

مطالعه خواص مختلف لایه‌های نازک تشکیل شده از نشاسته واکسی ذرت - اسید سیتریک و نشاسته - متیل سلولز برای پوشش مواد غذایی

عبدالحسین آقابابائی^۱ - محمدرضا کسائی^{۲*}

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۳/۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۱/۲۷

چکیده

آلودگی ناشی از استفاده از مواد پلاستیکی سنتزی موجب نگرانی علاقمندان به محیط زیست شده است. این امر پژوهشگران را به تحقیق بر روی بیوپلیمرها به منظور استفاده در صنایع بسته‌بندی واداشته است. مقاومت ضعیف در برابر رطوبت مهمترین نقص آن‌ها می‌باشد. فیلم‌های خوراکی از نشاسته واکسی با مقادیر متفاوتی از اسید سیتریک یا متیل سلولز به روش مرطوب تهیه شدند. تأثیر افزایش اسید سیتریک و متیل سلولز بر روی خواص فیزیکی فیلم‌ها شامل نفوذپذیری نسبت به بخار آب واکسیژن و خواص مکانیکی فیلم‌ها شامل مقاومت کششی، درصد ازدیاد طول تا نقطه پارگی و مدول الاستیک مورد بررسی قرار گرفتند. نفوذپذیری آن‌ها نسبت به بخار آب (WVP) با استفاده از روش مهاجرت رطوبت از فنجانک‌ها اندازه‌گیری شدند. سرعت مهاجرت اکسیژن (OTR) از طریق اندازه‌گیری عدد پراکسید روغن موجود در فنجانک‌ها اندازه‌گیری شدند. خواص مکانیکی فیلم‌ها با استفاده از دستگاه کشش اندازه‌گیری شدند. افزودن اسید سیتریک تا ۵ درصد موجب کاهش نفوذپذیری به بخار آب و اکسیژن شد. فیلم حاوی ۵ درصد (وزنی/وزنی) اسید سیتریک، کمترین WVP را نشان داد، در حالیکه با افزایش اسید سیتریک به میزان ۲۰ درصد موجب افزایش نفوذپذیری به بخار آب و ازدیاد طول فیلم‌ها تا نقطه پارگی و کاهش مقاومت کششی فیلم‌ها گردید. افزودن متیل سلولز تا ۳۰ درصد (وزنی/وزنی) نفوذپذیری به بخار آب و اکسیژن را کاهش داد.

واژه‌های کلیدی: نشاسته واکسی، اسید سیتریک، متیل سلولز، نفوذپذیری به بخار آب، خواص مکانیکی

مقدمه

خاطر ماهیت پلیمری استفاده شود، اما فیلم تهیه شده به دلیل دارا بودن برخی معایب نمی‌تواند به تنهایی فیلم مطلوبی محسوب شود. خاصیت آبدوستی شدید نشاسته، مقاومت ضعیف فیلم در برابر رطوبت و همچنین خواص انعطاف پذیری ضعیف آن در مقایسه با پلیمرهای سنتزی، معایب فیلم نشاسته می‌باشند که استفاده از این بیوپلیمر را در زمینه‌های مختلف محدود می‌سازد (Mali et al., 2005). راهکارهای مختلفی برای غلبه بر این محدودیت‌ها پیشنهاد شده که یکی از این روش‌ها، اصلاح شیمیایی پلیمر نشاسته است. اصلاح شیمیایی نشاسته نظیر ایجاد اتصالات عرضی به وسیله گلو تار آل‌دئید (Ramaraj, 2007)، اسید بوریک (Yin et al., 2005) و اپی کلریدین (Sreedhar et al., 2006). این اتصال دهنده‌های عرضی سمی و پر هزینه بوده که اسید سیتریک گزینه‌ای مناسب به شمار می‌آید.

اسید سیتریک، اسید آلی موجود در مرکبات و آناناس بوده و دارای یک گروه هیدروکسیل و سه گروه کربوکسیل می‌باشد. اسید سیتریک به دلایل مختلفی جهت استفاده به عنوان یک افزودنی در تولید فیلم نشاسته، مناسب به شمار می‌رود. به دلیل وجود ساختار چند کربوکسیلی در اسید سیتریک، احتمال استریفیکاسیون بین گروه‌های

آلودگی ناشی از استفاده از مواد پلاستیکی سنتزی و مشکلات ناشی از روش‌های کاهش آلودگی (مانند دفن کردن، سوزاندن و بازیافت آن‌ها) موجب نگرانی علاقمندان به محیط زیست و بطور کلی بشر شده است. این امر پژوهشگران را به تحقیق بر روی امکان استفاده از بیوپلیمرهای زیست تخریب‌پذیر در تولید مواد بسته‌بندی واداشته است (Park et al., 2000). از دهه ۸۰ میلادی استفاده از پوشش‌های خوراکی در بسته‌بندی مواد غذایی و دارویی مورد توجه روز افزون قرار گرفته است که علاوه بر زیست تخریب‌پذیری بازدارندگی خوبی در مقابل گازها و لیپیدها دارا هستند که می‌تواند به حفظ کیفیت مواد غذایی نیز کمک کند (Guilbert, 1986).

نشاسته از جمله پلی‌ساکاریدهایی است که به فراوانی و با هزینه کم قابل دسترس بوده و می‌توان جهت تولید لایه‌های نازک (فیلم) به

۱ و ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد و دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری
* - نویسنده مسئول : Email: reza_kasaai@hotmail.com

قابل توجهی در خواص بازدارندگی در برابر نفوذ اکسیژن و بخار آب و مقاومت مکانیکی فیلم نشاسته ایجاد کند.

هدف از این تحقیق مطالعه تأثیر افزایش اسید سیتریک و متیل سلولز بر روی خواص مختلف فیلم نشاسته واکسی ذرت به منظور کاهش شکنندگی و کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب و بهبود خواص مکانیکی آن مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

مواد

نشاسته واکسی، متیل سلولز (ویسکوزیته ۴۰۰۰ سانتی‌پواز و درجه متوکسی ۱/۶ - ۱/۹) و کلرید منیزیم از شرکت (Sigma, USA)، روغن آفتابگردان بدون آنتی‌اکسیدان از شرکت روغن نباتی (غنچه، ساری، مازندران، ایران)، لایه پلی‌پروپیلن (پنگوئن، تهران، ایران) و بقیه مواد [اسید سیتریک، اسید استیک گلاسیال، کلروفورم، تیوسولفات سدیم، یدور پتاسیم و گلیسرول^۳ از (Merck, Germany) تهیه شدند.

روش‌ها

آماده سازی فیلم

در جدول ۱ اجزاء تشکیل دهنده فیلم‌های مورد پژوهش مشاهده می‌شود.

فیلم‌های نشاسته واکسی - اسید سیتریک: ابتدا اسید سیتریک به اندازه ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد وزن نشاسته (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۴ گرم) در ۱۰۰ ml آب حل شد، سپس ۲ گرم نشاسته واکسی در آن پخش گردید. سپس ۰/۴ گرم گلیسرول (۲۰٪ وزنی نشاسته) به عنوان نرم کننده به آن اضافه شد. محلول فوق در دمای ۸۵°C به مدت ۱۰ دقیقه همراه با همزدن حرارت داده شد و در ادامه تا دمای اتاق خنک گردید سپس این محلول جهت خروج حباب‌های هوا به آرامی هم زده شد. در ادامه محلول به داخل پتری دیش‌های از جنس پلی استایرن به قطر ۸ cm ریخته شدند. پتری دیش‌های حاوی نمونه‌ها پس از ۱ ساعت قرار گرفتن در دمای محیط، به آون (۳۰°C) منتقل و در مدت ۲۴ ساعت خشک شدند.

فیلم‌های مرکب نشاسته واکسی - متیل سلولز: ابتدا ۱ گرم از نشاسته واکسی به همراه درصدهای مختلف متیل سلولز که در جدول ۱ آمده در ۱۰۰ ml آب حل شد و سپس به محلول فوق گلیسرول افزوده شد (جدول ۱) و سپس محلول فوق در دمای ۸۵°C به مدت ۱۰ دقیقه همراه با همزدن حرارت داده شد و در ادامه تا دمای اتاق خنک گردید. سپس این محلول جهت خروج حباب‌های هوا به آرامی

کربوکسیل اسید سیتریک و گروه‌های هیدروکسیل نشاسته بالا خواهد بود در نتیجه تعداد گروه‌های OH در دسترس نشاسته برای تشکیل پیوند با آب کاهش می‌یابد. بنابراین چنین استریفیکاسیونی در سطح گسترده، می‌تواند مقاومت فیلم نشاسته در برابر آب را افزایش دهد (Borredon et al., 1997). همچنین اسید سیتریک قادر است به عنوان یک اتصال دهندهٔ عرضی عمل کند. در اثر حرارت دادن، گروه‌های کربوکسیل اسید سیتریک می‌توانند با گروه‌های هیدروکسیل در دو مولکول نشاستهٔ مجاور، اتصالات عرضی برقرار کنند. بنابراین برقراری پیوندهای کووالانسی (علاوه بر پیوندهای هیدروژنی) در بین زنجیرهای ماکرومولکول نشاسته می‌تواند به بهبود خواص مکانیکی و همچنین کاهش حساسیت نسبت به رطوبت بیانجامد (Krumova et al., 2000). از طرف دیگر اسید سیتریک محصول متابولیک طبیعی (در طی چرخهٔ کربس) و غیرسمی بوده و مصرف آن توسط FDA برای انسان کاملاً بی‌ضرر شناخته شده است (Yang et al., 2004). ویژگی غیرسمی بودن آن می‌تواند باعث افزایش توجه به استفاده از این نوع فیلم‌ها در بسته بندی مواد غذایی و دارویی شود.

روش دیگر برای بهبود خواص فیلم نشاسته، اختلاط آن با سایر پلیمرهاست. با توجه به اینکه بسیاری از پلیمرهای سنتزی ماهیت آبریز داشته و در نتیجه از نظر ترمودینامیکی غیر قابل اختلاط با نشاستهٔ آبدوست می‌باشند، در نتیجه فیلم‌های حاصل خواص مکانیکی ضعیفی خواهند داشت. در سال‌های اخیر استفاده از سایر بیوپلیمرهای زیست تخریب پذیر در ترکیب با نشاسته، مورد توجه قرار گرفته است (فیلم‌های بیوکامپوزیت). بیوکامپوزیت‌ها دسته‌ای از فیلم‌های بیوپلیمری هستند که حداقل شامل دو جزء عمده می‌باشند: ۱- پلیمر زیست تخریب پذیر که به عنوان مادهٔ تشکیل دهندهٔ اصلی ایفای نقش می‌کند، و ۲- پرکننده‌ها، که این ترکیبات نیز خاصیت زیست تخریب پذیری دارا هستند (Mohanty et al., 2000).

از ترکیبات پلیمری مختلفی می‌توان به عنوان پرکننده زیست تخریب پذیر در تولید فیلم نشاسته استفاده کرد. مشتقات سلولزی از جمله موادی هستند که به طور گسترده به عنوان پرکننده زیست تخریب پذیر مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از مشتقات مهم سلولز، متیل سلولز (MC) است که محلول در آب بوده و در دمای بالا ژل تشکیل می‌دهد و با کاهش دما ژل ذوب می‌شود و به تنهایی قادر است فیلم‌های انعطاف پذیر و مقاومی را تشکیل دهد. گزارش‌های کمی در مورد استفاده از متیل سلولز در تهیه فیلم‌های نشاسته وجود دارد. طبق یافته‌های سومیاو و همکاران (۱۹۹۶) افزودن میکروکریستالین سلولز و متیل سلولز به فیلم نشاسته می‌تواند بهبود

1- Filler

2- Methyl Cellulose

3- Glycerol

$$WVTR = \frac{M}{A \times t} \quad (1)$$

$$WVP = \frac{WVTR \times X}{P(R_1 - R_2)} \quad (2)$$

که X: ضخامت فیلم (m)؛ M: مقدار عبور بخار آب از فیلم (g)؛ t: زمان (S)؛ P: فشار بخار آب اشباع (Pa)؛ A: مساحت (m²)؛ R₁: رطوبت نسبی در دسیکاتور (%); R₂: رطوبت نسبی در داخل فنجانک (%); WVTR: نرخ تراوایی بخار آب (g.m⁻².d⁻¹)؛ و WVP: نفوذ پذیری بخار آب (g.m.m⁻².Pa⁻¹.S⁻¹).

اندازه‌گیری سرعت انتقال اکسیژن (OTR)

این آزمون مقایسه‌ای کیفی، با استفاده از روش او و همکاران (۲۰۰۵) انجام شد که براساس اندازه‌گیری مقدار تغییر در عدد پراکسید روغن بدون آنتی‌اکسیدان استوار است. نمونه‌های روغن تازه بدون آنتی‌اکسیدان در فنجانک‌ها ریخته و روی دهانه آن‌ها بوسیله فیلم موجود پوشانده شد. عدد پراکسید نمونه شاهد در روز اول صفر بود. سپس فنجانک‌ها برای مدت ۱۰ روز برای نشاسته - اسید سیتریک و ۱۵ روز برای نشاسته - متیل سلولز در شرایط آزمایشگاه (۲۳ ± ۲ °C) و رطوبت نسبی ۵۰ درصد نگهداری شدند. در پایان روزهای فوق‌الذکر عدد پراکسید اندازه‌گیری و با استفاده از فرمول ۳ محاسبه شدند:

$$\text{Peroxide Value} = \frac{V \times N \times 1000}{M} \quad (3)$$

که V: حجم تیوسولفات مصرفی، N: نرمالیت تیوسولفات، M: وزن نمونه

مطالعه ریز ساختار نمونه‌ها توسط میکروسکوپ

الکترونی (SEM)^۳

ابتدا نمونه به ابعاد ۱۰mm × ۵mm از فیلم تهیه و روی پایه‌های آلومینیومی توسط چسب مخصوص تثبیت گردید. یک لایه بسیار نازک طلا توسط دستگاه پوشش دهنده^۴ (Oxford Instrument, UK) روی آن نشانده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (Cambridge-S360, Milton Keyenes, UK) نمونه‌ها در دو بزرگنمایی تحت ولتاژ ۲۰ کیلو ولت در یافت شد. آنالیز مذکور در آزمایشگاه ساختار شناسی دانشکده متالوژی و مواد- دانشگاه فنی و مهندسی تهران انجام شد.

طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)^۵

طیف مادون قرمز فیلم‌ها با استفاده از دستگاه اسپکترو متر مادون

همزده شد. در ادامه محلول به داخل پتری دیش‌های از جنس پلی استایرن به قطر ۸ cm ریخته شدند. پتری دیش‌ها حاوی نمونه‌ها پس از ۱ ساعت قرار گرفتن در دمای محیط، به آون منتقل (۳۰ °C) و به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند.

جدول ۱- اجزاء تشکیل دهنده فیلم‌های مورد بررسی در این پژوهش

نسبت اجزاء (وزنی / وزنی / وزنی)	اجزاء تشکیل دهنده فیلم‌ها
۱۰۰ : ۰ : ۲۰	S:CA: G
۱۰۰ : ۵ : ۲۰	S:CA: G
۱۰۰ : ۱۰ : ۲۰	S:CA: G
۱۰۰ : ۱۵ : ۲۰	S:CA: G
۱۰۰ : ۱۵ : ۲۰	S:CA: G
۱۰۰ : ۱۰ : ۱۰	S: MC: G
۱۰۰ : ۲۰ : ۱۰	S: MC: G
۱۰۰ : ۳۰ : ۱۰	S: MC: G
۱۰۰ : ۴۰ : ۱۰	S: MC: G
۱۰۰ : ۵۰ : ۱۰	S: MC: G

S: نشاسته واکسی، MC: متیل سلولز، G: گلیسرول، CA: اسید سیتریک

اندازه‌گیری ضخامت فیلم

برای تعیین ضخامت فیلم‌ها از میکرومتر (Helios, Japan) با دقت ۱ μm استفاده شد. اندازه‌گیری در ۵ نقطه مختلف فیلم انجام گرفت و سپس از آن‌ها میانگین گرفته شد.

اندازه‌گیری نفوذپذیری به بخار آب^۱

میزان تراوایی به بخار آب براساس روش استاندارد (ASTM^۲, E96) (۲۰۰۲) تعیین شد. برای این منظور فنجانک‌های ویژه‌ای طراحی شد. ۵ml آب مقطر درون فنجانک ریخته شد. سطح رویی فنجانک‌ها با فیلم‌های تهیه شده پوشانده شد. فیلم‌ها با استفاده از درپوش ویژه و گیره محکم شدند. اطمینان حاصل شد که منفذی بین فیلم و ظرف وجود نداشته باشد و تنها محل عبور بخار آب، از سطح فیلم باشد. در داخل فنجانک رطوبت نسبی ۱۰۰ درصد ایجاد شد. فنجانک‌ها توزین شده و در دسیکاتور حاوی سیلیکاژل (دما ۳۰ °C) و رطوبت نسبی صفر درصد قرار داده شدند. توزین ظروف هر ۲۴ ساعت یکبار تا زمان رسیدن به تعادل صورت گرفت و از روی میزان کاهش وزن فنجانک‌ها میزان تراوایی بخار آب اندازه‌گیری شده و با استفاده از رابطه ۱ و ۲ محاسبه شدند.

3- Oxygen Transmission Rate

4- Scanning Electron Microscopy

5- Sputter Coater

6- A miniature Fourier transform spectrometer

1- Water Vapor Transmission Rate

2- American Standard Test Method

گرفت.

نتایج و بحث

جدول ۲ نتایج تجزیه واریانس برای فاکتورهای متغیر (WVP)، OTR، مقاومت کششی، مدول یانگ و ازدیاد طول تا نقطه پارگی) در فیلم‌های مختلف بر مبنای نشاسته را نشان می‌دهد.

بررسی نفوذ پذیری به بخار آب

شکل ۱ تغییرات مقدار بخار آب بر حسب زمان را در فیلم‌های مختلف بر مبنای نشاسته را نشان می‌دهد. فیلم نشاسته فاقد دیگر مواد نفوذپذیری بالایی از خود نشان می‌دهد. افزودن اسید سیتریک قادر است عبور رطوبت فیلم نشاسته را کاهش دهد. اسید سیتریک دارای سه عامل کربوکسیلیک می‌باشد که می‌تواند به عنوان اتصال دهنده در بین مولکول‌های نشاسته عمل کند. علاوه بر پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی بین زنجیرهای نشاسته، برقراری اتصالات عرضی قوی در حضور اسید سیتریک موجب افزایش پیوستگی مولکول‌های نشاسته و کاهش فضای خالی بین مولکول‌ها می‌شود. در نتیجه مقدار عبور بخار آب از فیلم‌ها کاهش می‌یابد (Krumova *et al.*, 2000). افزودن اسید سیتریک تا ۵ درصد به نشاسته مقدار عبور بخار آب از فیلم‌ها را کاهش می‌یابد ولی افزودن درصد‌های بالاتر اسید سیتریک، اثر معکوسی بر مقدار عبور بخار آب از فیلم‌ها دارد.

قرمز (Perkin Elmer, Rxi, Germany) مجهز به منشور ATR از جنس ZnSe در محدوده $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد. آنالیز با تعداد رویش ۱۶ و قدرت تفکیک 4 cm^{-1} صورت گرفت. این آنالیز در آزمایشگاه شیمی تجزیه دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز صورت گرفت. برای انجام آزمایش یک قطعه از فیلم زیر منشور دستگاه قرار گرفته و طیف مربوطه توسط نرم افزار دستگاه رسم گردید. این طیف-ها جهت بررسی نفوذ پذیری به بخار آب و خواص مکانیکی مورد استفاده قرار گرفتند.

آزمون خواص مکانیکی

پارامترهای مکانیکی براساس روش استاندارد (D882-ASTM)(2007) اندازه گیری شد. فیلم‌ها به شکل نوارهایی به ابعاد 4×1 سانتی متر بریده شدند. مقاومت کششی ازدیاد طول تا نقطه پارگی و مدول الاستیک فیلم‌ها با سرعت 10 mm/min و با 6 Kg/load cell توسط دستگاه تست کشش (مدل STM-5، شرکت سنتام ایران) و در دمای محیط اندازه گیری شد. آزمایشات سه بار تکرار شده و میانگین آن‌ها به عنوان نتیجه اعلام گردید.

تحلیل آماری

تمام آزمون‌ها در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم افزار آماری SPSS-18 در سطح احتمال ۵٪ و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام

جدول ۲- جدول تجزیه واریانس اثر اسید سیتریک و متیل سلولز (CA و MC) بر روی خواص مکانیکی و فیزیکی فیلم‌های نشاسته واکسی ذرت

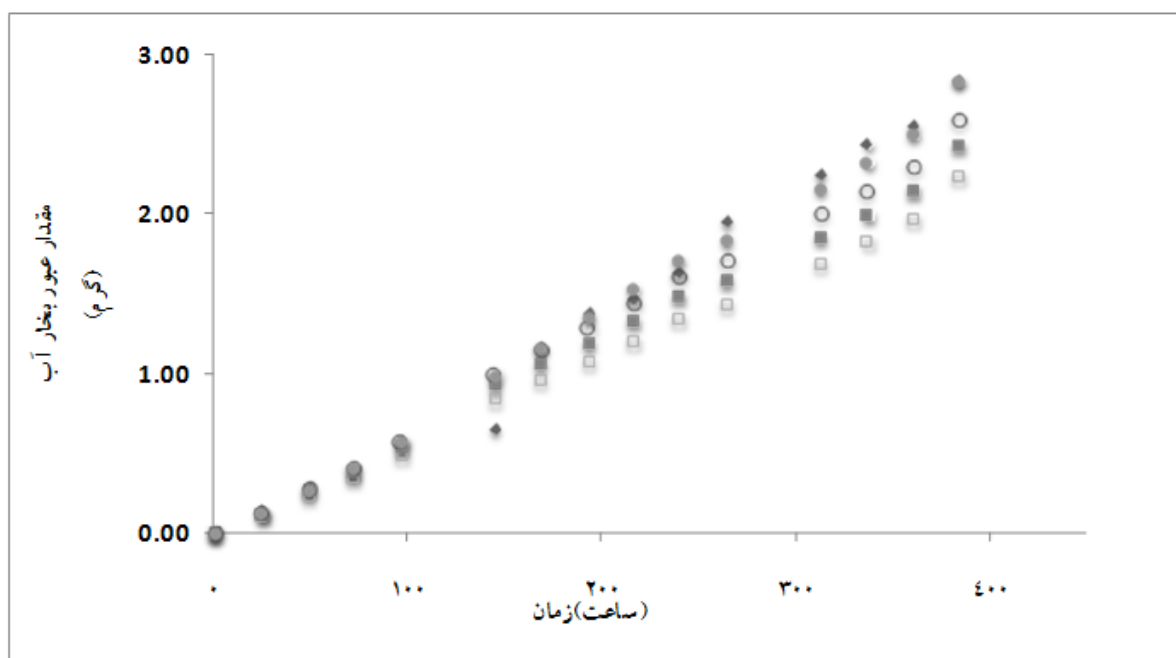
شماره آزمون	درجه آزادی (df)	نوع افزودنی	مجموع مربعات (SS)	میانگین مربعات (MS)	F-Value	احتمال (P-Value)
۱	۴	CA	۳۱۰۶۷/۷۰۵	۷۷۶۶/۹۲۶	۱۱۶/۴۸۹	۰/۰۰۰
	۵	MC	۴۳۷۱۱۱۹/۴۱۰	۱۰۹۲۷۷۹/۸۵۳	۲۵۹۲/۲۶۶	۰/۰۰۰
۲	۴	CA	۲۴/۷۵۹	۶/۱۹۰	۲۰۴/۹۴۵	۰/۰۰۰
	۵	MC	۸۶۰/۶۷۹	۲۱۵/۱۷۰	۲۸۲۸۹/۲۱۷	۰/۰۰۰
۳	۵	CA	۴۱۵/۰۷۵	۸۳/۶۱۵	۳۴۷/۲۷۸	۰/۰۰۰
	۶	MC	۱۲۰/۶۲۲	۲۴/۱۲۴	۵۲/۳۱۹	۰/۰۰۰
۴	۴	CA	۱۰۱۱/۹۲۳	۲۵۲/۹۸۱	۷۴/۱۸۴	۰/۰۰۰
	۵	MC	۱۴۹۶/۹۸۶	۳۷۴/۲۴۶	۷۸/۷۸۶	۰/۰۰۰
۵	۴	CA	۶۹۷۵/۶۰۰	۱۷۴۳/۹۰۰	۲۰۵۱/۶۴۷	۰/۰۰۰
	۵	MC	۱۵۳/۹۶۲	۳۸/۴۹۰	۱/۳۹۰	۰/۲۸۵
۶	۴	CA	۳۴۲۵۶۴/۲۶۷	۸۵۶۴۱/۰۶۷	۷۲۴/۱۳۵	۰/۰۰۰
	۵	MC	۱۰۰۵۵۸۷/۱۴۴	۲۵۱۳۹۶/۷۸۶	۳/۶۳۹	۰/۰۲۹

۱: نرخ عبور بخار آب (WVTR)، ۲: نفوذ پذیری به بخار آب (WVP)، ۳: سرعت انتقال اکسیژن (OTR)، ۴: مقاومت کششی (TS)، ۵: ازدیاد طول تا نقطه پارگی (ETB) و ۶: مدول الاستیک (YM).

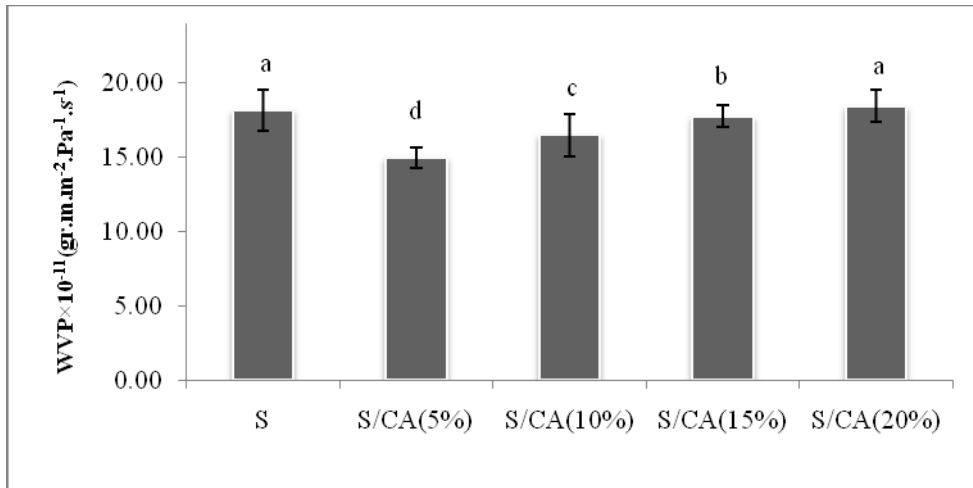
نتایج ما و همکاران (۲۰۰۹) مطابقت دارد. این محققین اثر اسید سیتریک بر روی WVP نشاسته اصلاح شده را مورد بررسی قرار دادند. با افزایش میزان نشاسته اصلاح شده به اسید سیتریک، WVP کاهش می‌یابد اما وقتی که غلظت آن از ۸ درصد وزنی بالاتر می‌رود، دیگر کاهش در WVP مشاهده نمی‌شود.

شکل ۳ تأثیر میزان متیل سلولز بر روی عبور بخار آب در فیلم نشاسته را نشان می‌دهد. میزان عبور رطوبت فیلم‌های بیوکامپوزیت کمتر از نشاسته فاقد متیل سلولز (نمونه شاهد) است. این نشان می‌دهد که متیل سلولز قادر است مقاومت فیلم نشاسته در برابر رطوبت را افزایش دهد. احتمالاً نشاسته قادر است با گروه‌های هیدروکسیل متیل سلولز تشکیل پیوند داده و ساختار مستحکم و قوی بوجود آورده، سرعت نفوذ مولکول‌های آب را به درون فیلم کاهش دهد. با افزایش میزان متیل سلولز بیش از ۳۰ درصد میزان جذب رطوبت افزایش می‌یابد. این نتیجه نشان می‌دهد که افزودن متیل سلولز از یک حد معین قادر است مقاومت در برابر رطوبت را بهبود بخشد. درحالی‌که در غلظت‌های بالاتر از ۳۰ درصد، اثر معکوس دارد. زیرا متیل سلولز خود ماده‌ای آبدوست به حساب می‌آید، هر چند که آبدوستی آن کمتر از نشاسته است. سایر محققین نتایج مشابهی را در مورد تأثیر فیبرهای سلولزی (Ban et al., 2006)، همی سلولز (Gaspar et al., 2005) و الیاف کف هندی (Vilaseca et al., 2007) بر روی کاهش میزان جذب رطوبت فیلم نشاسته گزارش کرده‌اند.

شکل ۲ تأثیر اسید سیتریک بر نفوذپذیری به بخار آب (WVP) را نشان می‌دهد. مقادیر WVTR و WVP فیلم نشاسته فاقد اسید سیتریک به ترتیب برابر $645/83 \text{ gr.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ و $645/83 \text{ g.m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}.\text{S}^{-1}$ و $18/13 \times 10^{-11}$ می‌باشند. با افزایش غلظت اسید سیتریک پارامترهای مذکور فیلم نشاسته به شکل معنی داری کاهش یافت. در غلظت ۵٪ وزنی اسید سیتریک، فیلم‌ها کمترین مقادیر WVTR و WVP را نشان دادند (به ترتیب $532/48 \text{ gr.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ و $532/48 \text{ g.m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}.\text{S}^{-1}$ و $14/95 \times 10^{-11}$). با افزودن اسید سیتریک پیوندهای فیزیکی هیدروفیلی و هیدروفوبی نسبتاً قوی بین مولکول‌های نشاسته و اسید سیتریک به وجود می‌آیند و فضای خالی بین مولکول‌ها کاهش می‌یابد. 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 (Ma et al., 2009). زمانی که میزان اسید سیتریک به ۲۰٪ وزنی رسید، مقادیر WVTR و WVP به ترتیب ۲۳/۳۷ و ۲۳/۳۴٪ افزایش یافت. این افزایش WVTR و WVP را می‌توان به اثر نرم‌کنندگی اسید سیتریک نسبت داد. اسید سیتریک مازاد که نتوانسته در بین مولکول‌های نشاسته اتصالات عرضی ایجاد کند، به عنوان نرم‌کننده ایفای نقش می‌کند. در واقع با افزایش اسید سیتریک، فضای آزاد بین زنجیرها به علت قرارگیری مولکول‌های آزاد اسید سیتریک افزایش یافته، جذب آب بیشتر را میسر ساخته و در نتیجه نفوذ مولکول‌های بخار آب به راحتی صورت می‌گیرد. این یافته‌ها با



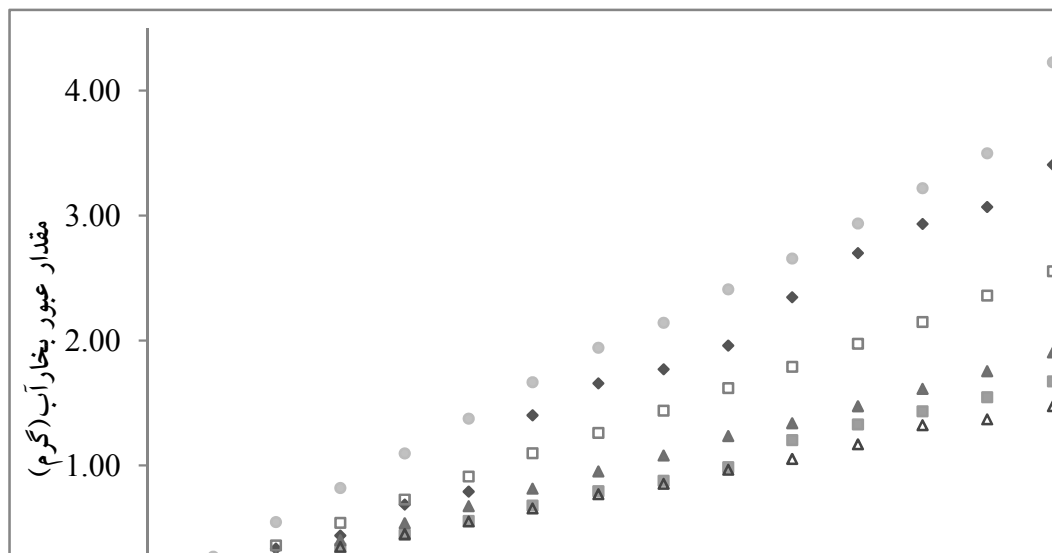
شکل ۱- تغییرات وزن ایجاد شده در فیلم های نشاسته بر اثر عبور بخار آب در طی ۳۸۴ ساعت نگهداری. رطوبت نسبی داخل فنجانک ۱۰۰٪ و بیرون فنجانک ۰٪، ضخامت فیلم ۷۵ μm ، S: \diamond ، S/CA(5): \blacksquare ، S/CA(10): \circ ، S/CA(15): \bullet ، S/CA(20): \odot



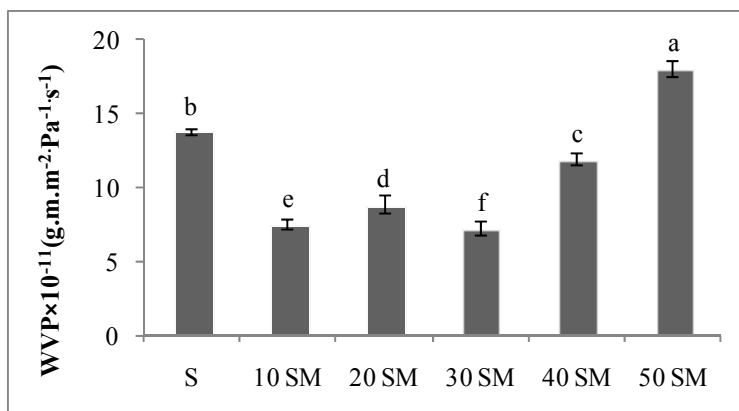
شکل ۲- تأثیر اسید سیتریک بر نفوذ پذیری به بخار آب در فیلم‌های نشاسته. رطوبت نسبی داخل فنجانک ۱۰۰٪ در صد و بیرون فنجانک ۰٪، ضخامت فیلم ۷۵µm

است که در مورد تأثیر فیبرهای سلولزی بر روی نفوذ پذیری فیلم‌های کامپوزیت نشاسته - متیل سلولز گزارش شده است. مقاومت متیل سلولز در برابر رطوبت بیشتر از نشاسته است (Ma et al., 2009). از طرف دیگر افزودن متیل سلولز میسر پر پیچ و خمی را برای نفوذ مولکول‌های آب ایجاد کرده و باعث کاهش نفوذپذیری فیلم می‌شود (Kristo et al., 2007). در سطوح پایین‌تر، متیل سلولز به خوبی می‌تواند در ماتریکس نشاسته پخش شده و نقش مانع‌کنندگی را به خوبی ایفا نماید. اما در غلظت‌های بالاتر متیل سلولز، احتمالاً به دلیل تجمع بین ماکرومولکول‌های متیل سلولز، توزیع آن‌ها در ماتریکس نشاسته به خوبی انجام نگرفته و با کاهش یکنواختی فیلم، باعث تضعیف خواص آن می‌شود.

در شکل ۴ تأثیر افزودن متیل سلولز بر نفوذپذیری به بخار آب (WVP) مشاهده می‌شود، مقادیر WVTR و WVP فیلم نشاسته فاقد متیل سلولز به ترتیب برابر $6.45/8.3 \text{ gr.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ و $1.8/1.3 \times 10^{-11} \text{ gr.m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}.\text{S}^{-1}$ می‌باشند. با افزایش مقدار متیل سلولز تا ۳۰٪، مقادیر WVTR و WVP فیلم نشاسته به شکل معنی-داری کاهش یافت (۴۳/۰۶٪ نفوذ پذیری و تراوایی به بخار فیلم نشاسته کاهش یافت). در غلظت ۳۰ درصد وزنی متیل سلولز، فیلم‌ها کمترین WVTR و WVP را نشان دادند (به ترتیب $4.51/4.3 \text{ gr.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ و $4.51/4.3 \times 10^{-11} \text{ gr.m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}.\text{S}^{-1}$). در حالیکه با افزایش میزان متیل سلولز ۵۰ درصد، نرخ عبور بخار آب و نفوذپذیری به بخار آب به ۱۴۹ درصد افزایش یافت. این نتایج مشابه نتایجی



شکل ۳- تغییرات وزن ایجاد شده در فیلم‌های نشاسته بر اثر عبور بخار آب در طی ۳۶۰ ساعت نگهداری. رطوبت نسبی داخل فنجانک ۱۰۰٪ و بیرون فنجانک ۰٪، ضخامت فیلم ۴۰µm (S: ◊, 10SM: ■, 20SM: ▲, 30SM: □, 40SM: ●, 50SM: ○)



شکل ۴- تأثیر متیل سلولز بر نفوذپذیری به عبور بخار آب در فیلم‌های نشاسته. رطوبت نسبی داخل فنجانک ۱۰۰٪ و بیرون فنجانک ۰٪، ضخامت فیلم ۴۰ μm

پروپیلن در مدت ۵ روز برابر (۱۴/۶۶) می‌باشد که به مراتب بیشتر از عدد پراکسید برای فیلم کامپوزیت نشاسته - متیل سلولز در مدت ۱۵ روز می‌باشد. در نتیجه فیلم‌های نشاسته خواص مانع‌کنندگی بسیار خوبی در برابر اکسیژن دارا هستند.

جدول ۳- عدد پراکسید (سرعت انتقال اکسیژن) برای فیلم‌های

نشاسته واکسی و نشاسته واکسی حاوی مقادیر مختلف اسید

سیتریک. زمان نگهداری برابر ۱۰ روز، ضخامت فیلم برابر ۷۵ μm

نمونه فیلم‌های خوراکی	مقدار عدد پراکسید پوشش
S	۵/۹۹ ^b
S/CA(5%)	۱/۵۸ ^e
S/CA(10%)	۱/۶۳ ^e
S/CA(15%)	۲/۱۳ ^d
S/CA(20%)	۲/۷۵ ^c
پلی پروپیلن** (PP)	۱۴/۶۶ ^a

میانگین‌های دارای حروف مشابه در یک ستون بر اساس آزمون دانکن در سطح

احتمال ۵ درصد تفاوت معنی‌داری با یکدیگر ندارند

***- مقدار عدد پراکسید پلی پروپیلن در مدت ۵ روز و ضخامت ۱۰ μm اندازه

گیری شده است

بررسی ریز ساختار نمونه (SEM)

در شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطوح فیلم‌های نشاسته واکسی در دو بزرگنمایی $2000 \times$ و $4000 \times$ و تأثیر اسید سیتریک مشاهده می‌شود. مولکول‌های اسید سیتریک نقش اتصال دهنده عرضی بین مولکول‌های نشاسته بوده فواصل بین مولکولی را کاهش می‌دهد. در نتیجه مقاومت آن در مقابل نفوذ رطوبت و اکسیژن افزایش می‌یابد.

بررسی اندازه‌گیری سرعت انتقال اکسیژن (OTR)

جدول ۳ عدد پراکسید تعیین شده برای فیلم‌های نشاسته حاوی اسید سیتریک داده شده است (برای مقایسه کیفی نفوذپذیری به اکسیژن در فیلم‌های نشاسته). با افزایش مقادیر اسید سیتریک تا ۵٪ عدد پراکسید کاهش می‌یابد. در حالیکه افزایش بیشتر غلظت اسید سیتریک تا ۲۰ درصد، عدد پراکسید افزایش می‌یابد. در نتیجه با افزایش اسید سیتریک تا ۵ درصد نفوذ پذیری به اکسیژن کاهش می‌یابد، در صورتیکه مقدار اسید سیتریک از این حد تجاوز کند نفوذپذیری به اکسیژن افزایش می‌یابد. با افزودن اسید سیتریک به مقدار ۵ درصد باعث ایجاد مسیر پیچ و خمی در بین زنجیرهای نشاسته می‌شود که نفوذ مولکول‌های اکسیژن را مشکل می‌سازد. در حالیکه میزان اسید سیتریک به ۲۰ درصد وزنی رسید، نفوذپذیری به اکسیژن به خاطر کاهش پیوندهای فیزیکی بین اسید سیتریک و نشاسته و افزایش فضای خالی بین مولکول‌ها افزایش یافت، در نتیجه نفوذ مولکول‌های اکسیژن به راحتی صورت می‌گیرد. نفوذپذیری به اکسیژن در فیلم پلی پروپیلن در مدت ۵ روز (۱۴/۶۶) حدوداً ۱۰ برابر فیلم‌های نشاسته - اسید سیتریک می‌باشد. در نتیجه فیلم‌های نشاسته خواص مانع‌کنندگی بسیار خوبی در برابر اکسیژن نسبت به فیلم‌های سنتزی دارا هستند.

در جدول ۴ پراکسید تعیین شده برای فیلم‌های نشاسته حاوی متیل سلولز داده شده است (برای مقایسه کیفی نفوذپذیری به اکسیژن در فیلم‌های نشاسته). با افزایش مقادیر متیل سلولز تا ۳۰٪ عدد پراکسید کاهش می‌یابد، در حالیکه افزایش بیشتر غلظت متیل سلولز تا ۵۰ درصد، عدد پراکسید افزایش می‌یابد. متیل سلولز پیوندهای قوی با مولکول‌های نشاسته برقرار نموده که نفوذ مولکول‌های اکسیژن را مشکل می‌سازد. در صورتی که مقدار متیل سلولز از ۳۰٪ تجاوز کند فضای خالی بین مولکول‌ها افزایش یافته و در نتیجه عدد پراکسید افزایش می‌یابد. نفوذپذیری به اکسیژن برای فیلم پلی

جدول ۴- عدد پراکسید (سرعت انتقال اکسیژن) برای فیلم‌های نشاسته واکسی و نشاسته واکسی حاوی مقادیر مختلف متیل سلولز.

زمان نگهداری برابر ۱۵ روز، ضخامت فیلم برابر ۱۰ μm

مقدار عدد پراکسید پوشش	نمونه فیلم‌های خوراکی
۱۳/۱۳ ^a	S
۱۱/۳۳ ^b	10SM
۹/۷۸ ^{cd}	20SM
۷/۲۵ ^e	30SM
۹/۴۷ ^d	40SM
۱۰/۶۳ ^{bc}	50SM
۱۴/۶۶ ^a	پلی پروپیلن ^{**} (PP)

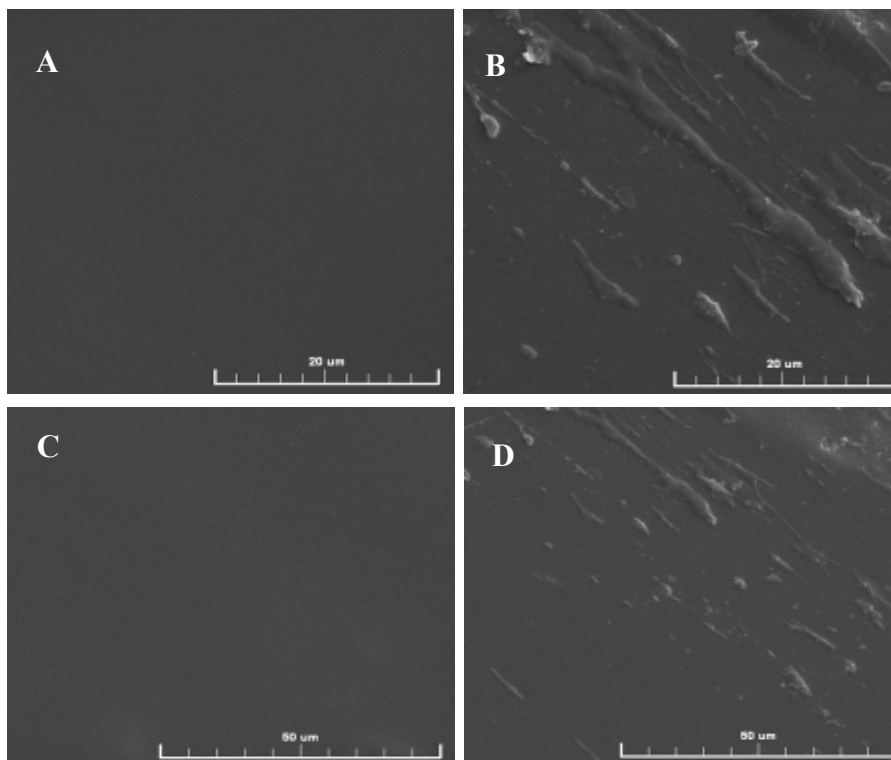
میانگین‌های دارای حروف مشابه در یک ستون بر اساس آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد تفاوت معنی‌داری با یکدیگر ندارند
 **- مقدار عدد پراکسید پلی پروپیلن در مدت ۵ روز اندازه‌گیری شده است

تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطوح نشاسته در دو بزرگنمایی (۱۰۰ × و ۵۰۰ ×) و تأثیر افزایش متیل سلولز بر روی نشاسته در شکل ۶ نشان می‌دهد سطوح چین خورده و به هم پیوسته فیلم حاوی متیل سلولز موجب ایجاد ساختار مستحکم و قوی نموده، و به دنبال آن سرعت نفوذ مولکول‌های اکسیژن و بخار آب را به درون فیلم کاهش دهد.

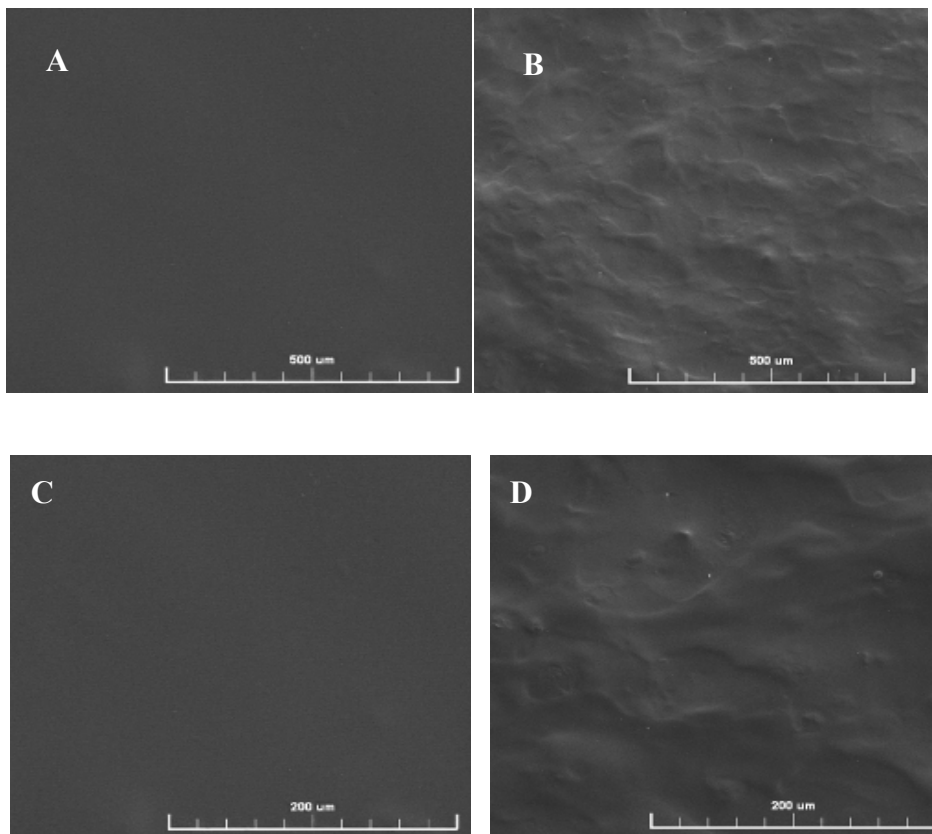
بررسی نتایج حاصل از طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

شکل ۷ طیف مادون قرمز برای فیلم شاهد (نشاسته) و نشاسته - اسید سیتریک (پنج درصد) را نشان می‌دهد. یک پیک در فیلم‌های حاوی اسید سیتریک در عدد موجی 1732 cm^{-1} که توسط فلش (شکل ۷-B) نشان داده شده است که مربوط به پیوندهای کربوکسی و استر کربونیلی می‌باشد (Yang *et al.*, 1991; Reddy *et al.*, 2010). که تأیید بر پیوند عرضی بین نشاسته واکسی و اسید سیتریک است. بررسی بیشتر طیف شاهد و فیلم‌های حاوی اسید سیتریک پیک 3362 cm^{-1} را نشان می‌دهد که مربوط به رطوبت و گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد.

در شکل ۸ تأثیر افزودن متیل سلولز بر فیلم‌های نشاسته را بر طیف مادون قرمز نشان می‌دهد. با افزودن متیل سلولز به فیلم‌های سطح نمودار و پیک‌های فیلم‌های نشاسته واکسی حاوی متیل سلولز کاهش یافته و پیک‌ها به عدد موجی کمتر میل نموده که نشان دهنده افزایش اثر متقابل بین متیل سلولز و نشاسته است.



شکل ۵ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای فیلم‌های نشاسته واکسی در بزرگنمایی (A) 4000x و (C) 2000x؛ و فیلم حاوی سیتریک اسید در بزرگنمایی (B) 4000x و در بزرگنمایی (D) 2000x.



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای فیلم‌های نشاسته واکسی در بزرگنمایی‌های (A) 200x و (C) 500x؛ و فیلم حاوی متیل سلولز در بزرگنمایی‌های (B) 200x و (D) 500x

دارد. نقش اسید سیتریک، به مقدار استفاده آن در فیلم حاصل از مخلوط آن‌ها بستگی دارد. همانطور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود، با افزودن اسید سیتریک تا ۱۰ درصد وزنی، مقاومت کششی فیلم نشاسته افزایش می‌یابد.

در حالیکه با افزایش غلظت آن به ۱۵-۲۰ درصد وزنی، میزان انعطاف‌پذیری و ازدیاد طول تا نقطه پارگی افزایش می‌یابد. از این نتایج می‌توان دریافت که اسید سیتریک در غلظت‌های کمتر از ۱۰ درصد نقش اتصال دهندهٔ عرضی دارد. در حالی که افزایش اسید سیتریک بیش از ۱۰ درصد نقش نرم‌کنندگی را ایفا می‌کند. در نتیجه مقاومت کششی کاهش، در حالیکه انعطاف‌پذیری و ازدیاد طول افزایش می‌یابد. افزایش میزان اسید سیتریک از ۱۰ به ۲۰ درصد مقاومت کششی از ۳۳/۹۸ MPa به ۱۰/۸۲ MPa کاهش یافته و درصد ازدیاد طول تا نقطه پارگی از ۱۲/۸۰ به ۵۸/۹۳ درصد افزایش می‌یابد. نینگ و همکاران (۲۰۰۷) نتیجه مشابهی را برای تأثیر اسید سیتریک بر روی خواص مکانیکی مخلوط پلیمر نشاسته - پلی اتیلن با چگالی کم گزارش کردند، اما برخی از محققین نتایجی متفاوت از نتایج بدست آمده در این مطالعه گزارش کرده‌اند. به عنوان مثال شی

بررسی طیف فیلم‌های شاهد و فیلم تیمار شده با متیل سلولز پیک‌ها پهن در عدد موجی 3362 cm^{-1} را نشان می‌دهد (شکل ۸) که مربوط به مقداری رطوبت و گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد. مقدار این پهن در فیلم شاهد نسبت فیلم‌های حاوی متیل سلولز بیشتر می‌باشد. مطالعه طیف سنجی مادون تأیید بر نتایج خواص مکانیکی و نفوذپذیری آن‌ها به بخار آب می‌باشد.

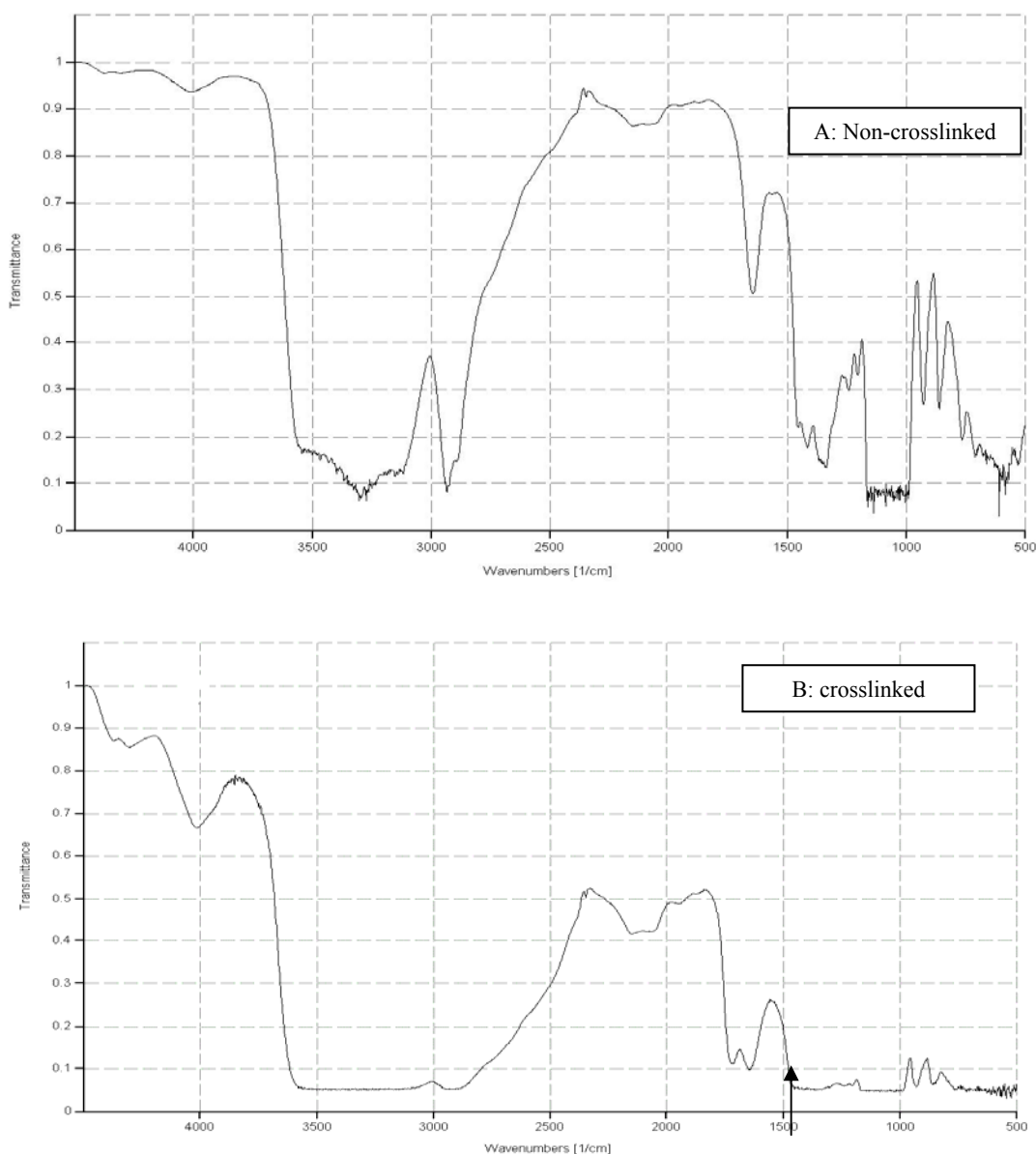
خواص مکانیکی

خواص مکانیکی حاصل از آزمون کشش در جدول ۵ نشان داده شده است. ویژگی‌های مکانیکی یک پلیمر توسط اتصال دهنده‌های عرضی و نرم‌کننده‌ها تحت تأثیر قرار می‌گیرد. معمولاً اتصال دهنده‌های عرضی و نرم‌کننده‌ها اثر متضاد بر روی خواص مکانیکی فیلم‌ها دارند. به طور کلی با افزایش میزان اتصال دهنده‌های عرضی استحکام کششی افزایش یافته، در حالیکه انعطاف‌پذیری و ازدیاد طول تا نقطه پارگی کاهش می‌یابد. در حالیکه نرم‌کننده‌ها اثر معکوسی را دارا هستند (Sreedhar *et al.*, 2005). اسید سیتریک در فیلم نشاسته هم نقش اتصال دهندهٔ عرضی و هم اثر نرم‌کننده

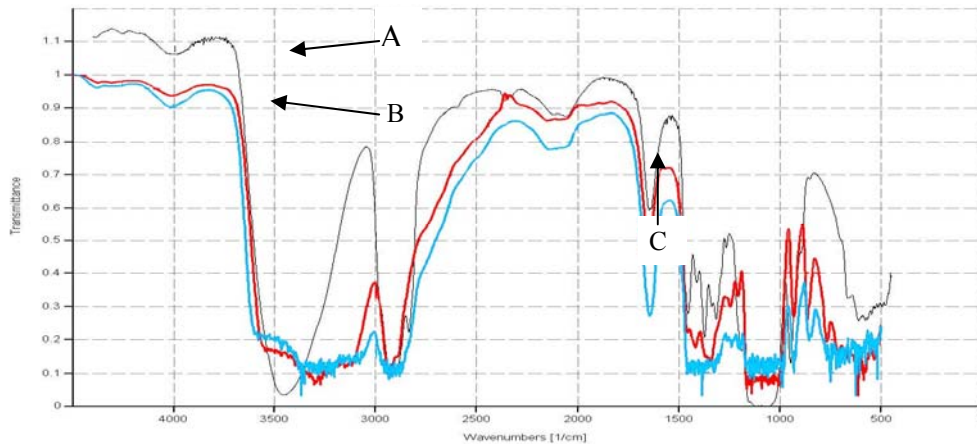
نشاسته نشان می‌دهد. با افزایش میزان متیل سلولز مقاومت کششی فیلم نشاسته افزایش می‌یابد. با افزودن ۴۰ و ۵۰ درصد متیل سلولز، مقاومت کششی به ترتیب ۱ و ۱/۱۲ برابر افزایش نشان می‌دهد با افزایش میزان متیل سلولز از صفر به ۵۰ درصد، مقاومت کششی به طور معنی داری از ۱۷/۹۵ به ۳۸/۹۳ MPa افزایش می‌یابد. تغییرات مشابهی در مدول الاستیکی مشاهده شد. بر هم کنش‌های قوی بین مولکولی بین نشاسته و متیل سلولز به دلیل شباهت ساختاری این دو ماده می‌باشد که موجب تقویت مقاومت کششی فیلم می‌شود.

وهمکاران (۲۰۰۸) گزارش کردند که با افزایش میزان اسید سیتریک (از ۵ تا ۳۰ درصد) در فیلم پلی وینیل الکل - نشاسته، مقاومت کششی کاهش نمی‌یابد در حالیکه درصد ازدیاد طول تا نقطه پارگی افزایش معنی‌داری از خود نشان می‌دهد. از طرف دیگر ما و همکاران (۲۰۰۹) تنها اثر اتصال دهنده عرضی نشاسته اصلاح شده توسط اسید سیتریک را بر روی خواص مکانیکی فیلم نشاسته طبیعی گزارش کردند (که افزایش مقاومت کششی و کاهش ازدیاد طول تا نقطه پارگی را نشان می‌دهد).

جدول ۶ تأثیر میزان متیل سلولز را بر روی خواص مکانیکی



شکل ۷- تأثیر اسید سیتریک بر روی طیف مادون قرمز فیلم‌های نشاسته در محدوده (۵۰۰ - ۴۰۰۰ cm⁻¹): S :A ، S :B (CA(1: 0.05, w/w) :S



شکل ۸- تأثیر متیل سلولز بر روی طیف مادون قرمز فیلم‌های نشاسته در محدوده (۵۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹) (S:MC (1: 0.30, w/w):C, S :B ,MC :A)

جدول ۵- تأثیر اسید سیتریک بر روی خواص مکانیکی (نیروی کششی، مقاومت کششی، مدول الاستیک و ازدیاد طول تا نقطه پارگی) فیلم‌های نشاسته واکسی

نمونه	مقاومت کششی (MPa)	ازدیاد طول تا نقطه پارگی (%)	مدول الاستیک (MPa)
S	۱۷/۹۵ ^c	۱/۹۴ ^c	۶۰۹/۷۵ ^a
S/CA(5%)	۲۴/۴۴ ^b	۹/۴۴ ^d	۲۹۷/۴۱ ^c
S/CA(10%)	۳۳/۹۸ ^a	۱۲/۸۰ ^c	۴۵۳/۶۸ ^b
S/CA(15%)	۱۳/۱۱ ^d	۳۹/۵۱ ^b	۲۲۲/۱۳ ^d
S/CA(20%)	۱۰/۸۲ ^d	۵۸/۹۳ ^a	۲۰۸/۶۳ ^d

میانگین‌های دارای حروف مشابه در یک ستون بر اساس آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد تفاوت معنی‌داری با یکدیگر ندارند.

جدول ۶- تأثیر متیل سلولز بر روی خواص مکانیکی (مقاومت کششی، مدول الاستیک و ازدیاد طول تا نقطه پارگی) فیلم‌های نشاسته واکسی

نمونه	مقاومت کششی (MPa)	ازدیاد طول تا نقطه پارگی (%)	مدول الاستیک (MPa)
S	۱۷/۹۵ ^c	۱/۹۴ ^d	۶۰۹/۷۵ ^d
10SM	۱۷/۱۲ ^c	۱۳/۸۲ ^b	۸۱۲/۵۰ ^c
20SM	۱۹/۶۵ ^c	۱۴/۸۴ ^a	۹۰۸/۲۹ ^{ab}
30SM	۳۲/۶۶ ^b	۹/۹۰ ^c	۱۱۱۹/۲۶ ^{abc}
40SM	۳۵/۹۳ ^{ab}	۸/۳۳ ^c	۱۲۴۷/۷۰ ^{ab}
50SM	۳۸/۲۰ ^a	۸/۲۷ ^c	۱۴۳۱/۴۸ ^a

میانگین‌های دارای حروف مشابه در یک ستون بر اساس آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد تفاوت معنی‌داری با یکدیگر ندارند.

نتیجه گیری

اضافه نمودن اسید سیتریک موجب اتصالات عرضی بین مولکول‌های نشاسته و موجب بازدارندگی فیلم‌ها نسبت به بخار آب شده است. افزودن غلظت اسید سیتریک تا ۵ درصد، موجب کاهش WVTR و WVP شد. افزودن اسید سیتریک بیش از حد معینی پارامترهای مذکور را افزایش داده است. نفوذپذیری نسبت به اکسیژن در فیلم نشاسته حاوی اسید سیتریک تا ۱۰ درصد نسبت به نشاسته

افزایش میزان متیل سلولز از صفر به ۲۰ درصد، درصد موجب ازدیاد طول تا نقطه پارگی می‌شود (از ۱/۹۴ به ۱۴/۸۴) افزایش می‌یابد. در حالیکه افزایش بیشتر از ۲۰ درصد این ویژگی کاهش می‌یابد. بطور کلی می‌توان نتیجه گرفت که افزودن متیل سلولز به فیلم نشاسته باعث افزایش ازدیاد طول تا نقطه پارگی (نسبت به نشاسته طبیعی) می‌شود ولی افزایش زیادتر آن تأثیر چشمگیری ندارد.

را تأیید می‌کند.

افزودن متیل سلولز (۳۰ درصد) موجب افزایش بازدارندگی فیلم نشاسته در برابر رطوبت و اکسیژن گردید. در حالیکه که میزان متیل سلولز به ۵۰ درصد افزایش یافت، نفوذپذیری فیلم‌ها نسبت به بخار آب و اکسیژن افزایش یافت. خواص مکانیکی نیز روند تغییرات مشابهی را نشان داد. فیلم‌های نشاسته حاوی ۵ درصد اسید سیتریک یا حاوی ۳۰ درصد متیل سلولز می‌تواند برای پوشش میوه‌ها استفاده شوند.

کاهش یافت (عدد پراکسید از ۵/۹۹ به ۱/۶۳ کاهش یافت)، در حالیکه میزان اسید سیتریک به ۲۰ درصد افزایش یافت، عدد پراکسید به ۲/۷۵ افزایش یافت. افزایش اسید سیتریک تا ۱۰ درصد ممانعت-کنندگی فیلم‌ها در مقابل بخار آب و اکسیژن را افزایش می‌دهد. در حالیکه مقدار اسید سیتریک از ۲۰ درصد تجاوز کند نقش نرم‌کنندگی را ایفا می‌کند. نتایج مشابهی برای پارامترهای مکانیکی (افزایش مقاومت کششی و مدول الاستیسیه) حاصل شد. نتایج حاصل از طیف سنجی مادون قرمز نتایج نفوذپذیری به بخار آب و خواص مکانیکی

منابع

- 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*. 100, 2542–2548.
- Borredon, E., Bikiaris, D., Prinios, J., Panayiotou, C., 1997, Properties of fatty acid esters of starch and their blends with LDPE. *Journal of Applied Polymer Science*. 65, 705–721.
- Gaspar, M., Benko, Z. S., Dogossy, G., Reczey, K., and Czigany, T. 2005. Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. *Polymer Degradation and Stability*. 90, 563-569.
- Guilbert, S. 1986 .Technology and application of edible protective films. In *Food Packaging and Preservation*. Mathlouthi, M., Ed., Elsevier Applied Science: London, UK. pp. 371- 394.
- Kristo, E., and Biliaderis, C. G., 2007, Physical properties of starch nanocrystal in forced films. *Carbohydrate Polymers*. 29(1), 254–259.
- Krumova, M., Lopez, D., Benavente, R., Mijangos, C., Perena, J. M., 2000, Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol). *Polymer*. 41, 9265.
- 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.
- Mali, S., Sakanaka, L. S., Yamashita, F., and Grossmann, M. V. E., 2005, Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*. 60, 283–289.
- 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.
- 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.
- Ou, S., Wang, Y., Tang, S., Huang, C., and Jackson, M. G., 2005, Role of ferulic acid in preparing edible films from soy protein isolate. *Journal of Food Engineering*. 70, 205–210.
- Park, S. K., Hettiarachchy, N. S., and Were, L., 2000, Degradation Behavior of Soy Protein Wheat Gluten Film in Simulated Soil Conditions. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 3027-3031.
- Psomiadou, E., Arvanitoyannis, I., and Yamamoto, N., 1996, Edible films made from natural resources; microcrystalline cellulose (MCC), methylcellulose (MC) and corn starch and polyols—Part 2. *Carbohydrate Polymers*. 31, 193-204.
- 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.
- Reddy, N., & Yang, Y., 2010, Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry*. 118, 702-711.
- Shi, R., Bi, J., Zhang, Z., Zhu, A., Chen, D., Zhou, X., et al. 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.
- 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.
- Sreedhar, B., Sairam, M., Chattopadhyay, D. K., Syamala Rathnam, P. A., Mohan Rao, D. V., 2005, Thermal, mechanical, and surface characterization of starch poly(vinyl alcohol) blends and borax cross-linked films. *Journal of Applied Polymer Science*. 96, 1313–1322.
- Standard test method for water vapor transmission of material. Standard Designation: E96. In *Annual Book of ASTM*, ASTM, 2002
- Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. Standard Designation: D 882 - 02. *Annual Book of ASTM Standards*, 14.02, United States, ASTM 2007a.
- Vilaseca, F., Mendez, J. A., Pelach, A., Llop, M., Canigueral, N., Girones., J, et al., 2007, Composite materials derived from biodegradable starch polymer and jute strands. *Process Biochemistry*, 42, 329–334.

Yang, C. Q., and Andrews, B. A. K., 1991, Infrared spectroscopic studies of the non-formaldehyde durable press finishing of cotton fabrics by use of polycarboxylic acids. *Journal of Applied Polymer Science*. 43, 1609–1616.

Yang, J., Webb, A., and Ameer, G., 2004, Novel citric acid-based biodegradable elastomers for tissue engineering. *Advanced Materials*. 16, 511–516.

Yin, Y., Li, J., Liu, Y., Li, Z., 2005, Starch crosslinked with poly(vinyl alcohol) by boric acid. *Journal of Applied Polymer Science*. 96, 1394–1397.