بسم الله الرحمن الرحيم
الحمد لله رب العالمين الرحمن الرحيم مالك يوم الدين
اهدنا الصراط المستقيم صراط الذين أنعمت عليهم غير المغضوب عليهم ولا الضالين

١١٤٣٢

دانشگاه تبریز

دانشکده کشاورزی

گروه علوم و صنایع غذایی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته علوم و صنایع غذایی

عنوان

تولید و بررسی برخی خواص فیلم بیونانوکامپوزیت نشاسته-CMC-نانورس

استاد راهنما

دکتر یابک قنبرزاده

استاد مشاور

دکتر علی اکبر انتظامی

پژوهشگر

هادی الماسی

۱۳۸۸/۴/۱۰

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تاریخ مدارک

بهار ۱۳۸۸ شماره ۱-۸۸

۱۱۴۲۳۲

تقدیم به

انسان وارسته ای که لحظه لحظه زندگی اش را فدای به ثمر رساندن آرمان های فرزندانش کرد

تقدیم به روح پاک

پدر عزیزم

او که اولین معلم زندگیم بود و با بزرگواریش تکیه گاهم شد تا ایستادن را بیاموزیم.

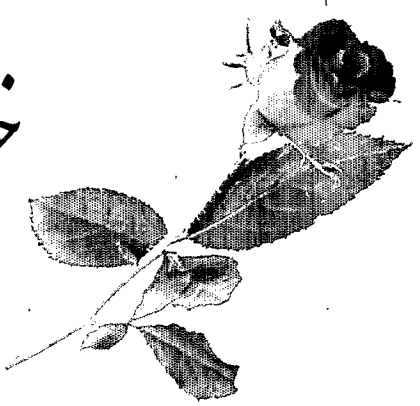
کسی که دامان گرمش امن ترین جای دنیا و دعای خیرش سرچشمه تمام موفقیت هایم است

تقدیم به تندیس ایثار و گذشت

مادر مهربانم

بر دستان پر مهرش بوسه می زنم و امیدوارم سرو وجودش سبز و سایه اش پاینده باشد.

تقدیم به آبی آرامش و دلبستگی های ناگسستنی ام



خواهرانم و همسرانشان

که همیشه مایه دلگرمی و آرامش روح و روان من بوده اند.

تقدیم به

دوست، برادر و استاد عزیزم

آقای دکتر بابک قنبرزاده

نمونه انسان کامل که در کنارشان درس صداقت و گذشت را آموختم؛

کسی که حامی و مشوق اصلی من بود و در طی این مسیر، صادقانه همراهیم کرد؛ کسی که موفقیت‌های این راه را تقدیم من نمود اما در ناملایمت‌هایش با من شریک شد. بی‌شک انجام این پایان نامه جز با راهنمایی‌ها و حمایت‌های بی دریغ ایشان امکان پذیر نبود. دستشان را می‌بوسم و برای همیشه مدیون و سپاسگزارشان خواهم بود.

و تقدیم به تمام کسانی که فکر اعتلا و پیشرفت کشور عزیزمان در کالبد سبزشان طنین انداز است.

تقدیر و تشکر

اگر تنهاترین تنهایان باشم، باز هم خدا هست؛ او جانشین تمام نداشته‌های من است. "دکتر علی شریعتی"

بنام خداوند بخشنده، خالق جهان و شگفتی هایش، پروردگاری که گنجینهٔ علم را با سختی توأم ساخت تا جویندگان آن را با خود آشنا کند. حمد و سپاس آن خدای پاک را هرچه بودم و هستم و خواهم بود از لطف اوست. تشکر و سپاس از آن اوست که قدم به قدم مرا در مسیر زندگی هدایت کرده و لطف بی دریغش همواره شامل حالم بوده است. ای قادر متعال تو را شکر می گویم که فرصتی عطا فرمودی تا مرحله ای دیگر از زندگی را با موفقیت به پایان برسانم.

در اینجا جا دارد از استاد فرزانه، جناب آقای دکتر انتظامی که با سعه صدر در تمام مراحل این پایان نامه پشتیبان من بوده و مرا از راهنمایی های ارزندهٔ خود در عرصه علم و اخلاق بهره مند نمودند، تشکر و قدردانی کنم. از مدیریت محترم گروه صنایع غذایی، جناب آقای دکتر بزمی و سایر اساتید بزرگوار، به خاطر همکاری ها و راهنمایی هایشان سپاسگزاری می کنم. از ریاست محترم پژوهشگاه پلیمر، جناب آقای دکتر عباسی که با وجود مشغله فراوان، زحمت داوری این پایان نامه را متقبل شدند و همچنین از سایر اساتید و دانشجویان گروه مهندسی پلیمر دانشگاه صنعتی سهند که در طول این مدت صمیمانه با ما همکاری کردند، کمال تشکر را دارم. از دایی های عزیزم که در زندگی الگوی من بوده و با حمایت های مادی و معنوی شان همواره پشتیبانیم کرده اند، قدردانی می کنم. مراتب سپاس و قدردانی خود را از زحمات دوستان عزیزم آقایان زمانی و شهابی، هم اتاقی های خوبم آقایان زیارتی، حاجی پور، حسینی و خجسته و هم کلاسی هایم آقای پارسایی و خانم ها ابراهیم پور، حبیبی، خراسانچی، ملکی و کرمانی و سایر دوستانی که نامی از آنها برده نشد، ابراز می دارم و از خداوند منان برای تمامی این عزیزان توفیق روز افزون مسئلت دارم.

همتم بدرقهٔ راه کن ای طایر قدس

که دراز است ره مقصد و من نو سفرم

هادی الماسی

۳ خرداد ۱۳۸۸

نام خانوادگی: الماسی **نام:** هادی

عنوان پایان نامه: تولید و بررسی برخی خواص فیلم بیونانوکامپوزیت نشاسته – **CMC** – نانورس

استاد راهنما: دکتر بابک قنبرزاده

استاد مشاور: دکتر علی اکبر انتظامی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد **رشته:** مهندسی علوم و صنایع غذایی **گرایش:** تکنولوژی مواد غذایی

دانشگاه: تبریز **دانشکده:** کشاورزی **تاریخ فارغ التحصیلی:** ۱۳۸۸/۳/۳ **تعداد صفحات:** ۱۵۵

کلید واژه ها: نشاستهٔ ذرت، کربوکسی متیل سلولز، مونت موریلونیت، بیونانوکامپوزیت، خواص فیزیکی

چکیده:

سالانه در جهان بیش از ۵ میلیارد تن زبالهٔ حاصل از مواد بسته بندی تولید می شود. ۳۰٪ از این زباله‌ها، مربوط به مواد پلاستیکی می باشد. آلودگی ناشی از مواد بسته بندی تولید شده از مشتقات نفتی و مشکلات ناشی از روش‌های مختلف آلودگی زدایی (مانند دفن کردن، سوزاندن و بازیافت آنها) توجه پژوهشگران را در طی سال‌های اخیر به یافتن جایگزین‌های مناسب برای این نوع مواد بسته بندی معطوف کرده است. بیوپلیمرهای زیست تخریب پذیر که از منابع قابل تجدید کشاورزی حاصل می‌شوند گزینه‌ای مناسب برای این امر به‌شمار می‌روند. نشاسته پس از سلولز، فراوان‌ترین و در دسترس‌ترین پلی‌ساکارید بوده و به‌علت داشتن ماهیت پلیمری، قابلیت فیلم سازی خوبی دارد ولی به‌دلیل دارا بودن برخی معایب نمی‌تواند به تنهایی فیلم مطلوبی تولید کند. خاصیت آبدوستی شدید نشاسته و مقاومت ضعیف فیلم در برابر رطوبت و همچنین خواص مکانیکی ضعیف آن در مقایسه با پلیمرهای سنتزی، مهمترین معایب فیلم نشاسته می‌باشند که باعث محدود شدن استفاده از این بیوپلیمر در زمینهٔ بسته بندی می‌شود. راهکارهای مختلفی برای غلبه بر این محدودیت‌ها پیشنهاد شده است. یکی از این روش‌ها، اصلاح شیمیایی پلیمر نشاسته است. با ایجاد اتصالات عرضی می‌توان فیلمی با مقاومت مکانیکی بالاتر و حساسیت کمتر نسبت به رطوبت تولید کرد. یک روش دیگر برای بهبود خواص فیلم نشاسته، اختلاط آن با سایر بیوپلیمرهاست که در این حالت به آنها فیلم بیوکامپوزیت اطلاق می‌شود. یکی از مهمترین پیشرفت‌ها در زمینهٔ پلیمر، ورود فناوری نانو در این عرصه می‌باشد. تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمر – نانورس، یکی از جدیدترین پیشرفت‌ها در تکنولوژی پلیمر به‌حساب می‌آید. افزودن مقادیر کمی نانورس می‌تواند مقاومت مکانیکی پلیمرها و بیوپلیمرها را افزایش داده و بازدارندگی در برابر بخار آب و گازها و سایر ویژگی‌های آنها را بهبود دهد. اما نکته‌ای که تاکنون در هیچ منبع علمی به آن اشاره نشده، استفادهٔ توأم از دو یا سه روش اصلاحی می‌باشد. در این پژوهش، برای اولین بار به منظور بهبود خواص فیلم‌های نشاسته‌ای، به‌طور هم‌زمان از سه روش استفاده شد: اصلاح نشاسته با استفاده از اسید سیتریک، افزودن CMC به فیلم نشاستهٔ اصلاح شده (تولید فیلم

بیوکامپوزیت) و افزودن مونت موریلونیت به فیلم بیوکامپوزیت نشاستهٔ اصلاح شده – CMC (تولید فیلم بیونانوکامپوزیت). بررسی‌ها نشان داد که با افزایش میزان اسید سیتریک تا ۱۰٪ وزن نشاسته، میزان حلالیت، میزان جذب رطوبت و نفوذپذیری نسبت به بخار آب کاهش یافته و مقاومت مکانیکی فیلم‌ها افزایش می‌یابد. اما با افزایش غلظت اسید سیتریک به بیش از ۱۰٪، این خواص دوباره تضعیف می‌شوند. بر اساس نتایج، غلظت ۱۰٪ مناسب‌ترین غلظت اسید سیتریک ترجیح داده شد و در مرحلهٔ دوم، در حضور میزان ثابت اسید سیتریک، اثر CMC بر روی خواص فیزیکی فیلم نشاستهٔ اصلاح شده، مورد مطالعه قرار گرفت. افزودن CMC باعث بهبود خواص بازدارندگی، ویژگی‌های مکانیکی، خواص حرارتی و خواص رنگی فیلم‌ها شد. در مرحلهٔ سوم، در حضور ۱۰٪ اسید سیتریک و ۱۰٪ CMC، تأثیر مونت موریلونیت بر روی خواص فیزیکی فیلم بیوکامپوزیت نشاستهٔ اصلاح شده – CMC مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی ساختار فیلم‌ها با استفاده از آزمون XRD و AFM نشان داد که لایه‌های نانورس به‌صورت کاملاً یکنواخت در ماتریکس بیوپلیمر پخش می‌شوند. فیلم‌های بیونانوکامپوزیت حاصل، بهبود قابل توجهی در ویژگی‌های بازدارندگی، خواص مکانیکی و خواص حرارتی نشان دادند.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
مقدمه	۱
فصل اول: کلیات و مروری بر منابع	٦
بخش اول: بسته بندی‌های زیست تخریب پذیر (انواع، روش‌های تولید و ویژگی‌ها)	۷
۱-۱-۱: مقدمه	۷
۱-۱-۲: پلیمرهای زیست تخریب پذیر	۹
۱-۱-۲-۱: طبقه‌بندی بیوپلیمرهای مورد استفاده در تولید بسته بندی‌های زیستی	۹
۱-۱-۲-۲: روش‌های استفاده از بیوپلیمرها در بسته بندی	۱۲
۱-۱-۲-۳: روش‌های تولید بسته بندی‌های زیستی	۱۳
۱-۱-۲-٤: پوشش‌ها، فیلم‌ها و ورقه‌های زیست تخریب پذیر	۱٤
۱-۱-۳: خواص کاربردی فیلم‌های خوراکی	۱٦
۱-۱-۳-۱: ویژگی‌های مکانیکی	۱٦
۱-۱-۳-۲: ویژگی‌های بازدارندگی در برابر گازها و بخارها	۱۸
۱-۱-۳-۳: ویژگی‌های حرارتی	۱۹
۱-۱-۳-٤: خواص ارگانولپتیکی (حسی)	۲۱
۱-۱-٤: کاربرد فیلم‌ها و پوشش‌های بیوپلیمری	۲۲
بخش دوم: مواد بسته بندی بر پایهٔ نشاسته	۲۳
۱-۲-۱: مقدمه	۲۳
۱-۲-۲: ترکیب و ساختار نشاسته	۲۵
۱-۲-۳: کاربرد نشاسته در تولید زیست پلاستیک‌ها	۲۹
۱-۲-٤: تولید فیلم نشاسته	۳۱
۱-۲-۵: معایب و محدودیت‌های نشاسته در تولید مواد بسته بندی	۳۵
۱-۲-٦: روش‌های بهبود خواص فیلم‌های نشاسته‌ای	۳۷
۱-۲-٦-۱: اصلاح نشاسته	۳۷
۱-۲-٦-۲: اختلاط نشاسته با پلیمرهای سنتزی	٤۲
۱-۲-٦-۳: اختلاط نشاسته با سایر بیوپلیمرها (تولید فیلم بیوکامپوزیت)	٤۳

عنوان	صفحه
۱-۲-٦-٤: استفاده از نانورس (تولید فیلم نانوکامپوزیت)	٤٨
۱-۳: اهمیت و هدف از پژوهش	٦٠
فصل دوم: مواد و روش‌ها	**٦٢**
۲-۱: مواد مورد استفاده	٦٣
۲-۱-۱: نشاسته ذرت	٦٣
۲-۱-۲: کربوکسی متیل سلولز (CMC)	٦٣
۲-۱-۳: نانورس (سدیم مونت موریلونیت)	٦٣
۲-۱-٤: سایر ترکیبات	٦٤
۲-۲: ساخت سینی کاستینگ تفلونی	٦٤
۲-۳: روش تهیهٔ فیلم	٦٥
۲-۳-۱: روش تهیهٔ فیلم نشاستهٔ اصلاح شده با اسید سیتریک	٦٥
۲-۳-۲: روش تهیهٔ فیلم بیوکامپوزیت نشاسته – CMC	٦٦
۲-۳-۳: روش تهیهٔ فیلم بیونانوکامپوزیت نشاسته – CMC - نانورس	٦٧
۲-٤: روش‌های انجام آزمون‌ها	٧١
۲-٤-۱: اندازه گیری میزان حلالیت در آب	٧١
۲-٤-۲: اندازه گیری میزان جذب رطوبت	٧١
۲-٤-۳: اندازه گیری نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)	٧٢
۲-٤-٤: اندازه گیری زاویه تماس	٧٥
۲-٤-٥: اندازه گیری خواص رنگی	٧٦
۲-٤-٦: اندازه گیری خواص مکانیکی	٧٨
۲-٤-۷: اندازه گیری خواص حرارتی	٧٩
۲-٤-۸: آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)	٨٠
۲-٤-۹: آزمون پراش اشعه X (XRD)	٨٣
۲-٤-۱۰: اندازه گیری رطوبت فیلم‌ها	٨٤
۲-٤-۱۱: اندازه گیری ضخامت فیلم‌ها	٨٥
۲-٤-۱۲: تحلیل آماری	٨٦

عنوان	صفحه

فصل سوم: نتایج و بحث	۸۷
۳-۱: تأثیر اسید سیتریک (اصلاح شیمیایی نشاسته)	۸۸
۳-۱-۱: حلالیت در آب	۸۸
۳-۱-۲: میزان جذب رطوبت	۹۰
۳-۱-۳: نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)	۹۲
۳-۱-٤: ویژگی‌های مکانیکی	۹۳
۳-۲: تأثیر CMC (تولید فیلم بیوکامپوزیت)	۹۸
۳-۲-۱: حلالیت در آب	۹۸
۳-۲-۲: میزان جذب رطوبت	۹۸
۳-۲-۳: نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)	۱۰۰
۳-۲-٤: ویژگی‌های مکانیکی	۱۰۱
۳-۲-٥: خواص حرارتی	۱۰۵
۳-۲-٦: رنگ سنجی	۱۱۱
۳-۳: تأثیر نانورس (تولید فیلم بیونانوکامپوزیت)	۱۱۵
۳-۳-۱: حلالیت در آب	۱۱۵
۳-۳-۲: میزان جذب رطوبت	۱۱٦
۳-۳-۳: نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)	۱۱۸
۳-۳-٤: آزمون زاویه تماس	۱۲۰
۳-۳-٥: ویژگی‌های مکانیکی	۱۲۲
۳-۳-٦: خواص حرارتی	۱۲٤
۳-۳-۷: میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)	۱۲۷
۳-۳-۷-۱: توپوگرافی و زبری سطحی	۱۲۷
۳-۳-۷-۲: تشخیص فاز	۱۳۳
۳-۳-۸: آزمون پراش اشعه X (XRD)	۱۳۷

عنوان	صفحه
نتیجه گیری و پیشنهادها	**۱۴۳**
نتیجه گیری	۱۴۴
پیشنهادها	۱۴۸
مراجع	**۱۵۰**

فهرست شکل‌ها

شماره و عنوان شکل	صفحه
شکل ۱-۱: طبقه‌بندی بیوپلیمرها بر اساس منشأ	۱۱
شکل ۱-۲: نمایش فرایندهای خشک و مرطوب برای تولید انواع زیست بسته‌بندی‌ها از بیوپلیمرها	۱۳
شکل ۱-۳: روابط بین حالت های شیشه ای، لاستیکی، کریستالی و ذوب شده یک پلیمر	۲۱
شکل ۱-٤: چرخهٔ تولید مواد بسته بندی از پلی‌ساکاریدها و برگشت آنها به طبیعت	۲٤
شکل ۱-۵: ساختار شیمیایی و نوع پیوندها در مولکول آمیلوز و آمیلوپکتین	۲٦
شکل ۱-٦: ساختمان ماکرومولکول های آمیلوز و آمیلوپکتین	۲٦
شکل ۱-۷: طرح شماتیک ساختار گرانول نشاسته	۲۸
شکل ۱-۸: فرایند ژلاتینه شدن نشاسته	۳٤
شکل ۱-۹: طرح شماتیک واکنش اسید سیتریک با نشاسته	۳۹
شکل ۱-۱۰: ساختار شیمیایی کربوکسی متیل سلولز	٤٦
شکل ۱-۱۱: ساختمان اتمی مونت موریلونیت	۵۰
شکل ۱-۱۲: تولید فیلم نانوکامپوزیت از ترکیب سیلیکات‌های لایه‌ای و پلیمر	۵۲
شکل ۱-۱۳: طرح شماتیک تأثیر سیلیکات‌های لایه‌ای بر روی خواص بازدارندگی پلیمرها	۵۳
شکل ۱-۱٤: انواع حالت‌های اختلاط پلیمر و نانورس در تولید نانوکامپوزیت‌ها	۵٦
شکل ۲-۱: سینی کاستینگ تفلونی مورد استفاده برای تولید فیلم	٦۵
شکل ۲-۲: تولید فیلم نشاسته به روش کاستینگ	٦٦
شکل ۲-۳: دستگاه اولتراسوند مورد استفاده برای تیمار نانورس قبل از افزودن به محلول تشکیل دهندهٔ فیلم	۷۰
شکل ۲-٤: فیلم بیونانوکامپوزیت نشاسته – CMC – نانورس تولید شده به روش کاستینگ	۷۰
شکل ۲-۵: ویال‌ها و دسیکاتور مورد استفاده برای اندازه گیری نفوذپذیری فیلم‌ها نسبت به بخار آب	۷٤
شکل ۲-٦: نحوهٔ اندازه گیری WVP با استفاده از ویال‌ها. نمودار جرم بخار آب عبور کرده از فیلم برحسب زمان	۷٤
شکل ۲-۷: روش تعیین زاویه تماس با استفاده از روش قطره چسبنده	۷۵
شکل ۲-۸: دستگاه هانترلب مورد استفاده برای اندازه گیری خواص رنگی	۷۷

شماره و عنوان شکل	صفحه
شکل ۲-۹: طیف رنگ‌های مختلف هانترلب	۷۷
شکل ۲-۱۰: دستگاه Zwick/Roell مورد استفاده جهت اندازه‌گیری خواص مکانیکی	۷۸
شکل ۲-۱۱: دستگاه DSC مورد استفاده جهت تعیین دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب	۷۹
شکل ۲-۱۲: دستگاه SPM مدل Dualscope/ Rasterscope C26, DME مورد استفاده برای انجام آزمون AFM	۸۲
شکل ۲-۱۳: پروب STM دستگاه SPM، مورد استفاده برای ثبت تصاویر توپوگرافی از فیلم‌های نشاسته‌ای	۸۲
شکل ۲-۱٤: دستگاه پراش اشعه X مدل Bruker D8 Advance	۸۵
شکل ۳-۱: تأثیر میزان اسید سیتریک بر روی حلالیت فیلم نشاسته در آب	۸۹
شکل ۳-۲: تأثیر میزان اسید سیتریک بر روی میزان جذب رطوبت فیلم نشاسته	۹۱
شکل ۳-۳: تأثیر میزان اسید سیتریک بر روی نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) فیلم نشاسته	۹۳
شکل ۳-٤: منحنی‌های تنش به کرنش فیلم‌های نشاسته‌ای حاوی درصدهای مختلف اسید سیتریک	۹٦
شکل ۳-۵: تأثیر میزان اسید سیتریک بر روی استحکام کششی نهایی (UTS) و کرنش تا نقطهٔ شکست (SB) فیلم نشاسته	۹۷
شکل ۳-٦: تأثیر میزان CMC بر روی حلالیت در آب فیلم نشاستهٔ اصلاح شده	۹۹
شکل ۳-۷: تأثیر میزان CMC بر روی میزان جذب رطوبت فیلم نشاستهٔ اصلاح شده	۱۰۰
شکل ۳-۸: تأثیر میزان CMC بر روی نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) فیلم نشاستهٔ اصلاح شده	۱۰۲
شکل ۳-۹: منحنی‌های تنش به کرنش فیلم‌های نشاستهٔ اصلاح شده حاوی درصدهای مختلف CMC	۱۰۳
شکل ۳-۱۰: تأثیر میزان CMC بر روی استحکام کششی نهایی (UTS) و کرنش تا نقطهٔ شکست (SB) فیلم نشاستهٔ اصلاح شده	۱۰٤
شکل ۳-۱۱: منحنی‌های DSC فیلم نشاستهٔ خالص، فیلم نشاستهٔ حاوی ۱۰٪ اسید سیتریک و فیلم‌های نشاستهٔ اصلاح شده با اسید سیتریک حاوی غلظت‌های مختلف CMC	۱۰۷
شکل ۳-۱۲: تأثیر میزان نانورس (MMT) بر روی حلالیت در آب فیلم بیوکامپوزیت	۱۱٦

شماره و عنوان شکل	صفحه
شکل ۳-۱۳: تأثیر میزان نانورس (MMT) بر روی میزان جذب رطوبت فیلم بیوکامپوزیت نشاسته – CMC	۱۱۷
شکل ۳-۱٤: تأثیر میزان نانورس (MMT) بر روی نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) فیلم بیوکامپوزیت نشاسته – CMC	۱۱۹
شکل ۳-۱۵: منحنی‌های تنش به کرنش فیلم‌های بیونانوکامپوزیت حاوی درصدهای مختلف نانورس	۱۲۳
شکل ۳-۱٦: تأثیر میزان نانورس بر روی استحکام کششی نهایی (UTS) و کرنش تا نقطهٔ شکست (SB) فیلم بیوکامپوزیت نشاسته – CMC	۱۲٤
شکل ۳-۱۷: منحنی‌های DSC فیلم‌های بیوکامپوزیت نشاسته – CMC حاوی درصدهای مختلف نانورس	۱۲۵
شکل ۳-۱۸: تصاویر توپوگرافی دو بعدی (1) و سه بعدی (2) فیلم نشاستهٔ اصلاح شده با اسید سیتریک (a)، فیلم بیوکامپوزیت نشاسته – CMC (b) و فیلم بیونانوکامپوزیت نشاسته – CMC – نانورس	۱۲۸
شکل ۳-۱۹: تصاویر توپوگرافی فیلم بیونانوکامپوزیت نشاسته – CMC – نانورس در Scan sizeهای مختلف	۱۲۹
شکل ۳-۲۰: منحنی‌های توزیع فراوانی ارتفاع نقاط فیلم نشاستهٔ اصلاح شده با اسید سیتریک (a)، فیلم بیوکامپوزیت نشاسته – CMC (b) و فیلم بیونانوکامپوزیت نشاسته – CMC – نانورس	۱۳۲
شکل ۳-۲۱: تصاویر فاز فیلم نشاستهٔ اصلاح شده با اسید سیتریک (a)، فیلم بیوکامپوزیت نشاسته – CMC (b) و فیلم بیونانوکامپوزیت نشاسته – CMC – نانورس (c)	۱۳۵
شکل ۳-۲۲: تصاویر فاز فیلم بیونانوکامپوزیت نشاسته – CMC – نانورس در Scan sizeهای مختلف	۱۳٦
شکل ۲-۲۳: منحنی‌های XRD پودر نانورس طبیعی (Pristine MMT)، پودر نانورس تیمار شده با امواج اولتراسوند (Ultrasonically treated MMT)، فیلم‌های بیوکامپوزیت حاوی درصدهای مختلف MMT، و فیلم خالص نشاسته (بدون اسید سیتریک و CMC) حاوی ۵٪ MMT	۱۳۹
شکل ۳-۲٤: طرح شماتیک نفوذ زنجیرهای واحد نشاسته در بین لایه‌های نانورس	۱٤۱

فهرست جدول‌ها

شماره و عنوان جدول	صفحه
جدول۱-۱: شکل، اندازه، ترکیب شیمیایی و برخی دیگر از خصوصیات نشاسته در منابع گیاهی مختلف	۲۸
جدول ۳-۱: دمای انتقال شیشه‌ای، دمای ذوب و میزان رطوبت فیلم‌های مختلف نشاسته‌ای	۱۰۹
جدول ۳-۲: پارامترهای رنگی فیلم‌های نشاسته‌ای حاوی درصدهای مختلف CMC	۱۱۳
جدول ۳-۳: نتایج آزمون زاویه تماس فیلم‌های بیونانوکامپوزیت حاوی درصدهای مختلف نانورس	۱۲۱
جدول ۳-٤: دمای ذوب، دمای انتقال شیشه‌ای و میزان رطوبت فیلم‌های بیونانوکامپوزیت حاوی درصدهای مختلف نانورس	۱۲٦
جدول ۳-۵: پارامترهای زبری فیلم‌های مختلف نشاسته‌ای در Scan sizeهای مختلف	۱۳۱
جدول ۳-٦: زاویهٔ 2θ حاصل از آزمون XRD و اندازهٔ فاصلهٔ بین لایه‌های نانورس محاسبه شده با قانون براگ در نمونه‌های مختلف	۱٤۰

مقدمه

سالانه در جهان بیش از ۵ میلیارد تن زبالهٔ حاصل از مواد بسته بندی تولید می‌شود که ۳۰٪ از این زباله‌ها مربوط به مواد پلاستیکی می‌باشد. زیست تخریب پذیری مواد پلاستیکی سنتزی حاصل از مشتقات نفتی، فرایندی بسیار کند بوده و تجزیهٔ کامل آنها چندین سال به طول می‌انجامد و این امر باعث افزایش آلودگی‌های زیست محیطی می‌گردد. لذا طی سال‌های اخیر یافتن جایگزینی مناسب برای پلاستیک‌های سنتزی بطوریکه زیست تخریب پذیری بالایی داشته و آلودگی زیست محیطی کمتری بر جای بگذارد توجه محققین را به خود جلب کرده است. فیلم‌های خوراکی با زیست تخریب پذیری بالا که از منابع تجدید پذیر کشاورزی حاصل می‌شوند، گزینه‌ای مناسب برای این امر به‌حساب می‌آیند.

از دههٔ ۸۰ استفاده از فیلم‌های خوراکی در بسته بندی مواد غذایی و دارویی مورد توجه روز افزون قرار گرفته است که علت آن علاوه بر زیست تخریب پذیری بالای این فیلم‌ها، بازدارندگی خوب آنها در مقابل گازها، چربی و ترکیبات عطر و طعمی می‌باشد که می‌تواند به حفظ کیفیت ماده غذایی کمک کند.

برای تولید فیلم‌های زیست تخریب پذیر از پروتئین‌ها، پلی ساکاریدها، چربی‌ها و یا ترکیبی از این مواد استفاده می‌شود. نشاسته یکی از فراوان‌ترین و ارزان‌ترین بیوپلیمرهای موجود در طبیعت است. این بیوپلیمر قادر است فیلم‌های پیوسته و یکنواختی تولید کند. سهولت تولید، تجدید پذیری منابع تولید نشاسته و قیمت کم آن و مهمتر از همه، زیست تخریب پذیری بالای نشاسته باعث شده که توجه به استفاده از نشاسته در تولید مواد بسته بندی روز به روز افزایش یابد. اخیراً مطالعات زیادی بر روی قابلیت جایگزینی این بیوپلیمر با پلیمرهای سنتزی مورد استفاده در تولید مواد بسته بندی صورت گرفته است. با این وجود، فیلم نشاسته، به دلیل دارا بودن برخی معایب، قابل رقابت با پلیمرهای سنتزی نیست. مقاومت مکانیکی پایین، آبدوستی بالا و درنتیجه نفوذپذیری و حساسیت

بیشتر نسبت به رطوبت، خواص ظاهری نامطلوب و مقاومت حرارتی کمتر، از جمله مهمترین معایب فیلم‌های نشاسته‌ای محسوب می‌شوند. در طی سال‌های اخیر، توجه محققین به یافتن راه حلی مناسب برای رفع معایب فیلم نشاسته متمرکز شده است. از مهمترین روش‌های بهبود خواص فیلم‌های نشاسته‌ای که بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، می‌توان به این موارد اشاره نمود: اصلاح شیمیایی نشاسته، استفاده از پرکننده‌های استحکام بخش که عمدتاً شامل فیبرها و ترکیبات سلولزی می‌باشند و در این حالت به آنها فیلم بیوکامپوزیت اطلاق می‌شود، استفاده از ترکیبات نانو (عمدتاً نانورس‌ها) که فیلم‌های حاصل، فیلم‌های نانوکامپوزیت نامیده می‌شوند. هرکدام از این روش‌ها می‌توانند ویژگی‌های فیلم نشاسته را بهبود دهند. اما خود محققین نیز بر این واقعیت اعتراف دارند که با وجود بهبود خواص فیلم‌ها با استفاده از روش‌های ذکر شده، ویژگی‌های فیلم‌های نشاسته‌ای هنوز ضعیف‌تر از آن است که قابل رقابت با پلیمرهای سنتزی باشد.

اما نکته‌ای که تاکنون در هیچ منبع علمی به آن اشاره نشده، استفادهٔ توأم از دو یا سه روش اصلاحی می‌باشد. هیچ مرجع قابل استنادی وجود ندارد که در آن ابتدا به اصلاح نشاسته پرداخته و سپس از فیبرهای سلولزی برای بهبود خواص فیلم نشاستهٔ اصلاح شده استفاده شده باشد و یا فیبرهای سلولزی و نانورس به‌صورت هم‌زمان مورد استفاده قرار گرفته باشند. شاید پژوهشگران بر این تصور بوده‌اند که هر کدام از این افزودنی‌ها به‌تنهایی تأثیر مثبت بر روی خواص فیلم دارد اما استفادهٔ همزمان از دو یا سه ترکیب، باعث ایجاد اخلال در عملکرد دیگری شده و نه‌تنها به بهبود خواص منجر نمی‌شود بلکه باعث تضعیف آنها نیز خواهد شد.

موضوعی که در این پژوهش مدنظر قرار گرفت، بکارگیری هر سه روش برای بهبود خواص فیلم نشاسته‌ای بود. به منظور اصلاح شیمیایی نشاسته، از اسید سیتریک استفاده شد. اسید سیتریک با ایجاد اتصالات عرضی، قادر است مقاومت مکانیکی و ویژگی بازدارندگی فیلم نشاسته را بهبود دهد. از

طرف دیگر، قابلیت استفادهٔ آسان و سریع و ایمن بودن و عدم تأثیر منفی بر کیفیت مادهٔ غذایی بسته بندی شده، از دیگر مزایای اسید سیتریک نسبت به سایر اتصال دهنده‌های عرضی به حساب می‌آید. به‌عنوان بیوپلیمر ثانویه جهت اختلاط با نشاسته و تولید فیلم بیوکامپوزیت، از کربوکسی متیل سلولز (CMC) استفاده شد. CMC یکی از مشتقات محلول در آب سلولز بوده و به تنهایی، فیلم‌هایی مقاوم و بسیار شفاف تولید می‌کند. تأثیر افزودن CMC بر روی ویژگی‌های فیلم نشاسته‌ای، بسیار کم مورد مطالعه قرار گرفته است. مهمترین مزیت استفاده از CMC، سازگاری بالای آن با نشاسته و تولید فیلم‌های کاملاً یکنواخت است. CMC یک بیوپلیمر خطی بوده و استفاده از آن می‌تواند باعث بهبود ویژگی‌های مکانیکی، بازدارندگی و حرارتی فیلم نشاسته شود. از طرف دیگر، محلول CMC از شفافیت بسیار بالایی برخوردار بوده و افزودن آن به محلول تشکیل دهندهٔ فیلم نشاسته، می‌تواند روی ویژگی‌های ظاهری فیلم نشاسته نیز تأثیر مثبت داشته باشد. همچنین به عنوان ترکیب نانو، از سدیم مونت موریلونیت یا نانورس طبیعی استفاده شد. این نوع نانورس، سازگارترین نوع سیلیکات لایه‌ای با بیوپلیمرهای آبدوست نظیر نشاسته به‌حساب می‌آید. افزودن درصدهای کمی از نانورس قادر است اکثر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی پلیمرها و بیوپلیمرها را تا حد زیادی بهبود دهد.

در این پژوهش، برای اولین بار به منظور بهبود خواص فیلم‌های نشاسته‌ای، به‌طور هم‌زمان از سه روش استفاده می‌شود: اصلاح نشاسته با استفاده از اسید سیتریک، افزودن CMC به فیلم نشاستهٔ اصلاح شده (تولید فیلم بیوکامپوزیت) و افزودن نانورس به فیلم بیوکامپوزیت نشاسته – CMC (تولید فیلم بیونانوکامپوزیت).

در این پژوهش، فرض ما بر این است که با توجه به تأثیر مثبت هرکدام از این ترکیبات، استفادهٔ توأم از هرسهٔ آنها می‌تواند به بهبود قابل توجه در ویژگی‌های فیلم نشاسته منجر شود. با استناد به منابع علمی، رفع قسمت اعظمی از نقایص فیلم نشاسته در این حالت، دور از انتظار نیست. اما بایستی تأثیر

احتمالی هرکدام از این ترکیبات در ایجاد اخلال در عملکرد ترکیبات دیگر نیز مورد توجه قرار گرفته و به دقت بررسی شود.