



تأثیر نوع نشاسته و مقدار گلیسرول بر خواص کششی و جذب رطوبت فیلم نشاسته‌های گرمانرم تهیه شده به روش اختلاط مذاب

محمد رضا عبدالهی مقدم^۱، سید محمد علی رضوی^{۲*}، یوسف جهانی^۳، ناصر صداقت^۴

۱. دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲. استاد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۳. دانشیار، گروه پلاستیک، پژوهشکده فرایند پلیمرها، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

۴. دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

(تاریخ دریافت: ۹۵/۷/۸، تاریخ پذیرش: ۹۵/۸/۱۲)

چکیده

در این تحقیق، فیلم‌های انواع نشاسته گرمانرم به روش اختلاط مذاب تهیه شدند و تأثیر نوع نشاسته (گندم، ذرت و سیب زمینی) و مقدار نرم‌کننده گلیسرول بر خواص کششی و جذب رطوبت آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده نشان داد که با افزایش درصد وزنی گلیسرول از ۲۵ به ۴۰ برای نشاسته‌های گرمانرم گندم، ذرت و سیب‌زمینی، میانگین مقادیر مقاومت کششی فیلم مشروط شده آن‌ها در رطوبت نسبی ۵۳٪ و دمای ۲۵ °C به مدت ۴۸ ساعت، به ترتیب از ۳، ۳/۷ و ۴/۴ به ۱/۱، ۱/۵ و ۱/۴ مگاپاسکال و میانگین مقادیر مدول الاستیک به ترتیب از ۲۵، ۳۲/۴ و ۳۸/۳ به ۱، ۱/۵ و ۲/۹ مگاپاسکال کاهش یافت. همچنین با افزایش درصد وزنی گلیسرول از ۲۵ تا ۳۰ برای نشاسته‌های گرمانرم گندم، ذرت و سیب‌زمینی، میانگین مقادیر درصد افزایش طول تا نقطه پارگی فیلم آن‌ها به ترتیب از ۲۰/۵، ۱۸/۳ و ۳۱/۳ به ۹۱/۵، ۷۲/۷ و ۵۰/۳ افزایش و سپس با افزایش از ۳۰ تا ۴۰ به ترتیب به ۳۷/۳، ۳۴/۵ و ۳۱/۶ کاهش یافت. همچنین افزایش درصد وزنی گلیسرول موجب افزایش مقدار جذب رطوبت فیلم‌های هر ۳ نوع نشاسته گرمانرم شد، به طوری که با افزایش درصد وزنی گلیسرول از ۲۵ به ۳۵، میانگین مقادیر جذب رطوبت فیلم‌های نشاسته گرمانرم گندم، ذرت و سیب‌زمینی نگهداری شده در رطوبت نسبی ۸۴٪ به مدت ۷ روز به ترتیب از ۲۹/۹، ۲۶/۸ و ۳۶/۸ به ۳۰/۸، ۳۴/۶ و ۴۱/۷ افزایش یافت. داده‌های منحنی‌های همدمای جذب رطوبت تعادلی برای فیلم‌های ۳ نوع نشاسته گرمانرم توسط مدل پلگ مدل‌سازی شدند که ضرایب همبستگی به‌دست آمده بیانگر مناسب بودن مدل مذکور برای پیش‌بینی تغییرات مقدار جذب رطوبت فیلم‌ها با رطوبت نسبی محیط بودند.

واژه‌های کلیدی: نشاسته، گلیسرول، خواص کششی، جذب رطوبت، گرمانرم، فیلم.

1- مقدمه

با افزایش آگاهی‌های عمومی درباره صدماتی که پلاستیک‌های مصنوعی زیست تخریب ناپذیر با منشا نفتی به محیط زیست وارد می‌کنند، در سال‌های اخیر توجه بسیاری از محققان بر پلیمرهای طبیعی مانند کربوهیدرات‌ها و پروتئین‌ها به‌عنوان ماده اولیه برای تهیه پلاستیک‌های زیست تخریب پذیر متمرکز شده است. در این میان نشاسته به دلیل سهولت تولید انبوه، ارزانی نسبی و فراوانی بیش از سایر پلیمرهای زیستی طبیعی مورد توجه واقع شده است [1].

نشاسته بخش قابل توجهی از ترکیبات دانه‌های غلاتی مانند گندم، برنج، جو و ذرت، غده‌های سیب‌زمینی و ریشه‌ها و ساقه‌های گیاهان دیگر را تشکیل می‌دهد. این ماده در گیاهان به صورت گرانول‌هایی که اندازه، شکل و ساختار آن‌ها وابسته به منبع اولیه آن می‌باشد وجود دارد. اگرچه اجزاء اصلی همه انواع نشاسته، پلیمرهای زیستی آمیلوز و آمیلوپکتین می‌باشند اما با توجه به متفاوت بودن نسبت این دو ماده در انواع مختلف نشاسته، تنوع قابل ملاحظه‌ای در ساختار و ویژگی‌های آن‌ها وجود دارد [1]. هم‌چنین اغلب نشاسته‌های تجاری حاوی حدود 25٪ آمیلوز بوده و مابقی را آمیلوپکتین تشکیل می‌دهد [2]. قطر گرانول‌های نشاسته از کمتر از 1 میکرون تا بیش از 100 میکرون متغیر بوده و ممکن است دارای اشکال منظمی چون کروی، بیضی و چندوجهی یا به‌طور کلی نامنظم باشند. نشاسته خالص خشک دارای دمای ذوب °C 220-240 یعنی بالاتر از دمای شروع تخریب آن (°C 220) می‌باشد. بنابراین با فرایندهای معمول در صنایع پلیمری نمی‌توان از آن محصول تهیه کرد، اما در مواردی به منظور پایین آوردن قیمت محصول و هم‌زمان افزایش زیست‌تخریب پذیری آن، به عنوان ماده پرکننده و یا تقویت‌کننده در تهیه مواد مرکب² پلیمری استفاده شده است. تحقیقات بسیاری تاکنون برای اختلاط نشاسته با پلیمرهای زیست تخریب ناپذیر [3، 4] و نیز پلیمرهای زیست‌تخریب پذیر [5، 6] انجام شده است.

نشاسته در عدم حضور آب (یا مقادیر کم آب) و در حضور نرم‌کننده‌های غیر فرار (عمدتاً گلیسرول)، در درون اکسترودر یا مخلوط‌کن داخلی³ یا تجهیزات با کارکرد مشابه و تحت

فرایندهای مکانیکی و حرارتی به نشاسته گرمانرم یا نرم‌شده¹ تبدیل شده که با دارا شدن قابلیت شکل‌پذیری توسط حرارت می‌توان از آن در تولید انواع مواد بسته‌بندی از جمله فیلم‌ها استفاده کرد. طی فرایند مذکور با برهمکنش ماده نرم‌کننده و نشاسته در سطح مولکولی و شکسته شدن پیوندهای هیدروژنی مابین ماکرومولکول‌های نشاسته، نشاسته نیمه کریستالی به ماده‌ای یکنواخت‌تر و آمورف‌تر تبدیل می‌شود. خصوصیات فیزیکومکانیکی نشاسته گرمانرم تابع عواملی مانند نوع نشاسته، نسبت آمیلوز و آمیلوپکتین در آن، نوع و مقدار ماده نرم‌کننده مورد استفاده، شرایط محیطی مانند رطوبت، دما و غیره می‌باشد [1]. به علت تغییرات پیچیده‌ای که در نشاسته طی فرایندپذیری در دماهای بالا رخ می‌دهد و نیز شرایط متفاوت اندازه‌گیری خصوصیات، نتایجی که برای خصوصیات نشاسته گرمانرم توسط محققین مختلف منتشر شده با یکدیگر سازگار نیستند. نشاسته گرمانرم همانند سایر زیست‌پلیمرها اگرچه خواص ممانعت‌کنندگی خوبی در برابر اکسیژن و دی‌اکسیدکربن دارد، اما نسبت به پلیمرهای سنتزی، دارای خواص مکانیکی ضعیف به‌ویژه مقاومت‌کششی² و مدول الاستیک³ پایین بوده و به‌علاوه ماده‌ای بسیار آبدوست است که موجب حساسیت زیاد فیلم و سایر محصولات ساخته شده از آن به رطوبت و در نتیجه افت خواص مکانیکی و ممانعت‌کنندگی آن در محیط‌های با رطوبت متوسط و بالا می‌شود [7، 8]. یکی از روش‌های بسیار توصیه شده برای رفع نواقص مذکور و در عین حال حفظ خاصیت زیست‌تخریب پذیری محصول نهایی، ترکیب کردن آن با پلیمر زیست تخریب پذیر سنتزی می‌باشد [9، 10].

افزایش در محتوای نرم‌کننده نشاسته گرمانرم موجب کاهش مقاومت‌کششی و مدول الاستیک فیلم آن می‌شود اما تغییرات درصد افزایش طول تا نقطه پارگی⁴ فیلم با محتوای نرم‌کننده، وابسته به محدوده مورد مطالعه درصد وزنی نرم‌کننده می‌باشد. نتایج مطالعات لوردین و همکاران [11] روی تغییرات خواص کششی فیلم نشاسته گرمانرم سیب‌زمینی تهیه شده با روش قالب‌گیری محلول⁵ و مشروط‌شده به مدت 48 ساعت در

1. Plasticized or Thermoplastic Starch
2. Tensile Strength or Stress at peak, TS
3. Elastic Modulus, EM
4. Percentage of elongation at break, E
5. Solution casting

1. Natural biopolymer
2. Composites
3. Internal mixer

فیلم‌های نگه‌داری شده در رطوبت‌های نسبی مختلف گزارش کرده اند [18، 19].

تاثیر نوع نشاسته بر خواص کششی فیلم‌های نشاسته گرمانرم تهیه شده موضوع مورد مطالعه برخی پژوهشگران بوده است. از آن‌جا که پلیمر زیستی آمیلوپکتین شاخه‌ای و پلیمرزیستی آمیلوز خطی می‌باشد، بنابراین درگیری فیزیکی¹ میان زنجیرهای پلیمری در نشاسته گرمانرم سیب‌زمینی، که دارای درصد وزنی بیشتری از آمیلوپکتین به نسبت نشاسته‌های گرمانرم ذرت و گندم بوده و نیز متوسط درجه پلیمریزاسیون آمیلوز آن (3000) بیش‌تر از متوسط درجه پلیمریزاسیون آمیلوز ذرت و گندم (800) است، بیش‌تر می‌باشد [20، 21]. به نظر می‌رسد که این عامل می‌تواند سبب شود که فیلم‌های نشاسته گرمانرم سیب‌زمینی نسبت به دو نوع نشاسته گرمانرم دیگر دارای مقاومت کششی و مدول الاستیک بیش‌تر و درصد افزایش طول تا نقطه پارگی کم‌تر باشند [20، 22 و 23].

هم‌چنین مقایسه نتایج منتشر شده توسط پژوهشگران مختلف برای مقدار جذب رطوبت انواع فیلم‌های نشاسته گرمانرم، نشان می‌دهد که در رطوبت نسبی محیط و محتوای گلیسرول یکسان، فیلم‌های نشاسته گرمانرم سیب‌زمینی به دلیل ویژگی‌های ساختاری سیب‌زمینی از جمله دارا بودن سایت‌های جذب رطوبت بیش‌تر (به‌دلیل داشتن محتوای آمیلوپکتین بیش‌تر نسبت به فیلم‌های نشاسته‌های گرمانرم گندم و ذرت) دارای مقدار جذب رطوبت بیش‌تری نسبت به فیلم‌های نشاسته‌های گرمانرم گندم و ذرت می‌باشند [17-15].

آگاهی از تاثیر درصد وزنی گلیسرول در نشاسته گرمانرم و نیز نوع نشاسته بر خواص کششی و مقدار جذب رطوبت فیلم‌های نشاسته گرمانرم، کمک قابل توجهی در انتخاب نشاسته گرمانرم برای اختلاط با پلیمرهای سنتزی و غیرسنتزی به‌منظور تهیه آمیزه‌هایی به‌عنوان مواد اولیه برای مصارف بسته بندی و غیره دارد. با توجه به این که در اکثر تحقیقات انتشار یافته برای تهیه آمیزه نشاسته گرمانرم و پلیمرهای مصنوعی به روش اختلاط مذاب، از انواع نشاسته گرمانرم با مقدار گلیسرول در محدوده 20-35 درصد وزنی نشاسته گرمانرم استفاده شده است [18، 19] بنابراین هدف از انجام این پژوهش، بررسی تاثیر مقدار گلیسرول در نشاسته‌های گرمانرم گندم، ذرت

رطوبت نسبی 57٪ و دمای °C 25 با درصد وزنی گلیسرول در مخلوط اولیه نشاسته / گلیسرول / آب در محدوده 0-24/2 نشان داد که با افزایش درصد وزنی گلیسرول در محدوده مورد نظر، مقاومت کششی فیلم‌های تهیه شده از 44 مگاپاسکال به حدود 3 مگاپاسکال کاهش یافت در صورتی که با افزایش درصد وزنی گلیسرول از 0 تا 12، درصد افزایش طول تا نقطه پارگی از 7 به 3 کاهش و سپس با افزایش آن از 12 تا 24/2، درصد افزایش طول تا نقطه پارگی از حدود 3 به تقریباً 40 افزایش یافت. هم‌چنین اوریوس و همکاران [12] گزارش کردند با افزایش نسبت وزنی گلیسرول به نشاسته گندم در مخلوط اولیه نشاسته / گلیسرول / آب از 0/135 به 0/538، مقاومت کششی و مدول الاستیک فیلم‌های تهیه شده با اکسترودر و مشروط‌شده به مدت 2 هفته در رطوبت نسبی 50٪ و دمای °C 23 به‌طور معنی‌داری کاهش و درصد افزایش طول تا نقطه پارگی آن‌ها تا نسبت وزنی 0/257 افزایش و سپس با افزایش نسبت وزنی تا 0/538، به‌طور معنی‌داری کاهش یافت. نتایج مشابهی توسط سایر محققین برای تاثیر افزایش در محتوای گلیسرول نشاسته گرمانرم بر مقاومت کششی و افزایش طول تا نقطه پارگی فیلم‌های به‌دست آمده گزارش شده است [13-15].

هم‌چنین با افزایش مقدار نرم‌کننده‌های پلی‌الی نشاسته گرمانرم، از آن‌جا که این نرم‌کننده‌ها خاصیت آبدوستی دارند، مقدار جذب رطوبت فیلم‌های آن‌ها افزایش می‌یابد. نتایج پژوهش‌های دای و همکاران [16] بر روی فیلم‌های نشاسته گرمانرم ذرت نگه‌داری شده به مدت 7 روز در رطوبت‌های نسبی مختلف و دمای °C 20 نشان داد که با افزایش درصد وزنی گلیسرول به نشاسته خشک از 25 به 35، مقدار جذب رطوبت (درصد وزنی رطوبت جذب شده به نشاسته گرمانرم خشک) فیلم‌های نگه‌داری شده در رطوبت‌های نسبی 44٪ و 68٪ به‌طور معنی‌داری افزایش یافت. هم‌چنین لوردین و همکاران [17] گزارش کردند که با افزایش درصد وزنی گلیسرول به نشاسته سیب‌زمینی خشک از 12/3 به 40، مقدار جذب رطوبت فیلم‌های نشاسته گرمانرم نگه‌داری شده در رطوبت‌های نسبی 57٪ و 70٪ افزایش معنی‌داری را نشان داد. سایر پژوهشگران نتایج مشابهی را برای تاثیر افزایش مقدار گلیسرول نشاسته گرمانرم بر مقدار جذب رطوبت

1. Entanglement

اختلاط 55 cm^3 و ضریب پرشدگی 0/75 به مدت 10 دقیقه در دمای 130°C و دور 60 RPM تبدیل به نشاسته گرمانرم مربوطه شدند. نشاسته گرمانرم به دست آمده سرد و سپس خرد شده و مقدار لازم از آن درون قالب استیلی از پیش ساخته شده به ابعاد $120 \times 120 \times 0/5 \text{ mm}$ قرار گرفته و آنگاه با دستگاه مینی پرس دستی گرم Toyoseiki ساخت کشور ژاپن مدت 5 دقیقه در دمای 140°C پیش گرم و مدت 2 دقیقه در همان دما و فشار 20 MPa گرم و پس از سرد شدن با پرس سرد اتوماتیک تا دمای محیط، فیلم به دست آمده توسط کاتر از قالب جدا شد.

2-3- اندازه‌گیری خواص کششی فیلم‌ها

خواص کششی نمونه‌های فیلم‌ها شامل مقاومت کششی و درصد افزایش طول تا نقطه پارگی با استفاده از دستگاه Universal Test Machine مدل Santam STM-20 ساخت ایران و مطابق با استاندارد ASTM D 882 - 02 اندازه‌گیری شد [24]. قبل از اندازه‌گیری، فیلم‌ها در رطوبت و دمای مورد نظر (رطوبت‌های نسبی 23٪ و 53٪ و دمای 25°C) به مدت 48 ساعت مشروط شده و آنگاه از هر یک 3 نمونه به ابعاد $15 \times 100 \text{ mm}$ با کاتر بریده و خواص کششی آن‌ها اندازه‌گیری و پس از رسم منحنی تنش-کرنش مقادیر مقاومت کششی و درصد افزایش طول تا نقطه پارگی تعیین و مقادیر مدول الاستیک را برابر شیب ناحیه خطی منحنی در نظر گرفته و میانگین مقادیر کششی به دست آمده گزارش شد. از لود سل 200 نیوتن برای دستگاه استفاده شد و فاصله دو فک 50 میلی‌متر و سرعت حرکت فک بالایی در 50 میلی‌متر بر دقیقه تنظیم شد.

2-4- اندازه‌گیری گشتاور مورد نیاز مخلوط‌کن داخلی

طی فرایند گرمانرم شدن نشاسته‌ها

تغییرات گشتاور مورد نیاز مخلوط‌کن داخلی برحسب نیوتن‌متر با زمان برحسب ثانیه برای تهیه نشاسته‌های گرمانرم

و سیب‌زمینی در محدوده 25-43 درصد وزنی و نیز نوع نشاسته بر خواص کششی و مقدار جذب رطوبت فیلم‌های نشاسته گرمانرم تهیه شده با روش اختلاط مذاب و هم‌چنین مدل‌سازی داده‌های منحنی همدمای جذب رطوبت فیلم‌های آنها با مدل پلگ¹ بوده است.

2- مواد و روش‌ها

2-1- مواد

نشاسته گندم از شرکت نشاسته ممتاز ایران، نشاسته ذرت از شرکت گلوکوزان و نشاسته سیب‌زمینی از شرکت صنایع تبدیلی سیب‌زمینی الوند خریداری شدند. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نشاسته‌های مذکور در جدول (1) آورده شده است. گلیسرول از شرکت مرک آلمان و کلرید لیتیم، استات پتاسیم، کلرید منیزیم، کربنات پتاسیم، نیترات منیزیم، نیترات سدیم و کلرید پتاسیم از نوع تجاری با خلوص بالا از فروشندگان داخلی تهیه شدند.

2-2- تهیه فیلم‌ها

برای بررسی اثر مقدار گلیسرول بر خواص کششی و جذب رطوبت فیلم‌های نشاسته‌های گرمانرم گندم، ذرت و سیب‌زمینی، ابتدا هر یک از نشاسته‌های مذکور به‌طور جداگانه در 135°C به مدت 2 ساعت خشک شده و پس از سرد شدن در خشکانه حاوی سیلیکاژل، با محلول گلیسرول و آب برای تهیه مخلوط‌هایی با 5٪ وزنی آب و درصد‌های وزنی متفاوت گلیسرول در مخلوط نشاسته خشک و گلیسرول به صورت دستی کاملاً مخلوط شده و به مدت 24 ساعت در کیسه‌های آلومینیومی به‌منظور نفوذ گلیسرول به درون گرانول‌های نشاسته نگاه‌داری شدند. سپس مخلوط‌ها توسط دستگاه مخلوط‌کن داخلی از نوع برابندر مدل 55WTH ساخت کشور آلمان با حجم محفظه

1. Peleg model

جدول (1) ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نشاسته‌های گندم، ذرت و سیب‌زمینی

نوع نشاسته	رطوبت (%)	پروتئین (%)	چربی (%)	PH	خاکستر (%)	درصد وزنی آمیلوز (%)
گندم	10	حد اکثر 0/5	-	4/5 - 7	حد اکثر 0/2	25 - 28
ذرت	11/5	حد اکثر 0/7	جزئی	4/5 - 7	حد اکثر 0/3	25 - 27
سیب‌زمینی	18/5	حد اکثر 0/2	<0/15	5 - 8	حد اکثر 0/5	20 - 25

گندم، ذرت و سیب‌زمینی با درصدهای وزنی مختلف گلیسرول در قالب منحنی تغییرات گشتاور با زمان توسط رایانه متصل به دستگاه مخلوط‌کن داخلی ترسیم شد.

همدمای جذب رطوبت آن‌ها توسط مدل پلگ (معادله 2) مدل‌سازی شده و پارامترهای مدل و ضرایب همبستگی¹ شامل ضریب تعیین (R²)² و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE)³ توسط نرم افزار متلب⁴ تعیین شدند.

$$M = k_1 a_w^{n_1} + k_2 a_w^{n_2} \quad (2)$$

در این معادله M محتوای رطوبت تعادلی فیلم‌ها⁵ (گرم آب / گرم فیلم خشک)، a_w فعالیت آبی⁶ محیطی است که فیلم‌ها در آن مشروط می‌شوند و n_1, k_1, n_2, k_2 ثابت یا پارامترهای مدل هستند.

7-2- تجزیه و تحلیل آماری

از نرم افزار مینی‌تب⁷ 16 برای تحلیل آماری داده‌ها استفاده شد. تاثیر مقدار گلیسرول بر خواص کششی و جذب رطوبت فیلم‌های نشاسته‌های گرم‌انرم گندم، ذرت و سیب‌زمینی، با آزمون فاکتوریل در قالب طرح کاملا تصادفی و در 3 تکرار بررسی شد. میانگین‌ها با روش توکی⁸ و در سطح احتمال 5 درصد ($P < 0/05$) مقایسه شدند.

3- نتایج و بحث

3-1- خواص کششی

مقادیر خواص کششی برحسب درصد وزنی گلیسرول در مخلوط نشاسته خشک و گلیسرول برای نمونه‌های فیلم‌های نشاسته گرم‌انرم گندم، ذرت و سیب‌زمینی مشروط شده در رطوبت نسبی 53٪ و دمای 25 °C (برای این منظور فیلم‌ها در خشکانه حاوی محلول اشباع نیترات منیزیم قرار داده شده و خشکانه به مدت 48 ساعت در انکوباتور با دمای 25 °C قرار گرفت) در جدول (2) آورده شده است. هم‌چنین منحنی نمونه‌ای تنش-کرنش برای فیلم‌های نشاسته گرم‌انرم گندم، ذرت و سیب‌زمینی با 30 درصد وزنی گلیسرول در مخلوط نشاسته خشک و گلیسرول و مشروط شده در رطوبت نسبی 53٪ و دمای 25 °C در شکل (1) نشان داده شده است. همان‌طور

برای اندازه‌گیری مقدار جذب رطوبت فیلم‌های نشاسته‌های گرم‌انرم گندم، ذرت و سیب‌زمینی با مقادیر درصدهای وزنی گلیسرول در مخلوط نشاسته خشک و گلیسرول 25، 30 و 35، از هر فیلم 3 نمونه به ابعاد 20 × 20 mm با کاتر بریده و نمونه‌ها در خشکانه‌های حاوی محلول‌های اشباع نمک‌های کلرید لیتیم، استات پتاسیم، کلرید منیزیم، کربنات پتاسیم، نیترات منیزیم، نیترات سدیم و کلرید پتاسیم که به ترتیب رطوبت‌های نسبی 11، 23، 33، 43، 53، 73 و 84 درصد در دمای 25 °C ایجاد می‌کنند قرار داده شده و خشکانه‌ها به مدت 7 روز درون انکوباتور با دمای 25 °C قرار گرفتند. نمونه‌ها پس از رسیدن به تعادل رطوبتی، از خشکانه خارج شده و پس از برطرف کردن رطوبت سطحی، بلافاصله با ترازوی با دقت 0/0001 وزن شده (W) و سپس برای تبخیر رطوبت جذب شده، مدت 24 ساعت درون آون با دمای 105 °C قرار گرفته و پس از بیرون آوردن از آون مدت 1 ساعت درون خشکانه حاوی سیلیکاژل در دمای محیط سرد شده و بلافاصله با ترازوی با دقت 0/0001 وزن شدند (W_0). مقدار جذب رطوبت تعادلی نمونه‌ها (M) از رابطه (1) به‌دست آمده و میانگین مقادیر جذب رطوبت به‌دست آمده گزارش شد.

$$M = \left(\frac{W - W_0}{W_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

تغییرات مقدار جذب رطوبت تعادلی نمونه‌ها با رطوبت نسبی محیط برای فیلم انواع نشاسته گرم‌انرم تهیه شده با مقادیر مختلف گلیسرول در قالب منحنی‌های همدمای جذب رطوبت ترسیم شدند.

6-2- مدل‌سازی جذب رطوبت فیلم‌ها

به‌منظور پیش بینی مقدار جذب رطوبت تعادلی فیلم انواع نشاسته گرم‌انرم تهیه شده با مقادیر مختلف گلیسرول در محیط‌های با رطوبت نسبی مختلف، داده‌های منحنی‌های

1. Correlation coefficients

2. R-squared (R²)

3. root-mean-square error (RMSE)

4. MATLAB R2012b

5. Equilibrium Moisture Content (EMC)

6. Water Activity

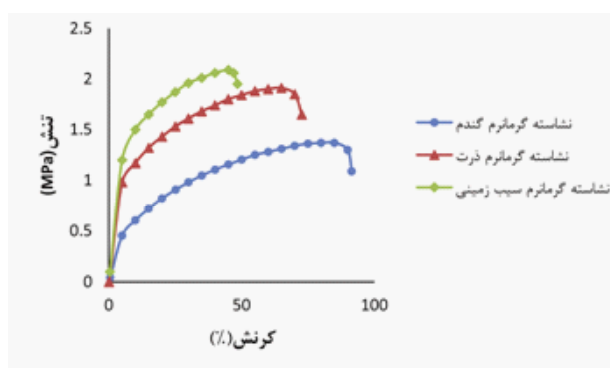
7. Minitab 16

8. Tukey method

جدول (2) مقادیر خواص کششی برحسب مقدار گلیسرول برای فیلم‌های انواع نشاسته گرمانرم مشروط شده در رطوبت نسبی 53٪ و دمای 25 °C

نوع نشاسته	درصد وزنی گلیسرول در مخلوط نشاسته خشک و گلیسرول (%)	E(%)	EM(MPa)	TS(MPa)
گندم	25	20/5±1/5 ^d	25±1/8 ^a	3/0±0/3 ^a
	27/5	53/4±3/6 ^b	11/3±0/6 ^b	2/7±0/3 ^a
	30	91/5±7/5 ^a	1/9±0/2 ^c	1/4±0/2 ^b
	32/5	58/7±3/8 ^b	1/5±0/2 ^c	1/0±0/1 ^{bc}
	35	53/4±4 ^b	1/3±0/2 ^c	0/8±0/1 ^c
	37/5	49/5±3/1 ^b	1/1±0/1 ^c	0/6±0/1 ^c
	40	37/3±2/5 ^c	1/0±0/1 ^c	0/5±0/1 ^c
ذرت	25	18/3±1/3 ^c	32/4±2/5 ^a	3/7±0/6 ^a
	27/5	43/8±3/2 ^b	13/5±1/2 ^b	3/3±0/5 ^a
	30	72/7±6/1 ^a	3/6±0/5 ^c	1/9±0/3 ^b
	32/5	43/9±3/5 ^b	2/4±0/4 ^c	1/7±0/4 ^b
	35	39/2±3/3 ^b	2/8±0/4 ^c	1/6±0/2 ^b
	37/5	42/6±4 ^b	2/1±0/3 ^c	1/3±0/2 ^b
	40	34/5±3/5 ^b	1/5±0/2 ^c	1/1±0/1 ^b
سیب‌زمینی	25	31/3±2/9 ^c	38/3±4/3 ^a	4/4±0/4 ^a
	27/5	45/5±4/8 ^{ab}	15/2±2/2 ^b	3/7±0/3 ^b
	30	50/3±4/3 ^a	4/3±0/5 ^c	2/1±0/3 ^c
	32/5	37/2±4/1 ^{bc}	4/3±0/7 ^c	2/0±0/2 ^{cd}
	35	44/9±4/6 ^{ab}	3/7±0/3 ^c	1/8±0/2 ^{cd}
	37/5	32/2±2/7 ^c	3/5±0/4 ^c	1/7±0/1 ^{cd}
	40	31/6±3/4 ^c	2/9±0/4 ^c	1/4±0/1 ^d

حروف غیر مشابه در هر ستون نشان دهنده معنی دار بودن اختلاف‌ها می‌باشد (P<0/05)



شکل (1) منحنی نمونه‌ای تنش- کرنش برای فیلم‌های نشاسته گرمانرم گندم، ذرت و سیب‌زمینی با 30 درصد وزنی گلیسرول و مشروط شده در رطوبت نسبی 53٪ و دمای 25 °C

که از نتایج جدول (2) مشاهده می‌شود در محدوده درصد مقاومت کششی و مدول الاستیک فیلم آن‌ها شد به طوری که با افزایش درصد وزنی گلیسرول در مخلوط نشاسته خشک و گلیسرول از 25 به 40 برای نشاسته‌های گرمانرم گندم، ذرت افزایش در محتوای گلیسرول، به طور معنی داری موجب کاهش

همه نمونه‌ها برابر 10 بود). نتایج نشان داد که با افزایش درصد وزنی گلیسرول در مخلوط اولیه نشاسته/گلیسرول/آب در محدوده مورد نظر، مقاومت کششی فیلم‌های تهیه شده از 6/74 به 2/05 مگاپاسکال کاهش یافت در حالی که با افزایش درصد وزنی گلیسرول از 20 تا 33، درصد افزایش طول تا نقطه پارگی از 68/1 به 136/7 افزایش و سپس با افزایش درصد وزنی از 33 تا 43، درصد افزایش طول تا نقطه پارگی از 136/7 به 80/4 کاهش یافت.

هم‌چنین نتایج جدول (2) و نیز شکل (1) نشان می‌دهند که در محدوده درصد وزنی گلیسرول مورد مطالعه، فیلم‌های نشاسته گرمانرم سیب‌زمینی دارای بیش‌ترین مقدار مقاومت کششی و مدول الاستیک و کم‌ترین مقدار درصد افزایش طول تا نقطه پارگی و برعکس فیلم‌های نشاسته گرمانرم گندم دارای کم‌ترین مقدار مقاومت کششی و مدول الاستیک و بیش‌ترین مقدار درصد افزایش طول تا نقطه پارگی می‌باشند. با توجه به این که نشاسته سیب‌زمینی به نسبت دو نشاسته دیگر دارای محتوای آمیلوپکتین بیش‌تری بوده و نیز متوسط درجه پلیمریزاسیون آمیلوز آن (3000) بیش‌تر از متوسط درجه پلیمریزاسیون آمیلوز ذرت و گندم (800) می‌باشد، بنابراین درگیری فیزیکی میان زنجیرهای پلیمری در نشاسته گرمانرم سیب‌زمینی نسبت به دو نشاسته گرمانرم دیگر بیش‌تر بوده و بنابراین فیلم‌های آن دارای انعطاف‌پذیری کم‌تری نسبت به فیلم‌های نشاسته گرمانرم ذرت و گندم می‌باشند [20، 21]. نتایج مطالعات هولمن و همکاران [22] بر روی نشاسته‌های گرمانرم سیب‌زمینی، ذرت و گندم نشان داد که فیلم‌های نشاسته گرمانرم سیب‌زمینی دارای کم‌ترین مقدار درصد افزایش طول تا نقطه پارگی و بیش‌ترین مقدار مقاومت کششی و بر عکس فیلم‌های نشاسته گرمانرم گندم دارای بیش‌ترین مقدار درصد افزایش طول تا نقطه پارگی و کم‌ترین مقدار مقاومت کششی می‌باشند. سایر پژوهشگران نتایج مشابهی را برای تاثیر نوع نشاسته بر خواص کششی فیلم‌های نشاسته گرمانرم تهیه شده گزارش کرده اند [20، 23].

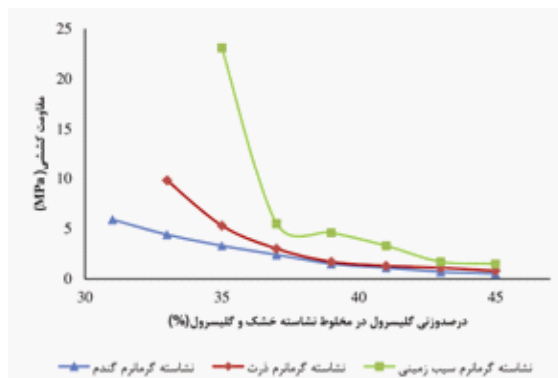
هم‌چنین تغییرات مقاومت کششی، مدول الاستیک و درصد افزایش طول تا نقطه پارگی برحسب درصد وزنی گلیسرول در مخلوط نشاسته خشک و گلیسرول برای نمونه‌های فیلم‌های

و سیب‌زمینی، میانگین مقادیر مقاومت کششی فیلم مشروط شده آن‌ها در رطوبت نسبی 53٪ و دمای °C 25 به ترتیب از 3، 3/7 و 4/4 به 0/5، 1/1 و 1/4 مگاپاسکال و میانگین مقادیر مدول الاستیک آن‌ها به ترتیب از 25، 32/4 و 38/3 به 1، 1/5 و 2/9 مگاپاسکال کاهش یافت. هم‌چنین با افزایش درصد وزنی گلیسرول در مخلوط نشاسته خشک و گلیسرول از 25 تا 30 برای نشاسته‌های گرمانرم گندم، ذرت و سیب‌زمینی، میانگین مقادیر درصد افزایش طول تا نقطه پارگی فیلم آن‌ها به ترتیب از 20/5، 18/3 و 31/3 به 91/5، 72/7 و 50/3 افزایش و سپس با افزایش از 30 تا 40 به ترتیب به 37/3، 34/5 و 31/6 کاهش یافت.

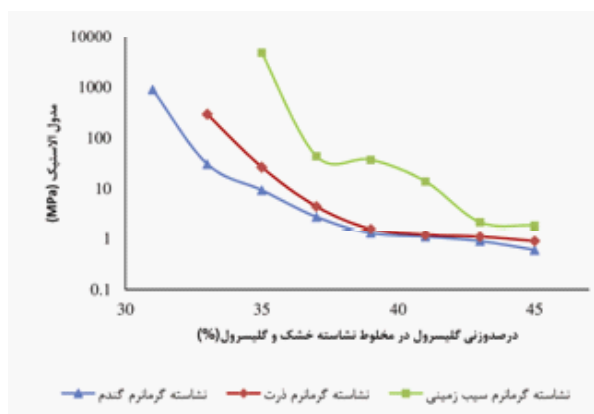
در واقع مواد نرم‌کننده دارای گروه‌های هیدروکسیل مانند گلیسرول، سوربیتول و گلاکول‌ها، با ایجاد برهمکنش با زنجیرهای نشاسته، برهمکنش‌های بین مولکولی را در نشاسته کاهش داده و باعث کاهش مقاومت کششی و به‌طور همزمان موجب تحرک بیش‌تر زنجیرهای ماکرومولکولی نشاسته شده و باعث بالا رفتن درصد افزایش طول تا نقطه پارگی فیلم آن می‌شوند [25، 26]. بالا رفتن درصد افزایش طول تا نقطه پارگی با افزایش مقدار ماده نرم‌کننده، فقط برای محدوده خاصی از محتوای گلیسرول اتفاق می‌افتد و خارج از این محدوده، افزایش مقدار ماده نرم‌کننده می‌تواند موجب کاهش درصد افزایش طول تا نقطه پارگی شود که به این پدیده اثر ضد نرم‌کنندگی¹ گفته می‌شود که دلایل روشن و قطعی برای آن ارائه نشده است. اثر ضد نرم‌کنندگی در غلظت‌های خیلی کم [11 و 27] و غلظت‌های بالای گلیسرول [12، 26 و 28] در فیلم‌های نشاسته‌ای گزارش شده است. نتایج مشابه با نتایج به‌دست آمده در این تحقیق توسط سایر محققین برای تاثیر افزایش در محتوای گلیسرول نشاسته گرمانرم بر مقاومت کششی و درصد افزایش طول تا نقطه پارگی فیلم‌های به‌دست آمده گزارش شده است [12، 14، 15 و 26]. هم‌چنین یو و همکاران [26] تغییرات خواص کششی فیلم نشاسته گرمانرم ذرت تهیه شده با اکسترودر و مشروط‌شده به مدت یک هفته در رطوبت نسبی 50٪ و دمای °C 20 با درصد وزنی گلیسرول در مخلوط اولیه نشاسته/گلیسرول/آب در محدوده 20-43 را مورد مطالعه قرار دادند (درصد وزنی آب در مخلوط اولیه نشاسته/گلیسرول / آب

1. Antiplasticizing effect

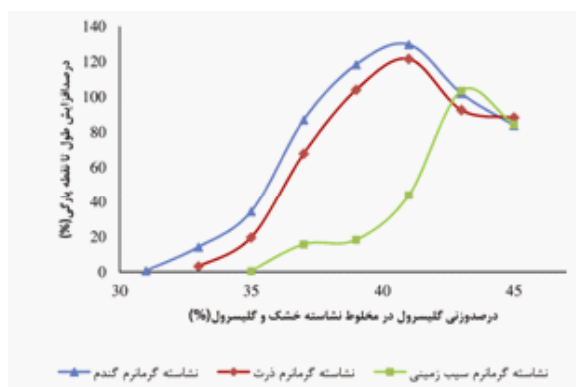
نشاسته گرانرم گندم، ذرت و سیب‌زمینی مشروط‌شده در خشکانه به مدت 48 ساعت در انکوباتور با دمای 25°C قرار رطوبت نسبی 23٪ و دمای 25°C (برای این منظور فیلم‌ها گرفت) به ترتیب در شکل‌های 2 تا 4 آورده شده است. در خشکانه حاوی محلول اشباع استات پتاسیم قرار داده شده



شکل (2) منحنی تغییرات مقاومت کششی برحسب مقدار گلیسرول برای فیلم‌های نشاسته گرانرم گندم، ذرت و سیب‌زمینی مشروط شده در رطوبت نسبی 23٪ و دمای 25°C



شکل (3) منحنی تغییرات مدول الاستیک برحسب مقدار گلیسرول برای فیلم‌های نشاسته گرانرم گندم، ذرت و سیب‌زمینی مشروط شده در رطوبت نسبی 23٪ و دمای 25°C



شکل (4) منحنی تغییرات درصد افزایش طول تا نقطه پارگی برحسب مقدار گلیسرول برای فیلم‌های نشاسته گرانرم گندم، ذرت و سیب‌زمینی مشروط‌شده در رطوبت نسبی 23٪ و دمای 25°C

3-3- جذب رطوبت فیلم‌ها

منحنی‌های همدمای جذب رطوبت¹ برای فیلم‌های نشاسته گرمانرم گندم، ذرت و سیب‌زمینی تهیه شده با مقادیر مختلف درصد وزنی گلیسرول در مخلوط نشاسته خشک و گلیسرول، در شکل (6) (الف تا پ) آورده شده است.

شکل (6) نشان می‌دهد که در محدوده درصد وزنی گلیسرول مورد مطالعه (35-25)، برای هر 3 نوع نشاسته گرمانرم، افزایش در محتوای گلیسرول، موجب افزایش مقدار جذب رطوبت فیلم‌ها شد که این امر را می‌توان به ویژگی آبدوست بودن گلیسرول نسبت داد [18، 19]. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد وزنی گلیسرول در مخلوط نشاسته خشک و گلیسرول از 25 به 35، مقدار جذب رطوبت فیلم‌های نشاسته گرمانرم گندم، ذرت و سیب‌زمینی نگهداری شده در رطوبت نسبی 33٪ به ترتیب از 7/9، 8/5 و 9/3 به 8/5، 9/8 و 9/9 و

مقدار جذب رطوبت فیلم‌های نگهداری شده در رطوبت نسبی 84٪ به ترتیب از 26/8، 29/9 و 36/8 به 30/8، 34/6 و 41/7 افزایش یافت. نتایج مشابهی توسط سایر پژوهشگران برای منحنی‌های همدمای جذب رطوبت فیلم‌های انواع نشاسته گرمانرم و نیز تاثیر افزایش مقدار گلیسرول نشاسته گرمانرم بر مقدار جذب رطوبت فیلم‌های نگهداری شده در رطوبت‌های نسبی مختلف گزارش شده است. نتایج پژوهش‌های دای و همکاران [16] بر روی فیلم‌های نشاسته ذرت گرمانرم نگهداری شده به مدت 7 روز در رطوبت‌های نسبی مختلف و دمای °C 20 نشان داد که با افزایش درصد وزنی گلیسرول به نشاسته خشک از 25 به 35، مقدار جذب رطوبت فیلم‌های نگهداری شده در رطوبت‌های نسبی 44 و 68٪ به ترتیب از 10 به 12/5 و از 18/5 به 22/3 افزایش یافت. همچنین لوردین و همکاران [17] گزارش کردند که با افزایش درصد وزنی گلیسرول به نشاسته سیب‌زمینی خشک از 12/3 به 40، مقدار جذب رطوبت فیلم‌های نشاسته گرمانرم نگهداری شده به مدت 7 روز در دمای °C 25 در رطوبت‌های نسبی 57 و 70٪ به ترتیب از 14/4 به 25/5 و از 18/9 به 29/5 افزایش یافت. در ضمن همان‌طور که در شکل (6) دیده می‌شود در رطوبت نسبی محیط و محتوای گلیسرول یکسان، فیلم‌های نشاسته گرمانرم سیب‌زمینی دارای مقدار جذب رطوبت

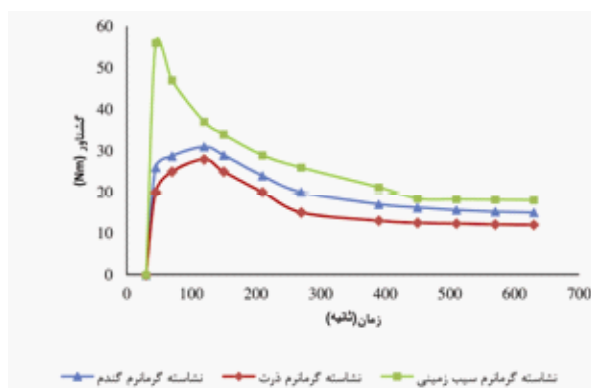
با ملاحظه شکل‌های 2 تا 4 می‌توان دریافت که در محدوده درصد وزنی گلیسرول مورد مطالعه، برای هر 3 نوع نشاسته گرمانرم، افزایش در محتوای گلیسرول، موجب کاهش مقاومت کششی و مدول الاستیک فیلم آن‌ها شد. همچنین برای هر یک از نشاسته‌های گرمانرم، با افزایش محتوای گلیسرول، درصد افزایش طول تا نقطه پارگی فیلم آن‌ها تا مقدار خاصی افزایش پیدا کرده و سپس کاهش یافت؛ ضمن آن که مقایسه نتایج حاصل از شکل‌های 2 تا 4 با نتایج جدول (2) نشان می‌دهد که فیلم‌های هر 3 نوع نشاسته گرمانرم به دلیل مشروط شدن در محیط با رطوبت کمتر، از سختی بیشتر و انعطاف پذیری کم‌تری برخوردار می‌باشند، زیرا مشروط کردن فیلم‌ها در محیط با رطوبت بیشتر به منزله افزایش آب به عنوان نرم‌کننده بوده که خود موجب کاهش سختی و افزایش انعطاف‌پذیری فیلم‌ها می‌شود.

3-2- تغییرات گشتاور طی فرایند گرمانرم شدن

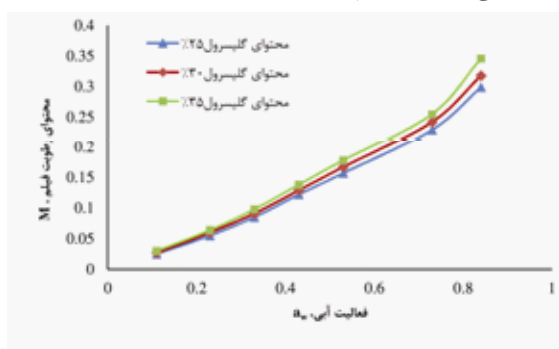
نشاسته‌ها

منحنی نمونه‌ای تغییرات گشتاور مورد نیاز مخلوط‌کن داخلی بر حسب نیوتن متر با زمان برای تهیه نشاسته‌های گرمانرم گندم، ذرت و سیب‌زمینی با 27/5 درصد وزنی گلیسرول در مخلوط نشاسته خشک و گلیسرول طی فرایند گرمانرم شدن نشاسته‌ها در شکل (5) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود طی زمان با کامل شدن فرایند گرمانرم شدن، گشتاور مورد نیاز مخلوط‌کن داخلی به مقدار نهایی تقریباً ثابتی می‌رسد. همچنین مقادیر گشتاور نهایی بر حسب درصد وزنی گلیسرول در مخلوط نشاسته خشک و گلیسرول برای تهیه نشاسته‌های گرمانرم گندم، ذرت و سیب‌زمینی در جدول (3) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای هر 3 نوع نشاسته گرمانرم، با افزایش محتوای گلیسرول، گشتاور نهایی مورد نیاز مخلوط‌کن داخلی کاهش می‌یابد که این امر با توجه به این که افزایش مقدار نرم‌کننده موجب کاهش ویسکوزیته مخلوط نشاسته / گلیسرول / آب می‌شود طبیعی به نظر می‌رسد. نتایج مشابهی توسط سایر پژوهشگران برای تغییرات گشتاور با زمان و یا تغییرات گشتاور با محتوای نرم‌کننده گزارش شده است [29، 30].

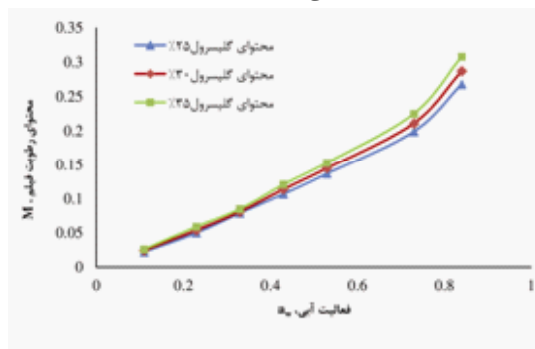
1. Moisture sorption isotherm curve



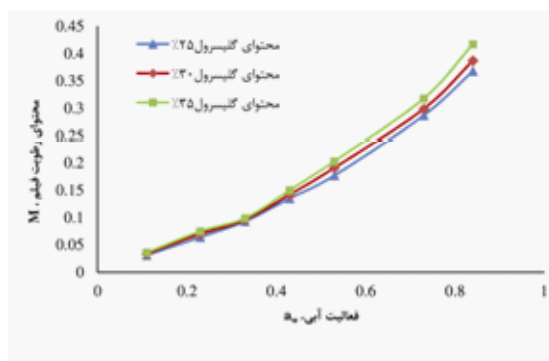
شکل (5) منحنی نمونه‌های تغییرات گشتاورمورد نیاز مخلوط‌کن داخلی با زمان برای تهیه نشاسته‌های گرانرم گندم، ذرت و سیب‌زمینی با 27/5 درصد وزنی گلیسرول در مخلوط نشاسته خشک و گلیسرول طی فرایند گرانرم شدن نشاسته‌ها



(ب)



(الف)



(پ)

شکل (6) منحنی‌های همدمای جذب رطوبت انواع فیلم‌های نشاسته گرانرم تهیه شده با مقادیر مختلف گلیسرول، الف) نشاسته گرانرم گندم، ب) نشاسته گرانرم ذرت، پ) نشاسته گرانرم سیب‌زمینی

درصد رطوبت بیش‌تری (18/5) نسبت به نشاسته‌های گندم و ذرت (به ترتیب 10 و 11/5) می‌باشد. گودبیلوت و همکاران [31] گزارش کردند که میزان جذب رطوبت و برهمکنش‌ها در فیلم‌های نشاسته‌ای، نه تنها به غلظت نرم‌کننده بلکه به میزان رطوبت نسبی که فیلم‌های نشاسته‌ای در آن مشروط می‌شوند نیز بستگی دارد. مطابق گزارش آن‌ها برهمکنش میان اجزاء فیلم‌های نشاسته‌ای، مطابق با مقادیر نسبی اجزاء مذکور

بیش‌تری نسبت به فیلم‌های نشاسته‌های گرانرم گندم و ذرت می‌باشند که این به دلیل ویژگی‌های ساختاری سیب‌زمینی از جمله دارا بودن سایت‌های جذب رطوبت بیش‌تر (به دلیل داشتن محتوای آمیلوپکتین بیش‌تر نسبت به نشاسته‌های گندم و ذرت) می‌باشد. نتایج به دست آمده با نتایج منتشر شده توسط سایر پژوهشگران [15-17] مطابقت دارد، ضمن آن که جدول (1) نیز نشان می‌دهد نشاسته سیب‌زمینی دارای

جدول (3) مقادیر گشتاور نهایی بر حسب مقدار گلیسرول برای تهیه نشاسته‌های گرمانرم گندم، ذرت و سیب‌زمینی

گشتاور نهایی (نیوتن متر)			درصد وزنی گلیسرول در مخلوط نشاسته خشک و گلیسرول (%)
نشاسته گرمانرم گندم	نشاسته گرمانرم ذرت	نشاسته گرمانرم سیب‌زمینی	
16/5	13/2	21/7	25
15	12	18	27/5
14/4	11/3	17/1	30
14	10/5	16/2	32/5
10	5	15	35
8/5	3/5	10	37/5
7	1	8	40

(نشاسته، نرم‌کننده و آب) تغییر می‌کند.

و سیب‌زمینی تهیه شده با مقادیر مختلف گلیسرول می‌باشد. هم‌چنین نتایج ارائه شده در جدول (4) نشان می‌دهند که برای هر 3 نوع نشاسته گرمانرم مقادیر پارامترهای k_1 ، k_2 و n_2 با افزایش در محتوای گلیسرول افزایش یافت که این امر با توجه به افزایش مقدار جذب رطوبت تعادلی فیلم‌ها با افزایش در محتوای گلیسرول آن‌ها که خود به دلیل ویژگی آبدوست بودن گلیسرول می‌باشد امری طبیعی به نظر می‌رسد و با یافته‌های دای و همکاران [16] مطابقت دارد.

3-3-1- مدل‌سازی جذب رطوبت

با مدل‌سازی داده‌های منحنی همدمای جذب رطوبت فیلم‌ها، امکان پیش‌بینی مقدار جذب رطوبت تعادلی فیلم‌ها در محیط‌های با رطوبت نسبی مختلف فراهم می‌شود. اغلب 3 مدل گاسنهم اندرسن دبوئر (گب GAB^1)، برونر امت تدر (بت BET²) و پلگ برای توصیف داده‌های آزمایشگاهی تغییرات مقدار جذب رطوبت فیلم‌های بر پایه هیدروکلوئیدها با رطوبت نسبی محیط توسط برخی از پژوهشگران استفاده شده است. مدل پلگ که با دارا بودن 4 پارامتر نسبت به مدل‌های گب و بت به ترتیب با 3 و 2 پارامتر، به‌طور دقیق‌تری داده‌های منحنی همدمای جذب رطوبت فیلم‌های بر پایه هیدروکلوئیدها را تبیین می‌کند، توسط برخی پژوهشگران مورد استفاده واقع شده است [16 و 35-32] گرچه پارامترهای این مدل دارای مفهوم فیزیکی نمی‌باشند [16، 32]. در این تحقیق داده‌های منحنی‌های شکل (6) (الف تا پ) توسط مدل پلگ مدل‌سازی شده و پارامترهای مدل و ضرایب همبستگی شامل ضریب تعیین (R^2) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) توسط نرم افزار متلب تعیین شدند که نتایج به‌دست آمده در جدول (4) آورده شده‌اند.

مقادیر ضرایب همبستگی R^2 و RMSE نشان می‌دهند که مدل پلگ مدل خوبی برای تبیین داده‌های منحنی‌های همدمای جذب رطوبت فیلم نشاسته‌های گرمانرم گندم، ذرت

4- نتیجه‌گیری

مقدار نرم‌کننده، اثر قابل توجه و معنی‌داری بر خواص کششی و مقدار جذب رطوبت فیلم‌های انواع نشاسته گرمانرم (گندم، ذرت و سیب‌زمینی) دارد به‌طوری که در محدوده درصد وزنی گلیسرول مورد مطالعه، برای هر 3 نوع نشاسته گرمانرم، افزایش در محتوای گلیسرول، به‌طور معنی‌داری موجب کاهش مقاومت کششی و مدول الاستیک فیلم آن‌ها شد هم‌چنین برای هر یک از نشاسته‌های گرمانرم افزایش در محتوای گلیسرول تا یک مقدار خاص موجب افزایش درصد افزایش طول تا نقطه پارگی فیلم آن‌ها شد، اما با افزایش بیش‌تر محتوای گلیسرول کاهش در انعطاف‌پذیری فیلم‌ها (اثر ضد نرم‌کنندگی) مشاهده شد، ضمن آن که فیلم‌های نشاسته گرمانرم سیب‌زمینی به علت دارا بودن آمیلوپکتین بیش‌تر نسبت به دو نوع نشاسته گرمانرم دیگر دارای بیش‌ترین مقدار مقاومت کششی و مدول الاستیک و کم‌ترین مقدار درصد افزایش طول تا نقطه پارگی بودند. افزایش در محتوای گلیسرول به علت آبدوست بودن

1. Guggenheime-Anderson-de Boer (GAB)
2. Brunauer-Emmett-Teller (BET)

جدول (4) پارامترهای مدل پلگ و ضرایب همبستگی برای فیلم انواع نشاسته گرمانرم تهیه شده با مقادیر مختلف گلیسرول

پارامترهای مدل پلگ						درصد وزنی گلیسرول در مخلوط نشاسته خشک و گلیسرول (%)	نوع نشاسته
RMSE	R ²	n ₂	k ₂	n ₁	k ₁		
0/005	0/998	7/421	0/227	0/999	0/245	25	گندم
0/005	0/998	7/538	0/259	0/999	0/258	30	
0/011	0/993	35/360	30/100	0/999	0/291	35	
0/007	0/997	3/088	0/150	0/999	0/247	25	ذرت
0/006	0/997	4/544	0/173	0/999	0/283	30	
0/007	0/997	7/550	0/304	0/999	0/314	35	
0/002	0/999	3/045	0/246	0/999	0/265	25	سیب‌زمینی
0/005	0/999	3/120	0/251	0/999	0/286	30	
0/007	0/999	3/268	0/283	0/999	0/304	35	

کاربرد مربوطه از اختلاط نشاسته گرمانرم و پلیمرهای سنتزی استفاده می‌شود و از طرفی خواص کششی و مقدار جذب رطوبت نشاسته گرمانرم متأثر از مقدار گلیسرول و نوع نشاسته می‌باشد، بنابراین بر اساس یافته‌های این تحقیق، آگاهی از تاثیر درصد وزنی گلیسرول در نشاسته گرمانرم و نیز نوع نشاسته بر خواص کششی و مقدار جذب رطوبت فیلم‌های نشاسته گرمانرم، کمک قابل توجهی در انتخاب نشاسته گرمانرم برای اختلاط با پلیمرهای سنتزی می‌نماید.

آن، موجب افزایش مقدار جذب رطوبت فیلم‌های هر 3 نوع نشاسته گرمانرم شد، ضمن آن که در رطوبت نسبی محیط و محتوای گلیسرول یکسان، فیلم‌های نشاسته گرمانرم سیب‌زمینی به دلیل ویژگی ساختاری سیب‌زمینی برای جذب رطوبت بیشتر، دارای مقدار جذب رطوبت بیشتری نسبت به فیلم‌های نشاسته‌های گرمانرم گندم و ذرت بودند. با توجه به این که برای افزایش میزان زیست تخریب پذیری، کاهش قیمت ماده اولیه بسته بندی و تنظیم خواص محصول مطابق با

منابع

- [5] Sin, L. T., Rahman, W. A.W. A., Rahmat, A. R., Mokhtar, M. (2011). Determination of thermal stability and activation energy of polyvinyl alcohol–cassava starch blends. *Carbohydrate Polymers*, 83, 303–305.
- [6] Jacobsen, S., Fritz, H. G. (1996). Filling of poly (lactic acid) with native starch. *Polym. Eng. Sci.*, 36, 2799–2804.
- [7] Lu, D. R., Xiao, C.M., Xu, S. J. (2009). Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express Polymer Letters*, 3(6), 366–375.
- [8] Yu, L., Dean, K., Li, L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Prog. Polym. Sci.*, 120, 3078–3086.
- [1] Thomas, D., Atwell, A. (1999). *Starches*, Eagan Press, St. Paul., 48-65.
- [2] Swinkels B. J. J. M. (1985). Composition and Properties of Commercial Native Starches. *Starch-Stärke*, 37, 1–5.
- [3] Willett, J. (1994). Mechanical properties of LDPE/granular starch composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 1685–1695.
- [4] Roy, S.B., Ramaraj, B., Shit S.C., Nayak S.K. (2011). Polypropylene and potato starch biocomposites: Physicochemical and thermal properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 120, 3078–3086.

- [18] Shi, R., Liu, Q., Ding, T., Han, Y., Zhang, L., Chen, D., Tian, W. (2007). Ageing of Soft Thermoplastic Starch with High Glycerol Content. *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, 574–586.
- [19] Forssell, P.M., Mikkila, J.M., Moates, G.K., Parker, R. (1997). Phase and glass transition behaviour, of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, 34 , 275-282.
- [20] Graaf de, R.A., Karman A.P., Janssen L.P.B.M. (2003). Material properties and glass transition temperatures of different thermoplastic starches after extrusion processing. *Starch*, 55, 80-86.
- [21] Swinkels, J. J. M. (1985). Composition and properties of commercial native starches. *Starch*, 37, 1–5.
- [22] Hulleman, S.H.D., Janssen, F.H.P., Fell, H. (1998). The role of water during plasticization of native starches. *Polymer*, 39(10), 2043-2048.
- [23] Mitrus, M., Moscicki, L. (2009). Physical properties of thermoplastic starches. *Int. Agrophysics*, 23, 305-308.
- [24] ASTM. (2002). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. In standards designations: D882 - 02. Annual book of ASTM. Philadelphia, Pa: American society for testing and materials.
- [25] Yu, J., Gao, J., Lin, T. (1996). Biodegradable thermoplastic starch. *J. Appl. Polym. Sci.*, 62 , 1491-1494.
- [26] Yu, J., Chen, S., Gao, J., Zheng, H., Zhang, J., Lin, T. (1998). A study on the properties of starch/glycerine blend. *Starch*, 50 , 246.
- [27] Chang, Y.P., Karim, A.A., Seow, C.C. (2006). Interactive plasticizing–antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. *Food Hydrocolloid*, 20, 1–8.
- [28] Sanyang, M.L., Sapuan , S.M., Jawaid , M., Ishak , M.R., Sahari, J. (2015). Effect of Plasticizer Type and *Sci.*, 31 , 576–602.
- [9] Huneault, M.A., Li, H. (2007). Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. *Polymer*, 48, 270-280.
- [10] Ren, J., Fu, H., Ren, T., Yuan, W. (2009). Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly (lactic acid) and poly (butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*, 77, 576–582.
- [11] Lourdin, D., Bizot, H., Colonna, P. (1996). «Antiplasticization» in Starch-Glycerol films? *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 1047-1053.
- [12] Ave´rous, L., Moro, L., Dole, P., Fringant, C. (2000). Properties of thermoplastics blends: starch–polycaprolactone. *Polymer*, 41 (11), 4157–4167.
- [13] Zhang, Y., Han, J.H. (2006). Mechanical and thermal characteristics of pea starch films plasticized with monosaccharides and polyols. *J. Food Sci.* 71, 109-118.
- [14] Mikus, P.Y., Alix, S., Soulestin, J., Lacrampe, M. F., Krawczak, P., Coqueret, X., Dole, P. (2014). Deformation mechanisms of plasticized starch materials. *Carbohydrate Polymers*, 114, 450–457.
- [15] Ave´rous, L., Fringant, C. (2011). Association between plasticized starch and polyesters: processing and performances of injected biodegradable systems. *Polym. Eng. Sci.*, 41 (5), 727–734.
- [16] Dai, H., Chang, P.R., Geng, F., Yu, J., Ma, X. (2010). Preparation and properties of starch-based film using N,N-bis (2-hydroxyethyl) formamide as a new plasticizer. *Carbohydrate Polymers*, 79, 306-311.
- [17] Lourdin, D., Coignard, L., Bizot, H., Colonna, P. (1997). Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, 38(21), 5401-5406.

- Concentration on Tensile, Thermal and Barrier Properties of Biodegradable Films Based on Sugar Palm (*Arenga pinnata*) *Starch. Polymers*, 7, 1106-1124.
- [29] Zullo, R., Iannace, S. (2009). The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. *Carbohydrate Polymers*, 77, 376-383.
- [30] Liu, P., Gu, C., Zeng, Q. (2012). The Thermal and Rheological Properties of Starch Plasticized in Glycerol-Water Mixture. *Advanced Materials Research*, 343, 38-42.
- [31] Godbillot, L., Dole, P., Joly, C., Roge, B., Mathlouthi, M. (2006). Analysis of water binding in starch plasticized films. *Food Chemistry*, 96, 380-386.
- [32] Enrion, J.I., Hill, S.E., Mitchell, J. R. (2007). Sorption behavior of mixtures of glycerol and starch. *J. Agric. Food Chem.*, 22, 2956-2963.
- [33] Suppakul, P., Chalernsook, B., Ratisuthawat, B., Prapaitthi, S., Munchukangwan, N. (2013). Empirical modeling of moisture sorption characteristics and mechanical and barrier properties of cassava flour film and their relation to plasticizing-antiplasticizing effects. *LWT Food Sci. Technol.*, 50, 290-297.
- [34] Peleg, M. (1993). Assessment of a semi-empirical four-parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *J. Food Process. Eng.*, 16, 21-37.
- [35] Coupland, J.N., Shaw, N.B., Monahan, F.J., O'Riordan, E.D., O'Sullivan, M. (2000). Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films. *J. Food Eng.*, 43, 25-30.