

تولید فیلم‌های بر پایه نشاسته / ژلاتین به روش اکستروژن و افزایش در-جای آبگریزی آنها

فواد حسین آباد فراهانی، عباس شیخ⁺*

گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده: فیلم‌های زیست تخریب پذیر بر پایه نشاسته ذرت و ژلاتین گاوی با بکارگیری اکستروژن دو مار دون همسوگرد و استفاده از آب و سوربیتول به عنوان دو نرم کننده تولید شد. به منظور بالا بردن آبگریزی از دو روش واکنشی بهره برده شد: یکی ایجاد پیوند شیمیایی با واکس پارافین با انیدرید مالئیک و دیگری استیل‌کردن با بهره گیری از انیدرید استیک. در هر دوی این روش‌ها اکستروژن به عنوان واکنش گاه بکار رفت. سپس، فیلم‌های زیست تخریب پذیر از آمیخته‌های دوتایی نشاسته/ژلاتین و سه تایی نشاسته/ژلاتین/نشاسته پیوند خورده با پارافین و نیز نشاسته/ژلاتین/نشاسته پیوند خورده با انیدرید استیک با همان فرآیند اکستروژن ریخته‌گری شدند. فیلم‌ها از نظر خواص مکانیکی و سدگری در برابر رطوبت با استفاده از آزمون‌های کشش، زاویه تماس، جذب آب و تراوایی بخار آب ارزیابی و مقایسه شدند. نتایج نشان داد با وارد کردن نشاسته پیوند خورده با پارافین به آمیخته نشاسته/ژلاتین میزان آبگریزی بر اساس سه شاخص زاویه تماس با آب بیش از 28° افزایش، جذب آب ۹ درصد کاهش و تراوایی بخار آب $4/2$ درصد کاهش می‌یابد و در عین حال ویژگی‌های مکانیکی با آمیخته دوتایی نشاسته/ژلاتین قابل مقایسه است. از سوی دیگر در فیلم‌های تهیه شده از نشاسته/ژلاتین/انیدرید استیک در مقایسه با نشاسته/ژلاتین زاویه تماس 21° افزایش یافت و جذب آب $4/5$ درصد کم شد، اما خواص مکانیکی افت کرد و تراوایی نسبت به بخار آب $3/5$ درصد افزایش یافت.

کلید واژگان: پلیمرهای طبیعی، فیلم ریخته‌گری، اکستروژن واکنشی، آب دوستی، زاویه تماس

KEYWORDS: Natural Polymers, Cast Film, Reactive Extrusion, Hydrophilicity, Contact Angle

مقدمه

پلاستیکی اندک است و برای نمونه در سال ۲۰۱۵ میلادی پلیمرهای زیستی فقط کمی بیش از یک درصد از پلیمرها را به خود اختصاص دادند [۱]. بسیاری از این مواد، زیست تخریب پذیر و طبیعی هستند. امروزه تجدیدپذیری^۱ با مفهوم توسعه پایدار^۲ در ارتباط است [۲] و می‌توان گفت بشر از خود طبیعت برای کمک به آن

مصرف روزافزون پلاستیک‌های تجزیه‌ناپذیر و مصنوعی در حال تبدیل به تهدیدی بزرگ است. علاوه بر وابسته بودن به منابع محدود نفتی، آن‌ها موجب آلودگی محیط زیست گشته‌اند. به همین دلیل اخیراً پلاستیک‌های زیست تخریب پذیر مورد توجه فراوان قرار گرفته‌اند. با این وجود در حال حاضر، سهم پلیمرهای زیستی در کل بازار مواد

+E-mail: a.sheikh@modares.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

(۱) Renewable

(۲) Sustainable

یک رویکرد جدید در راستای بهبود خواص مکانیکی و افزایش مقاومت به رطوبت نشاسته برای کاربردهای بسته‌بندی غذایی اختلاط آن با پلیمر(ها)ی دیگر است. هر دو ماده نشاسته و ژلاتین به‌طور جداگانه به عنوان فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر استفاده شده‌اند و توسعه فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر با آمیخته‌سازی نشاسته و ژلاتین توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱۰]. نرزیاه و همکاران با تهیه آمیخته از ژلاتین ماهی و نشاسته در ترکیب‌درصد‌های مختلف با دو نوع نرم‌کننده سوربیتول و گلیسرین با استفاده از روش ریخته‌گری محلول گرم و سرد نشان دادند با آمیخته‌سازی این دو نوع پلیمر طبیعی آمیخته‌ای سازگار به دست می‌آید که می‌توان از آن فیلم‌های منعطف با خواص مکانیکی افزایش یافته به دست آورد. همچنین نشان داده شده است با استفاده از نرم‌کننده سوربیتول میزان عبور پذیری بخار آب و مدول یانگ افزایش می‌یابد [۱۱].

جیمنز و همکاران نیز با تهیه آمیخته نشاسته و ژلاتین گاوی با نرم‌کننده گلیسرین و اضافه نمودن اسیدهای چرب منو و دی گلیسرید به روش محلولی و هموزن کردن آن با استفاده از روش ریخته‌گری محلول فیلم‌هایی با ضخامت ۷۵ میکرومتر تهیه نمودند. فیلم‌های تهیه شده خواص مکانیکی فیلم‌های تهیه شده به میزان چشمگیری از فیلم‌های نشاسته بالاتر بوده و اضافه نمودن ژلاتین باعث تشکیل فیلم‌هایی سخت‌تر و مقاوم‌تر به شکست می‌شوند. درحالی‌که، اضافه نمودن چربی باعث کاهش سختی فیلم و افزایش کشش‌پذیری فیلم و بهبود خواص سدگری فیلم در برابر بخار آب می‌گردد [۱۲].

د سیلوا و همکاران با آمیختن ژلاتین بازیافتی - نشاسته که با گلیسرین نرم شده است و بکارگیری اکسترودر، فیلم تهیه کردند و دریافتند ژلاتین با وجود بازیافتی بودن، بهبود چشمگیری در خواص مکانیکی ایجاد می‌کند گرچه حساسیت به رطوبت را بالا می‌برد [۱۳].

کومار و همکاران به بررسی اثر سیتریک اسید بر آمیخته نشاسته/ژلاتین پرداختند و دریافتند افزودن سیتریک اسید تا ۷ درصد وزنی به آمیخته‌های نشاسته/ژلاتین با نسبت‌های مختلف سبب بالا رفتن استحکام و کاهش کشش‌پذیری و کاهش حساسیت به رطوبت می‌گردد اما بالاتر از آن سیتریک اسید نقش نرم‌کنندگی ایفا می‌کند [۱۴].

واکس پارافین به عنوان یک الیگومر نفتی از گروه‌های آلکانی با طول زنجیره کربنی ۲۰ تا ۴۰ تشکیل شده‌است و از ترکیبات آلیگومر آلی است. برای بهبود سازگاری نشاسته و واکس پارافین،

یاری جسته است. کمیسیون جهانی سازمان ملل متحد در زمینه "محیط زیست و توسعه در آینده ما" واژه توسعه‌پذیری را به صورت توسعه‌ای تعریف می‌کند که نیازهای زمان حاضر ما را بدون به مخاطره انداختن توانایی نسل‌های آینده برای رفع نیازهای خود، برآورده سازد. محصولات تولید شده باید به گونه‌ای طراحی و مهندسی شوند که از مفهوم تناسخ در یک جسم تازه و یا اصطلاح گهواره تا گور تبعیت کنند. حتی سازندگان مطرح ماشین‌آلات تولید فرآورده‌های پلیمری نیز این گرایش را دریافته‌اند و روی به تجهیزات ویژه فرآوری پلیمرهای طبیعی آورده‌اند. هرچند مشکلات اقتصادی و فنی قابل توجه، گسترش این رویکرد را به مقیاس بزرگ با چالش روبرو کرده است، تولید پلیمرها و کامپوزیت‌های سبز به یک هدف تبدیل شده است [۳].

در این میان بسته‌بندی و فیلم‌های پلیمری حجم زیادی از زباله‌ها زیست‌تخریب‌ناپذیر را به خود اختصاص داده‌اند. مثلاً در سال ۲۰۰۰ میلادی بیش از ۳۹ درصد پلیمرهای مصنوعی که بیش از ۹۰ درصد مواد آنها گرم‌انرم‌های زیست‌تخریب‌ناپذیر هستند در بسته‌بندی مصرف شده‌اند [۴-۵].

برخی از پلیمرهای زیستی که از آن‌ها در تهیه فیلم‌های پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر استفاده شده است عبارتند از نشاسته و مشتقات آن، سلولز و مشتقات آن، گالاکتومانان^۱، آلژینات، ژلان، لوبیای خرنوب^۲، پکتین، کیتوزان، کاراگینان، کلاژن، ژلاتین، گلوتن گندم، زئین ذرت، پروتئین‌های میوه، فیبریل گوشت، پروتئین سویا، پروتئین شیر، پروتئین بادام زمینی، پروتئین پنبه دانه و لیپید که نشان از قرار گرفتن این مواد در کانون توجه دارد [۶-۸].

چالش‌های زیادی در تولید تجاری پلاستیک‌های نشاسته‌ای وجود دارد. ساختار مولکولی نشاسته پیچیده و تا حدی غیرخطی بوده که مشکلاتی را در رابطه با شکل‌پذیری^۳ پدید می‌آورد. نشاسته و انواع گرم‌انرم آن، دارای مشکلی به نام پس‌روی^۴ یعنی افزایش طبیعی در میزان بلورینگی با گذشت زمان، که منجر به افزایش شکنندگی می‌شود، هستند [۱]. با این حال چالش اصلی در تهیه فیلم‌های پلی‌ساکارید و ژلاتین حساسیت به رطوبت و مقاومت ضعیف در برابر تراوایی آب است. در زمینه استحکام مکانیکی ضعیف و حساسیت به رطوبت فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر نشاسته مطالعات زیادی انجام شده است. افزودن نانو ذرات، پرکننده‌ها، اصلاح شیمیایی ساختار نشاسته و استفاده از منابع مختلف نشاسته از جمله بررسی‌های صورت گرفته در این راستا هستند [۹].

(۱) Galactomannan

(۳) Ductility

(۲) Carob beans

(۴) Retrogradation

از نشاسته اصلاح شده فیلم تهیه کند اما با نشاسته خام به دلیل چسبندگی بالای آمیزه و همچنین شکننده بودن آمیزه در درصدهای وزنی پایین تر گلیسرین موفق به تهیه فیلم نشدند [۲۰]. یانگ چو و همکاران نیز با تهیه محلول آبی از ژلاتین و نرم‌کننده‌های سوربیتول و گلیسرین و خشک کردن آمیزه بر روی صفحه شیشه‌ای پوشش داده شده با تفلون و سپس تهیه فیلم با فرآیند اکستروژن موفق به تولید فیلم ژلاتین شده‌اند [۲۱].

در این مقاله نشاسته و ژلاتین برای تولید فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر استفاده شده است. برای اختلاط و تهیه فیلم از این آمیخته، هر دو، جداگانه از روش اکستروژن که در صنعت پلیمر بسیار کاربرد دارد، استفاده شده است (شکل ۱). از آنجا که این آمیخته کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر است و از منابع طبیعی و تجدیدپذیر به روشی صنعتی تهیه شده است، امکان تولید انبوه دارد و این بسیار نویدبخش می‌نماید [۲۲]. سوربیتول و آب به عنوان نرم‌کننده بکار رفتند. برای کاهش آبدوستی از پیوند زدن پارافین و استیله کردن به ترتیب با بکارگیری انیدرید مالئیک و انیدرید استیک استفاده شده است. هیچ کدام از این مواد خللی در زیست‌تخریب‌پذیری وارد نمی‌سازند. در تمامی مطالعاتی که تاکنون صورت گرفته است تنها از یکی از روش‌های آمیخته‌سازی یا اصلاح شیمیایی نشاسته جهت بهبود خواص فیزیکی، مکانیکی، کاهش جذب آب و کاهش عبورپذیری بخار آب استفاده شده است. در این پژوهش هر دو رویکرد اصلاح شیمیایی و آمیخته‌سازی به طور همزمان با هدف افزایش آبگریزی و بهبود فرآیندپذیری در عین داشتن خواص مکانیکی مطلوب فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر بر پایه نشاسته با استفاده از فرآیند اکستروژن بررسی شده است. بدین منظور از آمیخته نشاسته/ژلاتین (SG) به عنوان نمونه شاهد استفاده شد. نشاسته به دو روش پیوند زدن گروه چرب پارافینی و استیله کردن با استفاده از فرآیند اکستروژن و واکنشی اصلاح شیمیایی گردید و از آن با استفاده از اکستروژن، فیلم‌های آمیخته سه‌تایی نشاسته/ژلاتین/نشاسته استیله (SGA) و نشاسته/ژلاتین/نشاسته پارافینه (SGP) تهیه گردید و با نمونه شاهد مقایسه گردید.

بخش تجربی

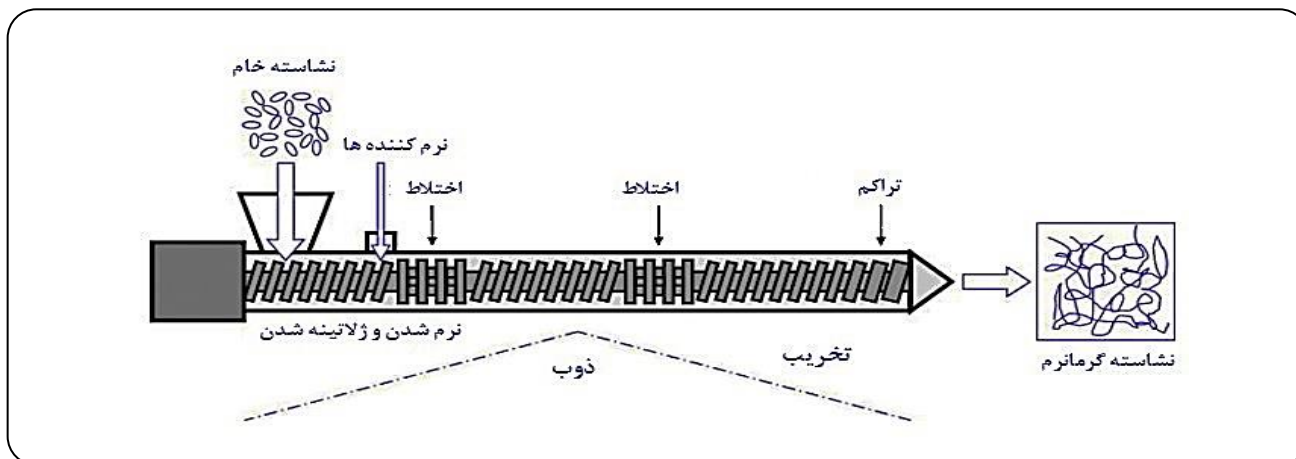
مواد اولیه مورد استفاده

از نشاسته ذرت شرکت گل‌کوزان قزوین با محتوای آمیلوز ۲۸ درصد، ژلاتین گاوی شرکت ژلاتین حلال با بلوم ۲۷۰، انیدرید استیک

سازگارکننده‌ای همچون انیدریدمالئیک استفاده می‌شود. واکنش مالئیکه شدن واکس پارافین و پیوند خوردن آن به گروه هیدروکسیل نشاسته به عنوان یک روش اصلاح شیمیایی نشاسته و کاهش میزان جذب آب آن به کار رفته است [۹-۱۰]. یکی دیگر از روش‌های بالا بردن آبگریزی نشاسته استری کردن آن است. نشاسته استیله شده یک نوع استر نشاسته است که بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است. وانگ و همکاران نشان دادند در نشاسته اصلاح شده با انیدرید استیک بخشی از گروه‌های هیدروکسیل تبدیل به گروه‌های استیل می‌شوند که معمولاً واکنش در حضور کاتالیست قلبایی و به صورت محلولی انجام می‌شود که با تغییر ساختار بلوری نشاسته، منجر به شکل‌گیری ساختارهای جدید بلوری می‌شود. با جایگزینی برخی گروه‌های آب‌دوست هیدروکسیل نشاسته با گروه‌های نسبتاً آبگریز استری، میزان آب دوستی نشاسته نیز کاهش می‌یابد [۱۵-۱۶]. اخیراً چنگ و همکاران به مقایسه کارایی موم عسل، کاندلیلا و کارنوبا در افزایش آبگریزی و اثرشان بر خواص مکانیکی پرداختند و دریافتند موم عسل که کمترین دمای ذوب را دارد بهترین عملکرد را دارد [۱۷]. بنابراین، با ایجاد اصلاح شیمیایی و بهره‌گیری از روش‌های آلیاژسازی، آمیخته‌سازی و اختلاط می‌توان ضعف خواص مکانیکی و مقاومت پایین به رطوبت نشاسته گرم‌انرم را برطرف کرده و فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر با استحکام مکانیکی، انعطاف‌پذیری و نفوذناپذیری مناسب در برابر آب با اهداف تجاری، تهیه کرد.

با مرور بسیاری از بررسی‌هایی که تاکنون در زمینه تهیه آمیخته نشاسته و ژلاتین و روش‌هایی که برای بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی، جذب رطوبت و عبورپذیری بخار آب صورت گرفته است، مشخص گردید عمده پژوهش‌های صورت گرفته بر استفاده از روش ریخته‌گری محلول^۱ متمرکز بوده است [۱۵-۱۶]. این روش باعث ایجاد محدودیت‌هایی در توسعه و کاربرد فیلم‌های زیست‌سازگار بر پایه پلیمرهای طبیعی می‌شود. تاکنون فرآیند کردن نشاسته گرم‌انرم شده و ژلاتین به صورت مجزا و با استفاده از روش اکستروژن صورت گرفته است که می‌توان آن را در پژوهش‌های ریگد/هل و همکاران در زمینه نشاسته و یانگ چو و همکاران در زمینه ژلاتین دنبال کرد [۸، ۱۸، ۱۹]. ریگد/هل و همکاران با استفاده از دو نوع نشاسته خام و نشاسته هیدروکسی پروپیل شده و با استفاده از نرم‌کننده گلیسرین در ترکیب درصدهای مختلف توانست در نسبت وزنی ۱۶ درصد گلیسرین و ۹ درصد آب با نشاسته هیدروکسی پروپیل شده با استفاده از فرآیند اکستروژن و فیلم دمشی

(۱) Solution casting



شکل ۱- طرحواره‌ای از گرمانرم کردن نشاسته درون اکسترودر [۲۳]

جدول ۱- دمای نواحی مختلف اکسترودر از محل خوراک تا دای

دای	ناحیه ۵	ناحیه ۴	ناحیه ۳	ناحیه ۲	ناحیه ۱	ناحیه حرارتی اکسترودر (°C)
۱۱۰	۱۱۵	۱۰۰	۱۰۰	۹۵	۸۵	

جدول ۲- میزان مواد اصلی در هریک از آمیخته‌ها

نام نمونه	Starch / Gelatin	Starch - g - P	Starch - g - AA
SG	۱۰۰	-	-
SGP	۷۵	۲۵	-
SGA	۷۵	-	۲۵



شکل ۲- تصویری از فیلم آمیخته نشاسته تهیه شده با فرآیند اکستروژن

با بکارگیری دای شباری^۶ فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر مطابق شکل ۲ بدست آمدند.

شرکت شیمی پارس و هیدروکسید سدیم شرکت مرک آلمان استفاده شد. پارافین گونه صنعتی شرکت شتاب شیمی و انیدریدمالتیک گونه صنعتی شرکت صدر شیمی گستران یزد استفاده شدند.

روش‌ها

تهیه آلیاز نشاسته/ژلاتین و نشاسته اصلاح شده

آمیختن نشاسته/ژلاتین با نسبت وزنی برابر ۳۱/۲۵:۳۱/۲۵ درصد در آب/سوربیتول به عنوان نرم‌کننده با نسبت وزنی ۱۸/۷۵:۱۸/۷۵ در اکسترودر دومردون همسوگرد^۱ Brabender با سرعت ۶۰ دور بر دقیقه انجام شد. ابتدا این مواد با همزن مخلوط و یک شبانه‌روز پیش از اختلاط خیسانده شدند و سپس با اکسترودر آمیخته شدند. دمای نواحی اکسترودر^۲ از ناحیه خوراک تا دای به ترتیب مطابق جدول ۱ تنظیم شدند. رشته‌ها^۳ خارج شده از دای با جریان هوا خنک شدند و سپس از میان دانه‌ساز^۴ عبور کردند و به شکل دانه^۵ (گرانول) درآمدند. به شیوه‌ای مشابه و با تنظیم دمایی یکسان با سرعت ۴۰ دور بر دقیقه، اصلاح شیمیایی نشاسته به روش اکستروژن واکنشی با ۴/۵ درصد وزنی واکس پارافین و ۰/۳ درصد انیدریدمالتیک با همان نسبت مواد اولیه صورت گرفته است و نمونه نشاسته پارافینه تهیه شد. به همین ترتیب نشاسته خام با ۳ درصد وزنی انیدریداستیک و ۱ درصد وزنی هیدروکسید سدیم به عنوان کاتالیست با همان میزان مواد اولیه اصلاح شیمیایی شده‌است تا نشاسته استیله تهیه شود. هر دو نمونه اصلاح شیمیایی شده نیز به شکل دانه (گرانول) درآمدند. پس از آن با نسبت آمیخته‌های اشاره شده در بالا که در جدول ۲ آمده است

(۱) Co-rotating twin screw extruder

(۳) Strand

(۵) Granule

(۲) Extruder zones

(۴) Pelletizer

(۶) Slit Die

آب موجود در درون ظرف رطوبت نسبی ۱۰۰ درصد ایجاد می‌کند. دسیکاتور در درون آن در دمای ۲۵ درجه سلسیوس قرار گرفت و به مدت ۴ روز هر چند ساعت یکبار توزین شدند. مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها، از روی کاهش وزن ظرف‌ها معین شد. منحنی تغییرات وزن ظرف‌ها با گذشت زمان رسم و پس از محاسبه برگشت خطی، شیب خط حاصل محاسبه شد. از تقسیم کردن شیب خط مربوط به هر ظرف، به سطح کل فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت، سرعت انتقال بخار آب^۳ به دست آمد (معادله ۲). سپس، به کمک معادله ۲، با ضرب کردن سرعت انتقال بخار آب در ضخامت فیلم و تقسیم نتیجه بر اختلاف فشار بین رطوبت نسبی دسیکاتور و رطوبت نسبی درون ظرف، تراوایی نسبت به بخار آب محاسبه شد [۲۱]:

$$WVTR = \frac{G}{t.A} \quad (2)$$

$$WVP = \frac{WVTR}{P(R_2 - R_1)} X \quad (3)$$

در این معادلات، G تغییرات وزن (گرم/گرم)، t زمان برحسب ساعت (h)، A سطح فیلم (مترمربع/م^۲)، P فشار بخار آب خالص در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، X ضخامت فیلم (متر/م)، R_1 رطوبت نسبی در داخل ظروف (۱۰۰ درصد)، R_2 رطوبت نسبی در داخل دسیکاتور (۰ درصد) می‌باشند. اختلاف فشار در رطوبت ۱۰۰ درصد با استفاده از جدول فشار بخار اشباع ۳/۱۷۹ کیلوپاسکال در نظر گرفته شد. برای هر نمونه آزمون سه بار انجام شد [۲۴-۲۵].

زاویه تماس

زاویه تماس زاویه بین قطره آب و سطح از محل جدایش است. با استفاده از دوربین Dinolite Mirco CAM و تهیه برشی از هریک از فیلم‌های تهیه شده اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب بر روی سطح فیلم‌ها انجام شده است. قطره آب با استفاده از سرنگ دقیق با حجم ۱۰ میکرولیتر بر روی سطح فیلم نشانده شد. قطره‌های آب در دمای اتاق به دقت بر روی سطح فیلم قرار گرفتند و با توجه به وابستگی زاویه تماس به زمان، بلافاصله عکس‌برداری صورت گرفت. نرم افزار Attension Theta Optical Tensiometer lite برای اندازه‌گیری زاویه‌تماس بین پایه قطره (سطح فیلم در تماس با قطره آب) و خط مماس به قطره آب استفاده شد. اندازه‌گیری زاویه تماس ویژگی‌های سطح و برهمکنش قطره آب با سطح را

طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^۱

برای شناسایی ساختار شیمیایی آمیزه‌ها با استفاده از آزمون FT-IR از دستگاه ساخت شرکت Perkin Elmer مدل Frontier استفاده شد. هر یک از آمیزه‌ها به شکل پودر در آمدند و با استفاده از پودر برمید پتاسیم (KBr) آماده‌سازی شدند و میزان عبور طیف مادون قرمز نمونه‌ها در بازه عدد موجی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ اندازه‌گیری شد [۱۹].

جذب آب

جذب آب هریک از نمونه‌های فیلم مطابق استاندارد ASTM D 570 با تهیه نمونه‌هایی به ابعاد ۵×۵ سانتی‌متر اندازه‌گیری شد. نمونه‌های خشک جهت اندازه‌گیری میزان جذب آب ابتدا وزن شدند (W_i) و در یک دسیکاتور حاوی آب مقطر در دمای محیط و رطوبت نسبی ۱۰۰ درصد قرار گرفتند و هر روز وزن شدند و میزان جذب آب هریک از نمونه‌ها از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$WA = \frac{W_a - W_i}{W_i} \quad (1)$$

در این رابطه، WA ، میزان جذب آب، W_a ، وزن آزمون در زمان مشخص و W_i وزن اولیه نمونه است. نقطه تعادل زمانی است که اختلاف میزان جذب آب کمتر از یک درصد باشد و یا نمونه‌ها دچار تخریب ساختاری شوند. نتایج هرنمونه، نشانگر متوسط نتایج سه آزمون است [۲۰].

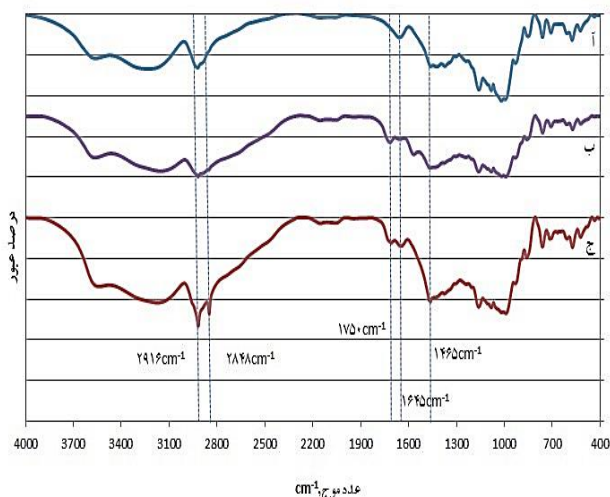
اندازه‌گیری میزان نفوذ پذیری به بخار آب^۲

تراوایی نسبت به بخار آب، مطابق استاندارد ASTM 96E اندازه‌گیری شد. برای این کار، ابتدا سرعت انتقال بخار آب اندازه‌گیری و سپس میزان تراوایی نسبت به بخار آب محاسبه شد. سرعت انتقال بخار آب عبارت از جریان یکنواخت بخار آب در واحد زمان و در واحد سطح جسم است. معمولاً دو سطح موازی جسم، تحت شرایط معین دما و رطوبت در هر کدام از سطوح قرار می‌گیرد. اگر سرعت انتقال بخار آب برای ضخامت واحد جسم محاسبه شود، میزان تراوایی نسبت به بخار به دست می‌آید. برای اندازه‌گیری سرعت انتقال بخار آب، نمونه بر روی دهانه یک ظرف محتوی ۱۶ میلی‌لیتر آب مقطر، نصب و آب‌بندی شده و مجموعه در شرایط اتمسفر کنترل شده قرار می‌گیرد، به طوری که تنها مسیر عبور بخار آب از طریق آزمون باشد. مجموعه ظرف و فیلم همراه توزین شدند و درون یک دسیکاتور حاوی سیلیکاژل قرار گرفتند.

(۱) Fourier Transform Infrared spectroscopy (FR-IR)

(۳) Water Vapor Transmission Rate (WVTR)

(۲) Water Vapor Permeability (WVP)



شکل ۳- طیف FT-IR نمونه‌های نشاسته تهیه شده: (آ) نشاسته خام (ب) نشاسته اصلاح شده با انیدرید استیک (ج) نشاسته اصلاح شده با استفاده از پیوند پارافین مالئیکه

و لرزش‌های متقارن در 1400 cm^{-1} دیده شده است که لرزش‌های متقارن تاحد زیادی با خمش‌های پیوند C-H هم پوشانی دارد. همچنین پیک ظاهر شده در عدد موج 1750 cm^{-1} و 1645 cm^{-1} مربوط به گروه استری به علت کشش گروه‌های کربونیل (C=O) در زنجیره نشاسته است [۲۴]. پیک کربونیل (C=O) نمونه‌های اصلاح شده با پارافین و مالئیک انیدرید یا به دیگر سخن پیک کربونیل (C=O) نمونه‌های پیوند خورده شاخه‌های کوتاه واکس پارافین مالئیکه بر روی زنجیره نشاسته در عدد موج 1750 cm^{-1} پدیدار می‌گردد. همچنین گروه‌های آلیفاتیک CH_2 در دوناچه 2916 cm^{-1} و 2848 cm^{-1} پیک نشان می‌دهند که فقط مربوط به واکس است و از طرفی با انجام شدن واکنش و وجود مالئیک انیدرید در سامانه طیف هیچ گونه پیک که مربوط به پیوند $\text{C}=\text{C}$ مالئیک انیدرید و واکنش نداده باشد، دیده نشده است [۳۱، ۳۰، ۱۲].

آبگریزی سطح

یکی از مشخصه‌های بنیادی ترشوندگی مواد بسته‌بندی، زاویه تماس آب می‌باشد که معمولاً به عنوان شناساگر خواص آب‌دوستی/آبگریزی سطح فیلم و خواص جذب آب فیلم استفاده می‌شود. زاویه تماس به همدوستی^۴ و دگردوستی^۵ نیروهای مولکولی بین آب و بین آب و سطح فیلم بستگی دارد [۲۶]. با توجه به دسته‌بندی‌های

نشان می‌دهد. متوسط مقادیر زاویه تماس با اندازه‌گیری حداقل سه نقطه از سطح به دست آمده است [۲۶، ۱۰].

اندازه‌گیری خواص مکانیکی

خواص مکانیکی فیلم‌های تهیه شده که شامل، استحکام کششی^۱ و درصد ازدیاد طول در نقطه شکست^۲ است، با استفاده از دستگاه Instron مدل S56G اندازه‌گیری شده‌اند. با توجه به استاندارد ASTM D882-02 فیلم‌ها به صورت نواری شکل با ابعاد $15 \times 80 \text{ mm}$ آماده‌سازی شدند. نمونه‌ها با سرعت $12/5 \text{ mm/min}$ در دستگاه کشیده شدند. حداقل به تعداد پنج آزمون برای هر نمونه فیلم تکرار شد [۲۷-۲۸]. خواص مکانیکی هریک از نمونه‌ها مدت کوتاهی پس از تولید فیلم، پس از آماده‌سازی به مدت ده روز در محیط اتاق و پس از آماده‌سازی در رطوبت نسبی ۱۰۰ درصد به مدت ۴ روز اندازه‌گیری شده‌اند.

گرماسنجی تفاضلی روبشی^۳

دستگاه DSC ساخت شرکت METTLER برای بررسی انتقال‌های حرارتی آمیخته‌های ساخته شده مورد استفاده قرار گرفت. مقدار نمونه‌ها از ۵ تا ۱۵ میلی‌گرم بود که متعاقباً هریک از آزمون‌ها با نرخ حرارتی $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ در بازه دمایی $20 \text{ }^\circ\text{C}$ تا $200 \text{ }^\circ\text{C}$ در جو هوا مورد بررسی قرار گرفتند [۲۷، ۲۹].

نتیجه‌ها و بحث

ردگیری واکنش‌ها

همان‌طور که گفته شد از روش اکستروژن واکنشی برای پیوند زدن پارافین و استیله کردن نشاسته با استفاده از پارافین و مالئیک انیدرید و انیدرید استیک به ترتیب بهره گرفته شد. ردگیری واکنش‌های رخ داده با استفاده از طیف FT-IR مطابق شکل ۳ انجام پذیرفت. در هر سه طیف پیک‌های مربوط به ناحیه $3000-2800 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به کشش گروه‌های هیدروکسیل (OH) نشاسته و نرم‌کننده است، پیک 2930 cm^{-1} در طیف نشاسته خام و استیله شده نشان دهنده کشش پیوندهای آلیفاتیک C-H است. پیک‌های دیده شده در عدد موج‌های 1460 cm^{-1} ، 1670 cm^{-1} و 1170 cm^{-1} مربوط به خمش پیوندهای C-H، گروه‌های OH و کشش C-O است. در طیف نشاسته استیله شده نیز لرزش‌های نامتقارن گروه‌های متیل در عدد موج 1560 cm^{-1}

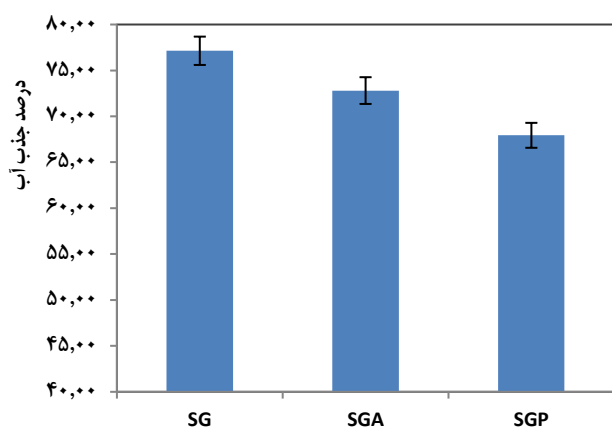
(۱) Tensile strength (TS)

(۳) Differential Scanning Calorimetry (DSC)

(۵) Adhesion

(۲) Elongation at break (EAB)

(۴) Cohesion



شکل ۴- نمودار جذب آب تعادلی فیلم‌های تولید شده پس از ۱۰ روز

استیله شدن جزئی نشاسته به میزان کمتری قطبیت ساختار را کاهش می‌دهد. روند کاهش جذب آب با افزایش زاویه تماس (کاهش آبدوستی) تطبیق دارد.

تراوایی بخار آب (WVP)

با توجه به شکل ۵، تراوایی بخار آب در نمونه فیلم آمیخته نشاسته/ژلاتین/نشاسته پیوند خورده با پارافین مالئیکه کمترین میزان تراوایی بخار آب را دارد هرچند تفاوت چشمگیری در میزان تراوایی رطوبت آمیخته‌ها دیده نمی‌شود. گزارش شده است که میزان WVP به عوامل مختلفی همچون، نسبت ناحیه آمورف به بلورین، تحرک زنجیره پلیمری، برهم کنش بین گروه‌های عاملی، نوع نرم‌کننده و گازهای ناحیه آمورف بستگی دارد [۳۰]. اضافه نمودن ژلاتین به نشاسته به برهمکنش با زنجیره‌های نشاسته می‌انجامد و پیوندهای هیدروژنی بین زنجیره‌های ساختار شبکه نشاسته را می‌شکند. از آنجایی که ژلاتین تراوایی بیشتری به رطوبت نسبت به نشاسته دارد، اضافه نمودن ژلاتین منجر به افزایش تراوایی ساختار شبکه و افزایش WVP می‌گردد [۳۲]. با بررسی نتایج به دست آمده از آزمون WVP می‌توان دریافت که برهمکنش گروه‌های واکس پارافین با هیدروکلوئیدهای بستر تراوایی بخار آب را کاهش می‌دهد [۳۰، ۱۳] درحالی که چنین برهمکنش‌هایی را در نمونه فیلم ساخته شده با نشاسته استیله نمی‌توان یافت و امکان نفوذ و عبور آب بیشتری از میان ساختار وجود دارد. میزان تراوایی آب به میزان چشمگیری نه تنها به ترکیب بستر بستگی دارد بلکه به برهم کنش میان اجزاء نیز وابسته است و اضافه کردن یک گروه چرب به دلیل ساختار

جدول ۳- زاویه تماس آب بر سطح فیلم

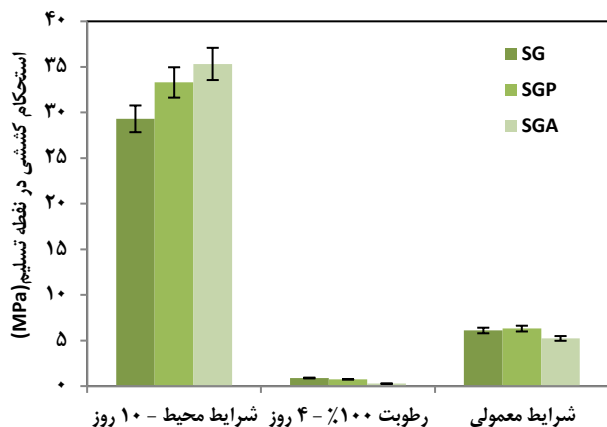
نمونه	زاویه تماس (°)
SG	۶۶
SGP	۹۴
SGA	۸۷

مجزای صورت گرفته توسط وگنر^۱ و ژانگ زاویه تماس کمتر از ۹۰ درجه سطوح آبدوست هستند در حالی که زاویه تماس بیشتر از ۹۰ درجه از مشخصه‌های سطوح آب‌گریز می‌باشد [۳۴-۳۲]. نشاسته و ژلاتین به علت وجود گروه‌های عاملی آمینو، هیدروکسیل، کربوکسیل و در خانواده مواد آبدوست دسته‌بندی می‌شوند و این امر دلیلی بر محدودیت کاربردهای این نوع فیلم‌ها شده است. بر اساس مطالعات ژانگ [۳۴] نشاسته زاویه تماس کمتر و در نتیجه ساختار آبدوست‌تری نسبت به ژلاتین دارد. آنچه از نتایج آزمون زاویه تماس نمونه‌های تهیه شده مطابق جدول ۳ حاصل می‌گردد این است که آمیخته دوتایی نشاسته و ژلاتین در آستانه مرز آب دوستی/آبگریزی قرار دارد و در آمیخته‌های سه تایی نشاسته/ژلاتین/نشاسته جزئی استیله و نشاسته/ژلاتین/نشاسته پیوند خورده با پارافین مالئیکه با کاهش گروه‌های هیدروکسیل نشاسته و جایگزین شدن گروه‌های استیله در نمونه اصلاح شده با انیدرید استیک و گروه‌های آلیفاتیک در نمونه اصلاح شده با واکس پارافین، زاویه تماس افزایش چشمگیری را تا ۹۴ درجه نشان داد. این نتایج بیانگر آن است که فیلم‌های تهیه شده از آمیخته نشاسته اصلاح شیمیایی شده با آلیاژ نشاسته/ژلاتین خواص آبگریزی بهتری در مقایسه با فیلم‌هایی که از آمیخته ساده نشاسته/ژلاتین بدست می‌آید، می‌دهند.

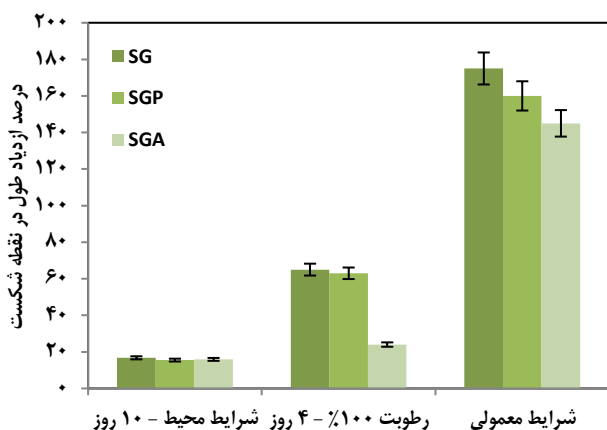
جذب آب

شکل ۴ نتایج آزمون جذب آب فیلم‌های تولیدی را نشان می‌دهد. بر اساس این نتایج، با افزودن نشاسته اصلاح شیمیایی شده به فرمولاسیون آمیخته نشاسته/ژلاتین میزان جذب آب در نمونه فیلم آمیخته سه تایی نشاسته/ژلاتین/نشاسته پیوند خورده با پارافین مالئیکه تا ۱۰ درصد و در نمونه آمیخته اصلاح شده با نشاسته استیله شده ۵ درصد کاهش یافته است. این مشاهده بیانگر آن است که پیوند زدن واکس پارافین بر روی زنجیره‌های نشاسته با استفاده از اکستروژن واکنشی یک روش مؤثر در کاهش جذب آب آمیخته نشاسته و ژلاتین است که علت آن وجود گروه‌های هیدروکربنی در ساختار واکس پارافین و قطبیت کمتر آن نسبت به گروه‌های هیدروکسیل است.

(۱) Volger



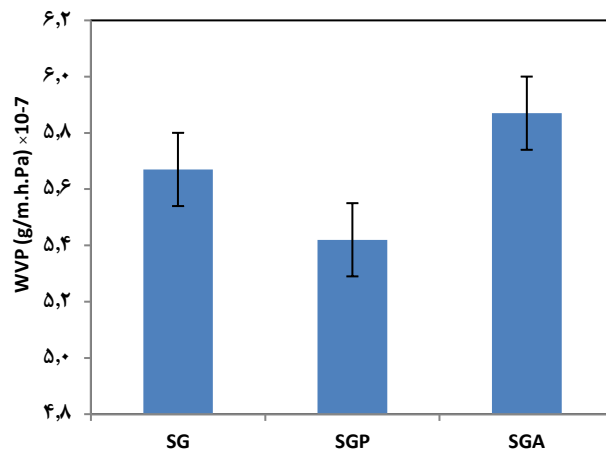
شکل ۶ - نتایج استحکام کششی نمونه فیلم‌های تهیه شده با شرایط نگهداری مختلف (منظور از شرایط معمولی انجام آزمون در طی حداکثر ۲۴ ساعت پس از تولید فیلم و شرایط نگهداری استاندارد محیط است).



شکل ۷ - درصد ازدیاد طول نمونه فیلم‌های تهیه شده در شرایط نگهداری مختلف (منظور از شرایط معمولی انجام آزمون در طی حداکثر ۲۴ ساعت پس از تولید فیلم و شرایط نگهداری استاندارد محیط است).

افزایش را در شرایط محیط افزایش و در شرایط معمولی و رطوبت بالا کاهش داده است و در مورد در شکست نتایج برعکس بوده است. این بیانگر نقش متفاوت رطوبت بر فیلم‌های اصلاح شده شیمیایی است [۳۶-۳۷].

مولکول‌های آب با گروه‌های هیدروسیل نشاسته و ژلاتین پیوند ایجاد می‌کنند که منجر به شکل‌گیری بستر پلیمری نرم شده می‌گردد. قرار گرفتن نمونه‌ها در رطوبت ۱۰۰ درصد با جذب آب به از بین رفتن پیوستگی بستر تشکیل شده می‌انجامد و با ایجاد جدایی فازی در داخل ساختار و تضعیف برهمکنش‌های درون مولکولی و بین مولکولی



شکل ۵ - نمودار تراوایی بخار آب نمونه‌های فیلم

آبگریز آن همان‌گونه که مطالعات نشان داده است باعث کاهش تراوایی بخار آب می‌گردد [۳۵]. این می‌تواند به افزایش حجم آزاد آمیخته حاوی نشاسته استیله در مقایسه با دیگر آمیخته‌ها در اثر ناسازگاری نسبت داده شود.

خواص مکانیکی فیلم‌های نشاسته/ژلاتین

خواص مکانیکی فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر به علت نقشی که در عملکردشان دارد، بسیار حائز اهمیت است. با توجه به حساسیت بالای نشاسته به شرایط محیطی مانند رطوبت و همچنین وابستگی به زمان خواص مکانیکی نشاسته، خواص مکانیکی در شرایط استاندارد (معمولی) محیط در طی ۲۴ ساعت بعد از تولید و ۱۰ روز پس از تولید و پس از قرار گرفتن در رطوبت ۱۰۰٪ در طی ۴ روز اندازه‌گیری شد. سپس فیلم‌ها بررسی شد که نتایج آن در شکل ۶ و شکل ۷ آمده است. به طور کلی قرار گرفتن فیلم‌ها در رطوبت سبب انعطاف‌پذیری و به نوعی "وا رفتن" همه فیلم‌ها می‌شود که با نقش نرم‌کنندگی آب و این که هر دو جز اصلی فیلم‌ها آب‌دوست هستند، توجیه می‌گردد. در این شرایط اختلاف خواص مکانیکی فیلم‌های مختلف کمتر می‌شود. فیلم‌هایی که ۱۰ روز در شرایط محیط قرار گرفته‌اند، شکننده‌تر شده‌اند و این احتمالاً ناشی از کاهش رطوبت این فیلم‌ها است. با اضافه شدن نشاسته پیوند خورده با پارافین به آمیخته نشاسته/ژلاتین استحکام در شرایط معمولی و محیط افزایش یافته اما در رطوبت کاهش یافته است. در این آمیخته درصد ازدیاد طول کاهش در نسبت به آمیخته نشاسته ژلاتین در همه شرایط کاهش یافته است. اما نشاسته استیله استحکام و ازدیاد طولی نسبت به دو نمونه دیگر

جدول ۴- نتایج آزمون DSC نمونه فیلم‌ها

نمونه	دمای انتقال شیشه‌ای (Tg °C)	دمای ذوب (Tm °C)	ΔH (J/g)
SG	۵۷/۱	۱۰۹/۶	۱۰۹
SGP	۵۶/۷	۱۰۹/۹	۹۵/۸
SGA	۵۶/۵	-۲/۴	۰/۵
		۱۱۰/۱	۳۹/۹

گرماسنجی تفاضلی روبشی (DSC)

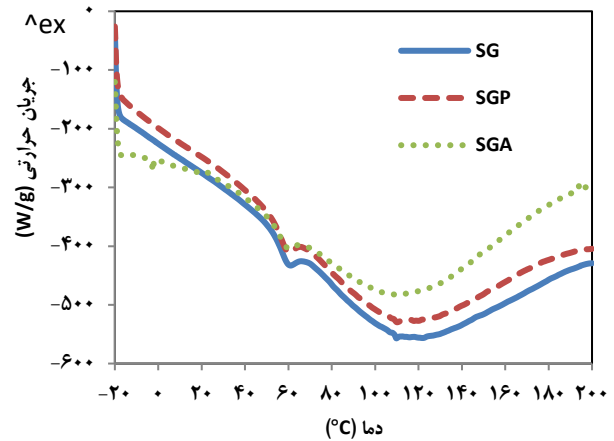
نتایج به دست آمده از آزمون گرماسنجی تفاضلی روبشی (DSC) در جدول ۴ به نمایش درآمده است. تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای یک شناساگر کارآمد در بررسی سازگاری پلیمرها می‌باشد. پلی‌ساکاریدها و پروتئین به میزان زیادی مطالعه شده‌اند اما هنوز فهم عمیقی از دینامیک برهم کنش‌های بین مولکولی چنین پلیمرهایی وجود ندارد. کاهش دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب با استفاده از نرم‌کننده سوربیتول به علت برهمکنش بین سوربیتول با گروه هیدروکسیل نشاسته و ژلاتین و ایفای نقش نرم‌کنندگی است. وجود یک دمای انتقال شیشه‌ای نشان دهنده سازگاری آمیزه‌ها می‌باشد. با توجه به شکل ۸، تغییر چشمگیری در دمای انتقال شیشه‌ای آمیخته‌های سه تایی مشاهده نمی‌شود وجود پیک ذوب پهن گواهی بر تبخیر مولکول‌های آب به دام افتاده در ساختار آمیخته می‌باشد [۴۰]. وجود دو نقطه ذوب در نمونه آمیخته نشاسته/ژلاتین/نشاسته استیل‌ه در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به صورت یک پیک پهن و پیک ذوب کوچک در دمای ۲/۴- درجه سلسیوس ناشی از استیل‌ه کردن نشاسته و تغییر ساختار بلوری آن و شاهدهی بر جدایی فازی در ساختار این آمیخته است که می‌تواند از عوامل بالاتر بودن میزان شکنندگی و مقاومت پایین در برابر عبور پذیری بخار آب و رفتار مکانیکی متفاوت این آمیخته باشد [۴۱-۴۲]. همچنین با اضافه کردن نشاسته پیوند شده با پارافین مالئیکه و نشاسته استیل‌ه شده گرمای ذوب آمیخته کاهش می‌یابد که نشان دهنده کاهش بلورینگی آن می‌باشد چراکه با اصلاح شیمیایی به علت ایجاد پیوند با رنجیره‌های آمیلوز از بلورینگی بخش‌های پیوند خورده تا حدی جلوگیری می‌کند و باعث کاهش درصد بلورینگی آمیخته می‌شود و این تا حدی از استحکام فیلم‌های این آمیخته در مقایسه با آمیخته نشاسته/ژلاتین می‌کاهد.

میان زنجیره‌ها و کاهش چگالی گره‌خوردگی، استحکام کششی و درصد زیاد طول و خواص مکانیکی هر دو در مقایسه با دو شرایط نگهداری دیگر به شدت کاهش می‌یابد [۳۸-۳۹]. همان گونه که لانگ یو و همکاران گزارش کرده‌اند [۴۰]، ساختار بلورین نشاسته و همچنین ژلاتین در حین فرآیند با نرم‌کننده و آب تخریب می‌گردد. در ساختار نشاسته زنجیره‌های آمیلوز و آمیلوپکتین در طی ژلاتینه شدن و اعمال تنش برشی جدا می‌شوند. آمیلوپکتین ژلاتینه شده در ابتدا در حالت آمورف باقی می‌ماند و شاخه‌های کوتاه زنجیره آمیلوپکتین که ساختار فترگونه دوتایی بلورین تشکیل می‌دهد، در حین ژلاتینه شدن از هم پاره می‌شود، زنجیره‌ها در یک الگوی منظم باقی می‌مانند و یک حافظه خاص را نگه می‌دارند. شاخه‌های کوتاه زنجیره‌ها توپ‌های ژل گونه^۱ تشکیل می‌دهند. بلورهای فترگونه به طور مستقیم بعد از فرآیند در زنجیره‌های آمیلوز رخ می‌دهد و با گذر زمان میزان بلورهای فترگونه با تغییر ساختار توپ‌های ژل گونه به بلورهای نوع V افزایش می‌یابد که در ابتدا به افزایش مدول و تنش تسلیم می‌انجامد و سپس با بلورینه شدن مجدد، پسروی^۲ و پیرشدگی نمونه‌ها، به جدایی نرم‌کننده از ساختار بستر می‌انجامد [۴۱-۴۲]. بنابراین در نمونه‌های آماده‌سازی شده در محیط خشک نیز بلورینگی مجدد به شدت باعث شکننده شدن نمونه‌ها و کاهش انعطاف‌پذیری فیلم‌ها می‌شود. می‌توان نتیجه گرفت که خواص مکانیکی فیلم‌ها به میزان زیادی به برهمکنش‌های بین مولکولی، درون مولکولی و مورفولوژی ساختار و جهت‌گیری و نظم زنجیره‌های پلیمری در شبکه بستگی دارد [۴۰]. همچنین با توجه به این که میزان ژلاتین در نمونه SGP کمتر از آمیخته ساده SG است اما استحکام کششی این دو تقریباً با هم برابر است می‌توان به وجود برهمکنش در نمونه SGP پی برد. این در حالی است که گزارش شده است با کاهش سهم محتوای ژلاتین در آمیخته‌های نشاسته/ژلاتین خواص مکانیکی تغییر می‌یابد و آنها تردتر می‌شوند [۳۶]. افزایش استحکام با اضافه کردن ژلاتین را می‌توان با تشکیل یک بستر متراکم‌تر توضیح داد و در فیلم تهیه شده از نشاسته/ژلاتین بازیافتی هم دیده شده است [۳۴، ۱۳]. نتایج خواص مکانیکی با نتایج تراوایی بخار آب که در بخش پیش آمد، تطبیق دارد و می‌توان آنها را به سازگاری بیشتر آمیخته نشاسته/ژلاتین با نشاسته پیوند خورده با پارافین در مقایسه با نشاسته استیل‌ه نسبت داد. این موضوع به نوعی خود را در نتایج DSC بروز می‌دهد که در ادامه به آن پرداخته خواهد شد.

(۱) Gel-balls

(۲) Retrogradation

بکارگیری استیک اسید، استیلله کرد. وارد ساختن این نشاسته‌های اصلاح شده به آمیخته نشاسته/ژلاتین آبرگریزی فیلم تولید شده با اکسترودر را در کنار فرآیندپذیری آن بهبود بخشید. خواص آبرگریزی، جذب آب، تراوایی بخار آب، خواص مکانیکی و خواص حرارتی بررسی شدند. نتایج آزمون‌های زاویه تماس نشان از کاهش آبدوستی و افزایش زاویه تماس در نمونه‌های آماده‌سازی شده با نشاسته اصلاح شده به حدود 90° می‌باشد. جذب آب و WVP نشان از کاهش آبدوستی و نفوذپذیری نسبت به بخار آب در آمیخته نشاسته/ژلاتین/ نشاسته پیوند خورده با پارافین مالئیکه در عین داشتن خواص مکانیکی قابل قبول دارد. پژوهش انجام شده با بهره‌گیری از فرآیند اکستروژن و اصلاح شیمیایی نشاسته با بهبود و توسعه بیشتر می‌تواند روشی نوین برای تولید فیلم‌های بسته‌بندی مواد زیست‌تخریب‌پذیر و داروها باشد.



شکل ۸- نمودار DSC آمیخته‌های سه تایی با سرعت ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه

نتیجه‌گیری

با بهره‌گیری از فناوری اکستروژن واکنشی به عنوان یک روش فرآیندی پیوسته، صنعتی و سریع، می‌توان نشاسته را با پارافین به کمک مالئیک انیدرید با انیدرید استیک پیوند زد یا آن را با

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۰۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۶/۱۳

مراجع

- [1] Babu R.P., O'Connor K., Seeram R., *Current Progress on Bio-Based Polymers and Their Future Trends*, *Prog. Biomater.*, **2(1)**: 1-16 (2013).
- [2] Taghizadeh M., Sabouri N., *Biodegradation Behaviors and Water Adsorption of Poly(Vinyl Alcohol)/Starch/Carboxymethyl Cellulose/Clay Nanocomposites*, *Int. Nano Lett.*, **3(1)**: 51-58 (2013).
- [3] Halley P.J., Dorgan J.R., *Next-Generation Biopolymers: Advanced Functionality and Improved Sustainability*, *MRS Bull.* **36(9)**: 687-691 (2011).
- [4] Matta F., Maria S., Caon T., Ignacio J., Helena L., Mei I., *Edible Films and Coatings Based on Starch/Gelatin: Film Properties and Effect of Coatings on Quality of Refrigerated Red Crimson Grapes*, *Postharvest Biol. Technol.* **109**: 57-64 (2015).
- [5] Castellari M., Marcos B., Sa C., Kappen F., Schennink G., Arnau J., *Development of Biodegradable Films with Antioxidant Properties Based on Polyesters Containing α -Tocopherol and Olive Leaf Extract for Food Packaging Applications*, *Food Packag. Shelf Life*, **1(2)**: 140-150 (2014).
- [6] Mortazavian A.M., Azizi M.H., Sohravandi S., *Edible Films: Qualitative Parameters and Production Methods*, *JFST*, **7(28)**: 107-117 (2010).
- [7] Hanani Z., Beatty E., Roos Y., Kerry J., *Manufacture of Gelatin-Based Films Using Extrusion: Assessment of Extrusion Parameters on Film Properties*, *11th International Congress on Engineering and Food*: 22-26 (2011).

- [8] Park J.W., Scott Whiteside W., Cho S.Y., [Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of Extruded and Heat-Pressed Gelatin Films](#), *LWT - Food Sci. Technol.* **41(4)**: 692-700 (2008).
- [9] Rzyayev Z.M.O., [Graft Copolymers of Maleic Anhydride and Its Isostructural Analogues: High Performance Engineering Materials](#), *Int. Rev. Chem. Eng. Int. Rev. Chem. Eng.* **3(3)**: 153-215 (2011).
- [10] Pervaiz M., Oakley P., Sain M., [Development of Novel Wax-enabled Thermoplastic Starch Blends and Their Morphological, Thermal and Environmental Properties](#), *Int. J. Compos. Mater.* **4(5)**: 204-212 (2014).
- [11] Al-Hassan A.A., Norziah M.H., [Starch-Gelatin Edible Films: Water Vapor Permeability and Mechanical Properties as Affected by Plasticizers](#), *Food Hydrocoll.* **26(1)**: 108-117 (2012).
- [12] Acosta S., Jiménez A., Cháfer M., González-Martínez C., Chiralt A. [Physical Properties and Stability of Starch-Gelatin Based Films as Affected by the Addition of Esters of Fatty Acids](#), *Food Hydrocoll.* **49**: 134-143 (2015).
- [13] Silva N.M.C., Fakhouri F.M., Fialho R.L.L., Magalhães Cabral Albuquerque E.C. [Starch-Recycled Gelatin Composite Films Produced by Extrusion: Physical and Mechanical Properties](#), *J. Appl. Polym. Sci.* **134(19)**: 46254-46262, (2018).
- [14] Kumar, R., Ghoshal, G., Goyal M. [Synthesis and Functional Properties of Gelatin/CA-Starch Composite Film: Excellent Food Packaging Material](#), *J. Food Sci. Technol.* **56**: 1954-1965 (2019).
- [15] Chi H., Xu K., Wu X., Chen Q., Xue D., Song C., Zhang W., Wang P. [Effect of Acetylation on the Properties of Corn Starch](#), *Food Chem.*, **106(3)**: 923-928 (2008).
- [16] Diop C.I.K., Li H.L., Xie B.J., Shi J. [Effects of Acetic Acid/Acetic Anhydride Ratios on the Properties of Corn Starch Acetates](#), *Food Chem.* **126(4)**: 1662-1669 (2011).
- [17] Cheng Y., Zhai X., Wu Y., Li C., Zhang R., Sun C., Wang W., Hou H., [Effects of Natural Wax Types on the Physicochemical Properties of Starch/Gelatin Edible Films Fabricated by Extrusion Blowing](#), *Food Chemistry*, **401**: 134081 (2023).
- [18] Liu X.X., Wang Y.F., Zhang N.Z., Shanks R.A., Liu H.S., Tong Z., Chen L., Yu L. [Morphology and Phase Composition of Gelatin-Starch Blends](#), *Chinese J. Polym. Sci.* **32(1)**: 108-114 (2014).
- [19] Zhang N., Liu X., Yu L., Shanks R., Petinaks E., Liu H., [Phase Composition and Interface of Starch-Gelatin Blends Studied by Synchrotron FTIR Micro-Spectroscopy](#), *Carbohydr. Polym.* **95(2)**: 649-653 (2013).
- [20] Thunwall M., Kuthanová V., Boldizar A., Rigdahl M. [Film Blowing of Thermoplastic Starch](#), *Carbohydr. Polym.* **71(4)**: 583-590 (2008).
- [21] Otey F.H., Westhoff R.P., Doane W.M. [Starch-Based Blown Films.](#), *2 Ind. Eng. Chem. Res.* **26(8)**: 1659-1663 (1987).
- [22] Halley P., Avérous L. ["Starch Polymers: from Genetic Engineering to Green Applications"](#), 1st Ed. Elsevier Ltd. (2014).

- [23] Xie F., Halley P.J., Avérous L. Rheology to Understand and Optimize Processibility, Structures and Properties of Starch Polymeric Materials, *Prog. Polym. Sci.* **37(4)**: 595-623 (2012).
- [24] Oakley P. Reducing the Water Absorption of Thermoplastic Starch Processed by Extrusion, *Master thesis* University of Toronto (2010).
- [25] Kord B., Roohani M. Morphological, Mechanical and Barrier Properties of Poly(lactic Acid)/Cellulose Nanocrystal/Nanoclay Composite Films, *J. Wood For. Sci. Technol.* **21(4)**: 41-60 (2015).
- [26] Barzegar H., Aziz M.H., Barzegar M., Hamidi Z. Preparation and Evaluation of Active Starch-Clay Nanocomposite Film Containing Cinnamon Oil and Potassium Sorbate, *JRIFST*, **2(2)**: 167-178 (2013).
- [27] Coronado Jorge M.F., Alexandre E.M.C., Caicedo Flaker C.H., Bittante A.M.Q.B. Sobral P.J.D.A. Biodegradable Films Based on Gelatin and Montmorillonite Produced by Spreading, *Int. J. Polym. Sci.* **2015**: 1-8 (2015).
- [28] ASTM, Standard Test Methods for Water Vapour Transmission of Materials, Designation: E96-10 *Annual book of American standards testing methods standard*. 1043-1054, (2010).
- [29] Krishna M., Nindo C.I., Min S.C., Development of Fish Gelatin Edible Films Using Extrusion and Compression Molding, *J. Food Eng.* **108(2)**: 337-344 (2012).
- [30] Ramírez-Arreola D.E., Robledo-Ortiz J.R., Arellano M., González-Núñez R., Rodrigue D. Rapid Starch Acetylation at Low Temperature Using Iodine as Catalyst, *Macromol. Symp.* **283-284(1)**: 174-180 (2009).
- [31] Krump H., Alexy P., Luyt A.S. Preparation of a Maleated Fischer-Tropsch Paraffin Wax and FTIR Analysis of Grafted Maleic Anhydride, *Polym. Test.* **24(2)**: 129-134 (2005).
- [32] Hosseini S.F., Rezaei M., Zandi M., Farahmandghavi F. Preparation and Characterization of Chitosan Nanoparticles-Loaded Fish Gelatin-Based Edible Films, *J. Food Process Eng.* **39(5)**: 1-9 (2015).
- [33] Flaker C.H.C., Lourenço R.V., Bittante A.M.Q.B., Sobral P.J.A., Gelatin-Based Nanocomposite Films: A Study on Montmorillonite Dispersion Methods and Concentration, *J. Food Eng.* **167(Part A)**: 65-70 (2015).
- [34] Zhang N., Liu H., Yu L., Liu X., Zhang L., Chen L., Shanks R. Developing Gelatin – Starch Blends for Use as Capsule Materials, *Carbohydr. Polym.* **92(1)**: 455-461 (2013).
- [35] Vogler E.A., Structure and Reactivity of Water at Biomaterial Surfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.* **74**: 69-117, (1998).
- [36] Zhuang C., Tao F., Cui Y. Anti-Degradation Gelatin Films Crosslinked by Active Ester Based on Cellulose, *RSC Adv.* **5(64)**: 52183-52193 (2015).
- [37] Nur Hanani Z.A., O'Mahony J.A., Roos Y.H., Oliveira P.M., Kerry J.P. Extrusion of Gelatin-Based Composite Films: Effects of Processing Temperature and pH of Film Forming Solution on Mechanical and Barrier Properties of Manufactured Films, *Food Packag. Shelf Life*, **2(2)**: 91-101 (2014).

- [38] Altamirano-Fortoul R., Hernandez-Muoz P., Hernando I., Rosell C.M. [Mechanical, Microstructure and Permeability Properties of a Model Bread Crust: Effect of Different Food Additives](#), *J. Food Eng.* **163**: 25-31 (2015).
- [39] Chambi H.N.M., Grosso C.R.F. [Mechanical and Water Vapor Permeability Properties of Biodegradable Films Based on Methylcellulose, Glucomannan, Pectin and Gelatin](#), *Ciência e Tecnol. Aliment.* **31(3)**: 739-746 (2011).
- [40] Liu H., Xie F., Yu L., Chen L., Li L. [Thermal Processing of Starch-Based Polymers](#), *Prog. Polym. Sci.* **34(12)**: 1348-1368 (2009).
- [41] Chen C., Pang S., Cheng Y., Zhang T. [Microstructure and Mechanical Properties of Oriented thermoplastic starches](#), *J. Mater. Sci.* **40**: 111-116 (2016).
- [42] Wang Y., Padua G.W., [Tensile Properties of Extruded Zein Sheets and Extrusion Blown Films](#), *Mocromolecular Mater. Eng.* **288(11)**: 886-893 (2003).