید سیتریک بر روی خواص فیزیکی فیلم نشاسته گزارش نشده است. در این تحقیق تأثیر اسید سیتریک و تأثیر توأم اسید سیتریک و CMC بر روی ویژگی های بازدارندگی و مکانیکی فیلم نشاسته مورد

1. Filler
2. Carboxymethyl cellulose

0/75 و 1 گرم در 5 گرم نشاسته) در 40ml آب به صورت جداگانه حل شده و در 75°C به مدت 10 دقیقه حرارت داده شد. محلول‌های نشاسته و CMC با همدیگر مخلوط شده و در 75°C به مدت 10 دقیقه همراه با هم زدن نگهداری شد. سپس این محلول تا 40°C خنک شده و به مدت 60 دقیقه جهت خروج حباب‌های هوا هم زده شد. در ادامه، 75 ml از محلول روی سینی نچسب تفلونی پخش شده و در دمای 60°C به مدت 18 ساعت خشک شد.

2-3- اندازه گیری انتقال بخار آب

برای اندازه گیری آهنگ انتقال بخار آب، از روش E96 ASTM [12] استفاده شد. برای این کار ویال‌های مخصوصی با قطر 2 cm و ارتفاع 4/5 cm به کار رفتند. در درپوش این ویال‌ها منفذی به قطر 8 mm قرار دارد که قطعه‌ای از فیلم مورد آزمون در این قسمت قرار می‌گیرد. 3 گرم سولفات کلسیم که RH=0% ایجاد می‌نماید در داخل ویال‌ها قرار داده شد. ابتدا فیلم‌ها در رطوبت نسبی 55% که توسط نیتريت کلسیم ایجاد شده بود، به مدت 24 ساعت واجد شرایط شدند و سپس قطعه‌ای از فیلم بریده شده و در درپوش ویال قرار گرفته و بر روی ویال بسته شد. ویال‌ها همراه با محتویاتشان توزین شده و درون دسیکاتوری حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم قرار گرفتند. سولفات پتاسیم اشباع در دمای 25°C رطوبت نسبی 97% ایجاد می‌کند. دسیکاتور در درون انکوباتور 1°C ± 25 قرار گرفت و به مدت چهار روز هر چند ساعت یکبار وزن ویال‌ها اندازه گیری شد.

مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها، از روی افزایش وزن ویال‌ها تعیین شد. منحنی افزایش وزن ویال‌ها با گذشت زمان رسم شد و پس از محاسبه رگرسیون خطی، شیب خط حاصل محاسبه گردید. از تقسیم کردن شیب خط مربوط به هر ویال، به سطح کل فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت، آهنگ انتقال بخار آب³ (WVTR) به دست آمد. سپس با استفاده از رابطه زیر، نفوذپذیری نسبت به بخار آب⁴ (WVP) محاسبه شد:

$$[1] \text{WVP} = \frac{\text{WVTR}}{P(R_1 - R_2)} \cdot X$$

X: ضخامت فیلم (m)

3. Water vapor transmission rate

4. Water vapor permeability

مطالعه قرار گرفته است. پارامترهای مورد بررسی عبارتند از: نفوذپذیری نسبت به بخار آب، میزان جذب رطوبت، میزان حلالیت در آب و ویژگی‌های کششی. در مرحله اول، تأثیر اسید سیتریک بر روی این ویژگی‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. سپس در حضور مقادیر ثابتی از اسید سیتریک، تأثیر CMC بر روی خواص بازاریابی و مکانیکی مورد مطالعه قرار گرفته است.

2- مواد و روش‌ها

2-1- مواد

نشاسته ذرت (دارای 12% رطوبت) از شرکت گلوکوزان قزوین تهیه شد. CMC با وزن مولکولی متوسط 41000 از شرکت کاراگام پارسیان و گلیسرول، سولفات کلسیم، سولفات پتاسیم و نیتريت کلسیم از نماینده شرکت مرک خریداری گردید. همچنین اسید سیتریک خوراکی (تولید کشور چین) از یک فروشگاه محلی خریداری شد.

2-2- تهیه فیلم نشاسته

2-2-1- تهیه فیلم نشاسته - اسید سیتریک

ابتدا اسید سیتریک به اندازه 5، 10، 15 و 20% وزن نشاسته (0/25، 0/5، 0/75 و 1 گرم) در 100ml آب حل شد و سپس 5 گرم نشاسته در آن پخش گردید و 2ml گلیسرول (40% وزن نشاسته) به عنوان پلاستی سایزر به آن اضافه شد. محلول فوق در 90°C به مدت 30 دقیقه در حمام آبی همراه با هم زدن حرارت دهی شد و در ادامه تا دمای اتاق خنک گردید. سپس این محلول جهت خروج حباب‌های هوا به آرامی هم زده شد. در ادامه، حدود 50ml از محلول، داخل سینی نچسب تفلونی ریخته شد تا پس از خشک شدن، فیلمی با ضخامت حدود 0/08±0/01 mm، اندازه گیری شده توسط میکرومتر Alton با دقت 0/01 mm (ساخت کشور چین) تولید شود. در ادامه این سینی‌ها در آون در دمای 60°C به مدت 18 ساعت خشک شد.

2-2-2- تهیه فیلم مرکب نشاسته - CMC

ابتدا مقدار ثابت اسید سیتریک (10% وزن نشاسته)، 5 گرم نشاسته و 2 ml گلیسرول در 100ml آب حل شد و همراه با هم زدن به مدت 30 دقیقه در دمای 90°C حرارت داده شد. درصدهای مختلف 5، 10، 15 و 20% CMC (0/25، 0/5،

احتمال 5% ($p < 0/05$) و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین ها انجام گرفت.

3- نتایج و بحث

3-1- تأثیر اسید سیتریک

3-1-1- نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

مواد بسته بندی بایستی تا حد امکان، حداقل نفوذپذیری نسبت به بخار آب را داشته باشند تا از تبادل رطوبت بین محیط و ماده غذایی ممانعت شود. همان طور که در شکل 1 مشاهده می‌شود، WVP فیلم خالص نشاسته (نمونه شاهد) $4/63 \times 10^{-7} \text{ g/m.h.Pa}$ می‌باشد. با افزایش غلظت اسید سیتریک، WVP فیلم نشاسته به شکل معنی داری کاهش یافت. در غلظت 10% وزنی اسید سیتریک، فیلم‌ها کمترین WVP را نشان دادند ($2/61 \times 10^{-7} \text{ g/m.h.Pa}$). احتمالاً با افزودن اسید سیتریک، گروه‌های آبگریز استری جایگزین گروه‌های آبدوست هیدروکسیل در مولکول‌های نشاسته می‌شوند. از طرف دیگر افزودن اسید سیتریک احتمالاً باعث ایجاد مسیر پیچ و خمی در بین زنجیرهای نشاسته می‌شود که نفوذ مولکول‌های بخار آب را مشکل می‌سازد [15]. زمانی که میزان اسید سیتریک به 20% وزنی رسید، WVP به $3/07 \times 10^{-7} \text{ g/m.h.Pa}$ افزایش یافت. این افزایش WVP را می‌توان به اثر پلاستی سایزری اسید سیتریک نسبت داد. اسید سیتریک مازاد که نتوانسته در بین مولکول‌های نشاسته اتصالات عرضی ایجاد کند، به‌عنوان پلاستی سایزر ایفای نقش می‌کند. در واقع با افزایش اسید سیتریک، فضای آزاد بین زنجیرها به علت قرارگیری مولکول‌های آزاد اسید سیتریک افزایش یافته و در نتیجه نفوذ مولکول‌های بخار آب به راحتی صورت می‌گیرد. این یافته‌ها با نتایج Ma و همکاران [15] مطابقت دارد. این محققین اثر نشاسته اصلاح شده با اسید سیتریک را بر روی WVP فیلم نشاسته طبیعی بررسی کرده و گزارش نمودند که با افزایش میزان نشاسته اصلاح شده با اسید سیتریک، WVP کاهش می‌یابد اما وقتی که غلظت آن از 8% وزنی بالاتر می‌رود، دیگر کاهش در WVP مشاهده نمی‌شود.

3-1-2- میزان جذب رطوبت

به دلیل ویژگی آبدوستی نشاسته، فیلم خالص نشاسته قابلیت جذب آب بالایی از خود نشان می‌دهد (31/67%). اما همان

P: فشار بخار آب خالص در 25°C (Pa)

R_1 : رطوبت نسبی در دسیکاتور (97%)

R_2 : رطوبت نسبی در داخل ویال (0%)

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

4-2- اندازه گیری میزان جذب رطوبت

برای اندازه گیری میزان جذب رطوبت فیلم‌ها از روش Angles و Dufresne [13] استفاده شد. نمونه‌هایی از فیلم‌ها با ابعاد $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ تهیه شد و در دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم ($RH=0\%$) به مدت 24h قرار گرفت. پس از توزین اولیه، نمونه‌ها به دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیتريت کلسیم در $RH=55\%$ منتقل شده و در دمای 25°C 20 قرار گرفت. سپس وزن نمونه‌ها در زمان‌های مختلف تا رسیدن به وزن ثابت اندازه گیری شده و میزان جذب رطوبت از رابطه زیر محاسبه گردید:

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

W_t : وزن نمونه پس از زمان t در $RH=55\%$

W_o : وزن اولیه نمونه

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

5-2- اندازه گیری خواص مکانیکی

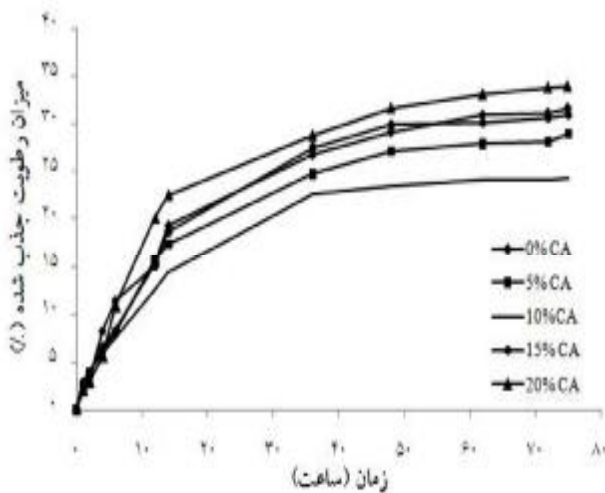
استحکام کششی نهایی⁵ (UTS) و کرنش تا نقطه شکست⁶ (SB) فیلم‌ها با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی مدل Zwick/Roell FR010 (ساخت کشور آلمان) و طبق استاندارد ASTM D882-91 [14] اندازه گیری شد. ابتدا نمونه‌ها به مدت 24 ساعت در رطوبت نسبی 55% واجد شرایط شدند و سپس سه نمونه از هر کدام از فیلم‌ها به شکل دمبلی با ابعاد $8 \times 0/5 \text{ cm}$ بریده شد و در بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب 50mm و 5 mm/min تعیین و داده‌ها توسط یک کامپیوتر ثبت گردید.

6-2- تحلیل آماری

تمام آزمون‌ها 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

5. Ultimate tensile strength

6. Strain to breake

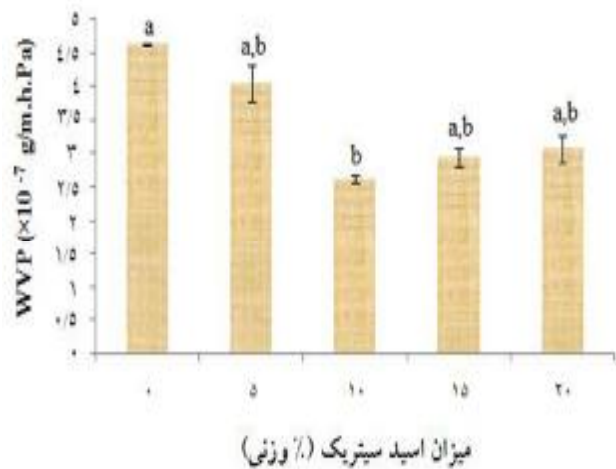


شکل 2 تأثیر میزان اسید سیتریک (CA) بر روی میزان جذب رطوبت فیلم نشاسته.

3-1-3- ویژگی های مکانیکی

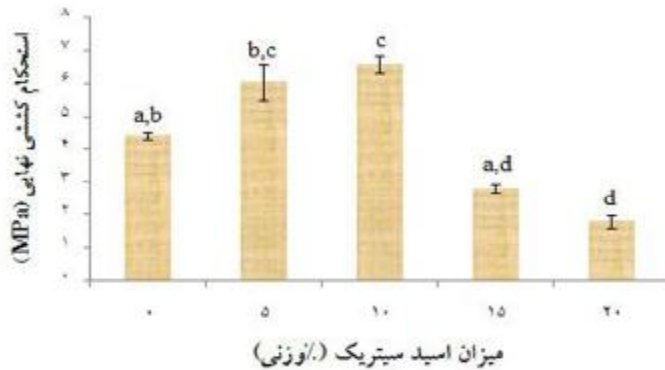
خواص مکانیکی حاصل از آزمون کشش در شکل های 3، 4 و 5 نشان داده شده است. ویژگی های مکانیکی یک پلیمر یا بیوپلیمر، هم توسط اتصال دهنده های عرضی و هم توسط پلاستی سایزرها تحت تأثیر قرار می گیرد. معمولاً اتصال دهنده های عرضی و پلاستی سایزرها اثر متضاد بر روی خواص مکانیکی فیلم ها دارند. به طور کلی با افزایش میزان اتصال دهنده های عرضی استحکام کششی افزایش و کرنش تا نقطه شکست کاهش می یابد درحالی که پلاستی سایزرها اثری کاملاً برعکس دارند [16]. اسید سیتریک در فیلم نشاسته هم نقش اتصال دهنده عرضی و هم اثر پلاستی سایزری دارد و نوع نقش اسید سیتریک، به میزان استفاده از آن بستگی دارد. همان طور که در شکل 3 مشاهده می شود، با افزودن اسید سیتریک تا 10% وزنی، استحکام کششی فیلم نشاسته افزایش می یابد. درحالی که با افزایش غلظت آن به 15 و 20% وزنی، میزان کرنش تا نقطه شکست افزایش می یابد.

طور که در شکل 2 مشاهده می شود، افزودن اسید سیتریک قادر است جذب رطوبت فیلم نشاسته را کاهش دهد. ویژگی چند کربوکسیلی اسید سیتریک باعث می شود که آن بتواند به عنوان اتصال دهنده عرضی در بین مولکول های نشاسته ایفای نقش کند. علاوه بر پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی در بین زنجیرهای نشاسته، برقراری اتصالات عرضی قوی از نوع کووالانسی باعث افزایش پیوستگی ماتریکس بیوپلیمر می شود. در نتیجه انسجام و یکپارچگی فیلم افزایش یافته و حساسیت آن به نفوذ رطوبت کاهش می یابد [8]. با افزودن 5% اسید سیتریک، 8/5% کاهش در جذب رطوبت فیلم مشاهده گردید. درحالی که 10% اسید سیتریک قادر بود میزان جذب رطوبت را تا 23% کاهش دهد. اما افزودن درصدهای بالاتر اسید سیتریک، اثر معکوس بر روی ویژگی جذب رطوبت فیلم داشت. در غلظت 10% اسید سیتریک، میزان جذب رطوبت 24/34% بود، درحالی که در غلظت 20%، میزان جذب رطوبت افزایش یافته و به 33/97% رسید. این پدیده را همان طور که در مورد WVP توضیح داده شد، می توان به اثر پلاستی سایزری اسید سیتریک نسبت داد.

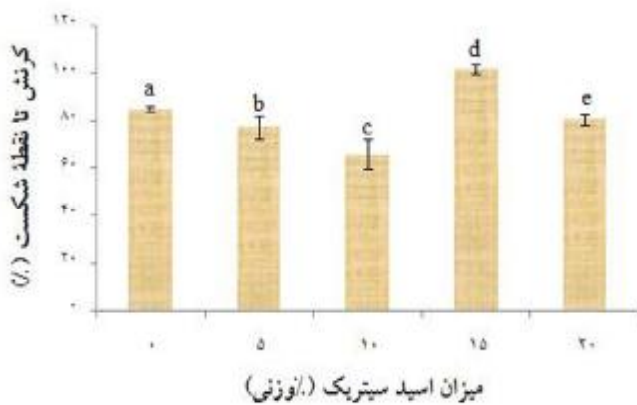


شکل 1 تأثیر میزان اسید سیتریک بر روی نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) فیلم نشاسته. (حروف غیر مشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح 5% است).

مطابق نتایج به دست آمده، غلظت 10%، بهترین غلظت اسید سیتریک جهت انجام نقش اتصال دهنده عرضی در فیلم نشاسته تشخیص داده شد. در مرحله دوم میزان اسید سیتریک در 10% ثابت باقی ماند و تأثیر CMC بر روی ویژگی های بازدارندگی و مکانیکی فیلم نشاسته مورد مطالعه قرار گرفت.



شکل 4 تأثیر میزان اسید سیتریک بر روی استحکام کششی نهایی (UTS) فیلم نشاسته. (حروف غیر مشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح 5% است).

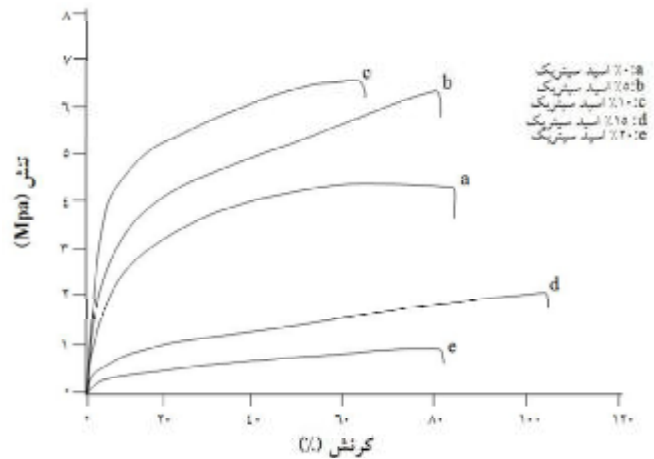


شکل 5 تأثیر میزان اسید سیتریک بر روی کرنش تا نقطه شکست (SB) فیلم نشاسته. (حروف غیر مشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح 5% است).

2-3- تأثیر CMC

3-2-1- نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

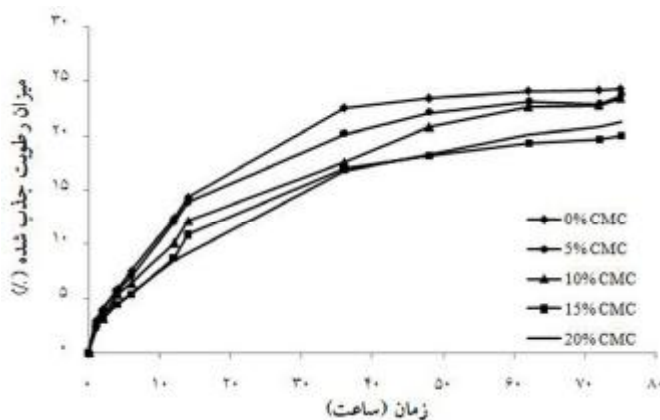
همان طور که در شکل 6 مشاهده می شود، با افزایش میزان CMC، WVP فیلم ها کاهش می یابد. WVP فیلم شاهد $2/61 \times 10^{-7}$ g/m.h.Pa بود و در فیلم های حاوی 5 و 10% CMC به ترتیب به $2/57$ و $2/44 \times 10^{-7}$ g/m.h.Pa کاهش یافت. کمترین WVP در سطح 15% CMC به دست آمد



شکل 3 تأثیر میزان اسید سیتریک بر روی منحنی تنش به کرنش فیلم نشاسته.

تأثیر میزان اسید سیتریک بر روی UTS و SB فیلم نشاسته در شکل 4 و 5 نشان داده شده است. با افزایش میزان اسید سیتریک، UTS فیلم افزایش و SB آن کاهش می یابد. در سطح 10% اسید سیتریک، بیشترین UTS و کمترین SB مشاهده گردید (به ترتیب 6/57 MPa و 66/18%). از این نتایج می توان دریافت که اسید سیتریک در غلظت های کمتر از 10% نقش اتصال دهنده عرضی دارد. اما زمانی که اسید سیتریک به بیش از این میزان افزایش می یابد، اسید سیتریک مازاد، نقش پلاستی سایزری از خود نشان می دهد. نتیجه این پدیده، کاهش UTS و افزایش SB است. زمانی که میزان اسید سیتریک از 10 به 20% افزایش می یابد، UTS از 6/57 به 1/80 MPa کاهش یافته و SB از 66/18 به 80/67% افزایش می یابد. Ning و همکاران [17] نتیجه مشابهی را در مورد تأثیر اسید سیتریک بر روی خواص مکانیکی مخلوط پلیمر نشاسته ترموپلاستیک- پلی اتیلن با چگالی کم گزارش کردند. اما با این حال برخی از محققین نتایجی متفاوت از این نتایج گزارش کرده اند. به عنوان مثال Shi و همکاران [18] گزارش کردند که با افزایش میزان اسید سیتریک (از 5 تا 30%) در فیلم پلی وینیل الکل - نشاسته، UTS کاهش نمی یابد درحالی که درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست افزایش معنی داری از خود نشان می دهد. از طرف دیگر Ma و همکاران [15] تنها اثر اتصال دهنده عرضی نشاسته اصلاح شده با اسید سیتریک را بر روی خواص مکانیکی فیلم نشاسته طبیعی گزارش کردند (که افزایش UTS و کاهش SB را نشان می داد).

مولکول‌های آب را به درون فیلم کاهش دهد. با افزایش میزان CMC از 15 به 20%، میزان جذب رطوبت از 20 به 21/33% افزایش می‌یابد. این نتیجه نشان می‌دهد که افزودن CMC تا یک حد معین قادر است ویژگی بازدارندگی در برابر رطوبت را بهبود بخشد و در غلظت‌های بالاتر از آن، اثر معکوس خواهد داشت. زیرا CMC خود ماده‌ای آبدوست به حساب می‌آید، هرچند که آبدوستی آن کمتر از نشاسته است. سایر محققین نتایج مشابهی را در مورد تأثیر فیبرهای سلولزی [20]، همی سلولز [21] و الیاف کنف هندی [22] بر روی کاهش میزان جذب رطوبت فیلم نشاسته گزارش کرده‌اند.

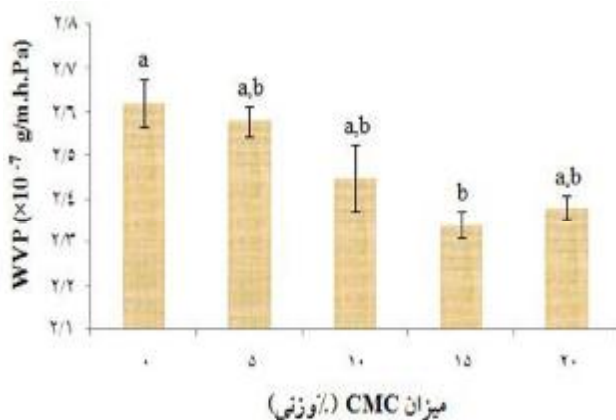


شکل 7 تأثیر میزان CMC بر روی میزان جذب رطوبت فیلم نشاسته.

3-2-3- ویژگی‌های مکانیکی

شکل 8، 9 و 10 تأثیر میزان CMC را بر روی خواص مکانیکی فیلم نشاسته نشان می‌دهند. از روی منحنی‌های نشان داده شده در شکل 8 می‌توان دریافت که با افزایش میزان CMC استحکام کششی فیلم نشاسته افزایش می‌یابد. تأثیر CMC بر روی UTS و SB فیلم‌های نشاسته‌ای، به ترتیب در شکل‌های 9 و 10 نشان داده شده است. با افزودن 15 و 20% CMC، UTS به ترتیب دو و سه برابر افزایش از خود نشان می‌دهد. با افزایش میزان CMC از صفر به 20%، UTS به طور معنی داری از 6/57 به 16/11 MPa افزایش می‌یابد. دلیل این پدیده ایجاد برهمکنش‌های بین مولکولی قوی در بین ماکرومولکول‌های نشاسته و CMC به دلیل شباهت ساختاری این دو ماده (پلی ساکارید بودن هر دو) می‌باشد که می‌تواند با تقویت شبکه بیوپلیمر به بهبود خواص کششی فیلم کمک کند. نتیجه قابل توجه در این مرحله این بود که مشاهده گردید با افزایش میزان CMC، UTS به طور معنی داری افزایش

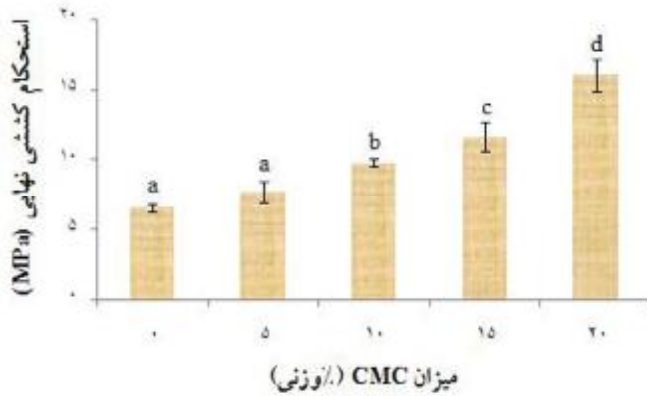
درحالی‌که با افزایش میزان CMC ($2/34 \times 10^{-7}$ g/m.h.Pa) به 20% WVP به $2/38 \times 10^{-7}$ g/m.h.Pa افزایش می‌یابد. این نتایج مشابه اغلب نتایجی است که در مورد تأثیر فیبرهای سلولزی بر روی WVP فیلم‌های بیوکامپوزیت گزارش شده است. مقاومت CMC در برابر رطوبت بیشتر از نشاسته است [11]. از طرف دیگر افزودن CMC مسیر پریپیچ و خمی را برای نفوذ مولکول‌های آب ایجاد کرده و باعث کاهش نفوذپذیری فیلم می‌شود [19]. در سطوح پایین‌تر، CMC به خوبی می‌تواند در ماتریکس نشاسته پخش شده و نقش بازدارنده خود را به خوبی انجام دهد. اما در غلظت‌های بالاتر CMC، احتمالاً به دلیل تجمع بین ماکرومولکول‌های CMC، پخش آنها در ماتریکس نشاسته به خوبی انجام نگرفته و با کاهش یکنواختی فیلم، باعث تضعیف خواص آن می‌شود [11].



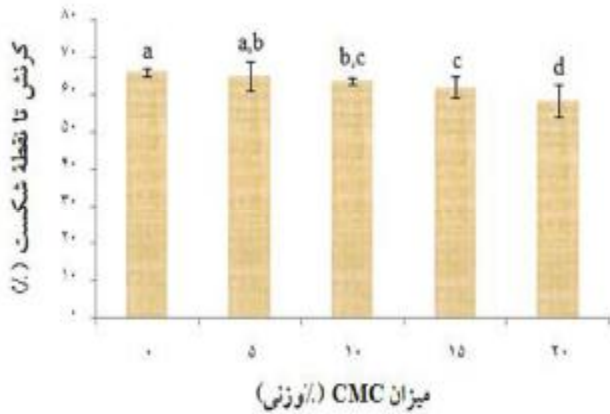
شکل 6 تأثیر میزان CMC بر روی نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) فیلم نشاسته. (حروف غیر مشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح 5% است).

3-2-2- میزان جذب رطوبت

شکل 7 تأثیر میزان CMC بر روی میزان جذب رطوبت فیلم نشاسته را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود میزان جذب رطوبت فیلم‌های بیوکامپوزیت کمتر از نمونه شاهد است. میزان جذب رطوبت نمونه شاهد 24/34% بود درحالی‌که این میزان، برای فیلم‌های حاوی 5 و 10% CMC، 23/76% و 23/46% محاسبه گردید. این نشان می‌دهد که CMC قادر است مقاومت فیلم نشاسته در برابر رطوبت را افزایش دهد. احتمالاً نشاسته قادر است با گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل CMC تشکیل پیوند داده و ایجاد این ساختار مستحکم و قوی، می‌تواند سرعت نفوذ



شکل 9 تأثیر میزان CMC بر روی استحکام کششی نهایی (UTS) فیلم نشاسته. (حروف غیر مشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح 5% است).

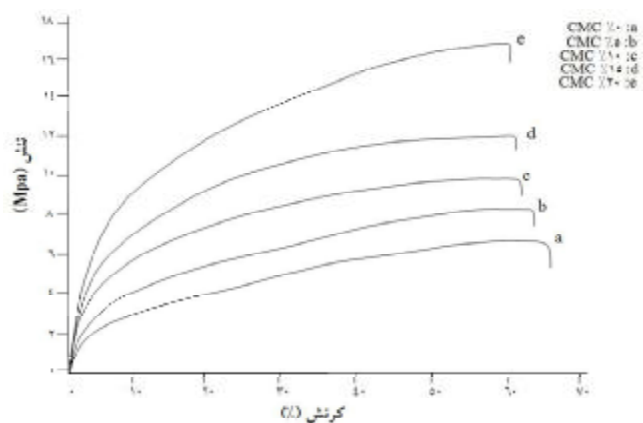


شکل 10 تأثیر میزان CMC بر روی کرنش تا نقطه شکست (SB) فیلم نشاسته. (حروف غیر مشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح 5% است).

4- نتیجه گیری

استریفیکاسیون در حضور اسید سیتریک باعث ایجاد اتصالات عرضی در بین مولکولهای نشاسته می گردد. تغییرات ساختاری در اثر حضور اسید سیتریک باعث بهبود خواص فیزیکی فیلم نشاسته می شود که در این مطالعه، خواص بازدارندگی و مکانیکی مورد بررسی قرار گرفت. با افزودن اسید سیتریک، بازدارندگی نسبت به بخار آب در اثر ایجاد اتصالات عرضی و اصلاح برهمکنش های بین مولکولی بهبود می یابد. با تغییر غلظت اسید سیتریک از صفر به 10% WVP از $4/63 \times 10^{-7}$ به $2/61 \times 10^{-7}$ g/m.h.Pa کاهش یافت. اما زمانی که میزان اسید سیتریک به 20% رسید، WVP به $3/07 \times 10^{-7}$ g/m.h.Pa افزایش پیدا کرد. میزان جذب

می یابد اما کاهش معنی داری در SB فیلم ها مشاهده نمی شود (کاهش SB از 66/18 به 58/49%). این می تواند یک روش خوب برای بهبود انعطاف پذیری فیلم نشاسته به حساب آید بدون اینکه تأثیر منفی بر روی استحکام کششی آن داشته باشد. بسیار کم پیش می آید که ترکیبی بتواند چنین اثر مطلوبی بر روی خواص مکانیکی یک بیوپلیمر داشته باشد. اتصالات دهنده های عرضی (نظیر بوراکس) و پلاستی سایزرها (به ویژه پلی ال ها) معمولاً چنین اثر دوگانه ای از خود نشان نمی دهند. از طرف دیگر حتی سایر محققینی که تأثیر سایر ترکیبات سلولزی را بر روی خواص مکانیکی فیلم نشاسته مورد بررسی قرار داده اند نیز نتایج متفاوتی را ارائه نموده اند. افزایش UTS و کاهش SB، نتایج شاخصی است که در مورد افزودن فیبر سلولزی [20]، همی سلولز [21]، الیاف کنف هندی [22]، الیاف کاغذ مانینا⁸ [23] و فیبرهای گیاهی [24] به فیلم نشاسته گزارش شده است. نتیجه متفاوت حاصل از این تحقیق را می توان به اثر اتصال دهنده های عرضی اسید سیتریک نسبت داد. در حضور اسید سیتریک، اثر استحکام بخشی CMC کاهش می یابد. احتمالاً آن نمی تواند به راحتی با نشاسته وارد واکنش شده و ساختار خیلی سفت و فشرده تشکیل دهد. در نتیجه از آنجاییکه برهمکنش هایی نه چندان قوی در بین دو ماکرومولکول نشاسته و CMC اتفاق می افتد، استحکام کششی فیلم افزایش می یابد بدون اینکه کاهش معنی داری در انعطاف پذیری آن مشاهده شود.



شکل 8 تأثیر میزان CMC بر روی منحنی تنش به کرنش فیلم نشاسته.

- cassava starch films and their relation to plasticizing effect". *Carbohydrate Polymers*, 60, 283–289.
- [4]. Ramaraj, B. (2007) "Crosslinked poly(vinyl alcohol) and starch composite films. II. Physicomechanical, thermal properties and swelling studies". *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 909–916.
- [5]. Yin, Y., Li, J., Liu, Y., and Li, Z. (2005) "Starch crosslinked with poly(vinyl alcohol) by boric acid". *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 1394–1397.
- [6]. Sreedhar, B., Chattopadhyay, D. K., Karunakar, M. S. H., and Sastry, A. R. K. (2006) "Thermal and surface characterization of plasticized starch polyvinyl alcohol blends crosslinked with epichlorohydrin". *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 25–34.
- [7]. Borredon, E., Bikiaris, D., Prinós, J., and Panayiotou, C. (1997) "Properties of fatty-acid esters of starch and their blends with LDPE". *Journal of Applied Polymer Science*, 65, 705–721.
- [8]. Krumova, M., Lopez, D., Benavente, R., Mijangos, C., and Perena, J. M. (2000) "Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol)". *Polymer*, 41, 9265.
- [9]. Yang, J., Webb, A., and Ameer, G. (2004) "Novel citric acid-based biodegradable elastomers for tissue engineering". *Advanced Materials*, 16, 511–516.
- [10]. Mohanty A. K., Misra M., and Hinrichsen G. (2000) "Biofibres, biodegradable polymer and composites: An overview". *Journal of Macromolecular Materials and Engineering*, 276, 277- 1–24.
- [11]. Ma, X., Chang, P. R., & Yu, J. (2008) "Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites". *Journal of Carbohydrate Polymers* 72 369–375.
- [12]. ASTM (1995) "Standard test methods for water vapor transmission of material", E96-95. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- [13]. Angles, M. N. and Dufrense, A. (2000) "Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis". *Macromolecules* 33, 8344-8353.
- [14]. ASTM (1996) "Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting", D882-91. Annual book of ASTM, رطوبت نیز روند تغییرات مشابهی را نشان داد. در حضور 10% اسید سیتریک، UTS به 6/57 MPa افزایش و SB تا 66% کاهش یافت. اما با افزایش غلظت اسید سیتریک تا 20% UTS به 1/80 MPa و SB به 80% رسید. این تأثیر متفاوت، به اثر پلاستی سایزری اسید سیتریک مازاد نسبت داده شد. در مرحله دوم میزان اسید سیتریک در 10% ثابت گرفته شد و تأثیر CMC بر روی ویژگی های فیلم نشاسته مورد بررسی قرار گرفت. بررسی تأثیر هم زمان اسید سیتریک و CMC بر روی خواص فیلم نشاسته برای اولین بار بود که مورد مطالعه قرار می گرفت. افزودن CMC بازدارندگی فیلم نشاسته در برابر رطوبت را افزایش می دهد. در سطح 15% CMC کمترین WVP فیلم های بیوکامپوزیت در حد $2/34 \times 10^{-7}$ g/m.h.Pa به دست آمد. اما زمانیکه میزان CMC به 20% رسید، WVP به $2/38 \times 10^{-7}$ g/m.h.Pa افزایش یافت. با افزودن 15% CMC، میزان جذب رطوبت از 24/34% به 20/00% کاهش پیدا کرد. CMC همچنین تأثیر قابل توجهی بر روی خواص مکانیکی فیلم نشاسته داشت. افزودن 20% CMC، توانست UTS را نسبت به نمونه شاهد 59% افزایش دهد. درحالیکه با افزایش میزان CMC، SB تغییر چندانی معنی داری از خود نشان نمی دهد. این پدیده را می توان به اثر اتصال دهندگی عرضی اسید سیتریک نسبت داد. در حضور اسید سیتریک تأثیر استحکام بخشی CMC کاهش می یابد و آن نمی تواند به صورت کاملاً سفت و فشرده با ماتریکس نشاسته وارد واکنش شود. در نتیجه در اثر ایجاد برهمکنش هایی نه چندان قوی در بین دو ماکرومولکول نشاسته و CMC، استحکام کششی فیلم افزایش می یابد بدون اینکه کاهش معنی داری در انعطاف پذیری آن مشاهده شود.

5- منابع

- [1]. Fang, J. and Fowler, P. (2003) "The use of starch and its derivatives as biopolymer sources of packaging materials". *Food, Agriculture & Environment*, 64, 82-84.
- [2]. Guilbert, S. (1986) "Technology and application of edible protective films. In *Food Packaging and Preservation*" (pp 371-394), Mathlouthi, M., Ed., Elsevier Applied Science: London, UK.
- [3]. Mali, S., Sakanaka, L. S., Yamashita, F., & Grossmann, M. V. E. (2005) "Water sorption and mechanical properties of

- nanocrystalreinforced films". *Carbohydrate Polymers*, 29(1), 254–259.
- [20] Ban, W., Song, J., Argyropoulos, D.S., and Lucia, L.A., (2006) "Improving the Physical and Chemical Functionality of Starch-Derived Films with Biopolymers". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, 2542–2548.
- [21] Gaspar, M., Benko, Zs, Dogossy, G., Reczey, K., and Czigany, T., (2005) "Reducing water absorption in compostable starch-based plastics". *Polymer Degradation and Stability*, 90, 563–569.
- [22] Vilaseca, F., Mendez, J.A., Pelach, A., Llop, M., Canigueral, N., Girones, J., Turon, X., and Mutje, P., (2007) "Composite materials derived from biodegradable starch polymer and jute strands". *Process Biochemistry* 42, 329–334.
- [23] Ochi, S., (2006) "Development of high strength biodegradable composites using Manila hemp fiber and starch-based biodegradable resin". *Composites: Part A* 37, 1879–1883.
- [24] Fama, L., Gerschenson, L., and Goyanes, S., (2009) "Starch-vegetable fibre composites to protect food products". *Carbohydrate Polymers* 75 230–235.
- Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- [15] Ma, X., Chang, P.R., Yu, J. and Stumborg, M., (2009) "Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites". *Carbohydrate Polymers*, 75, 1–8.
- [16] Sreedhar, B., Sairam, M., Chattopadhyay, D. K., Syamala Rathnam, P. A., and Mohan Rao, D. V. (2005) "Thermal, mechanical, and surface characterization of starchpoly(vinyl alcohol) blends and borax-crosslinked films". *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 1313–1322.
- [17] Ning, W., Jiugao, Y., Xiaofei, M., and Ying, W. (2007) "The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends". *Carbohydrate Polymers* 67 446–453.
- [18] Shi, R., Bi, J., Zhang, Z., Zhu, A., Chen, D., Zhou, X., Zhang, L. and Wei Tian, W. (2008) "The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature". *Carbohydrate Polymers*, 74, 763–770.
- [19] Kristo, E., and Biliaderis, C. G. (2007) "Physical properties of starch

Improving the physical properties of starch and starch – carboxymethyl cellulose composite biodegradable films

Almasi, H. ¹, Ghanbarzadeh, B. ^{2*}, Pezeshki Najafabadi. A. ¹

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

2- Asistant Professor of the Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz

Starch is the most abundant carbohydrate biopolymer that has excellent film-forming properties. But poor resistance to water vapour transport and poor mechanical properties are of its main problems. In this study a series of corn starch films with varying concentrations (0–20 %W/W) of citric acid and carboxymethyl cellulose (CMC) were prepared by casting method at 60°C. The effects of citric acid on water vapor permeability (WVP), moisture absorption, solubility and mechanical properties were investigated. The WVP decreased from 4.63 to 2.61×10^{-7} g/m.h.Pa as the citric acid percentage increased from 0 to 10%W/W. When the citric acid content of the films reached to 20%W/W, WVP increased about 15%. Moisture absorption and mechanical properties exhibited similar trends. In the presence of 10% citric acid, the introduction of CMC improved the moisture resistance of the composites. Using of 20%W/W CMC in the formulation increased ultimate tensile strength (UTS) by more than 59% compared to neat starch film. However, by increasing of the CMC concentration, the strain to break (SB) did not reduce significantly.

Keyword: Corn starch, Citric acid, Carboxymethyl cellulose, Water vapor permeability, Mechanical properties

*Corresponding author E-mail address: Babakg1359@yahoo.com