

۱۱۲۶۰۹



دانشکده شیمی
گروه شیمی آلی

پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

عنوان:

سنتر نشاسته اصلاح شده آبگریز با استفاده از اسیدهای چرب و تهیه بیو نانوذرات
آنها

استاد راهنما:

آقای دکتر حسن نمازی

پژوهشگر:

فرزانه فتحی

مقطع تحصیلی:

کارشناسی ارشد

زمستان

۱۳۸۷

۱۳۸۸ / ۳ / ۳

کتابخانه مرکزی دانشگاه گیلان
تسبیه دارک

۱۱۳۴۰۶

تقدیم به

پدر خداکار و مادر مهربانم
به قاطر بزل محبت‌های صادقانه و
زحمات فراوانی که برایم کشیده اند.

با تشکر از

استاد ارجمندم، جناب آقای دکتر حسن نمازی که سرپرستی این پایان نامه را بر عهده داشتند و همواره در طول دوره تحصیل از رهنمودهای بجای علمی و اخلاقی ایشان بهره مند بوده ام.

تقدیر و تشکر از :

استاد محترم، جناب آقای دکتر انتظامی که امر داوری این پایان نامه را متقبل شدند. مدیریت گروه شیمی آلی، جناب آقای دکتر صفا که از راهنماییشان برفوردار بوده ام. ریاست محترم دانشکده جناب آقای دکتر نمازی، معاونت پژوهشی جناب آقای دکتر نیایی و معاونت آموزشی جناب آقای دکتر فاندار به خاطر همکاریهای صمیمانه شان در طول دوره تحصیل.

هم آزمایشگاههای عزیزم در آزمایشگاه دندریمر و کربوهیدرات، خانمها: دیده بان، معتمدی و کبیری و آقایان: دادخواه، طوماری، احمدی، جعفری و پورفرض الله. دوستان خوبم خانمها: اللهوردی نسب، ناموری، لک، قربانپور، حامدفر، جعفری، واقفی، آل نبی و علیزاده.

کادر اداری دانشکده شیمی اعم از نگهبانی، آموزش، زیراکس، دبیرخانه، کتابخانه، خدمات و انبار مواد شیمیایی.

آزمایشگاه فارماکولوژی دانشکده داروسازی.

نام خانوادگی: فتحی	نام: فرزانه
عنوان پایان نامه: سنتر نشاسته اصلاح شده آبگریز با استفاده از اسیدهای چرب و تهیه بیو نانو ذرات آنها	
استاد راهنما: دکتر حسن نمازی	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: شیمی آلی	تاریخ فارغ التحصیلی: زمستان ۸۷
دانشگاه: تبریز	دانشکده: شیمی
تعداد صفحه: ۸۰	
کلید واژه ها: نشاسته، اصلاح هیدروفوبی، استری کردن، نانو ذرات نشاسته	
چکیده:	
<p>در این کار تحقیقاتی اصلاح دو نوع مختلف نشاسته ذرت و نشاسته سیب زمینی برای تهیه نشاسته اصلاح شده آبگریز انجام گرفت. واکنش اصلاح با استفاده از استری کردن نشاسته توسط اسیدهای چرب با طول زنجیرهای مختلف بعد از کلراسیون آنها توسط تیونیل کلراید انجام پذیرفت. نشاسته اصلاح شده که دارای خاصیت آبدوستی کمتر نسبت به حالت اولیه است بدست آمد. بررسی های طیف سنجی FTIR و $^1\text{H-NMR}$ تشکیل نشاسته استری شده توسط اسید های چرب را با درجه جانشینی های مختلف اثبات کردند.</p> <p>نانوذرات نشاسته در حالت محلول به روش دیالیزی و شبه امولسیون تهیه شدند. شکل ظاهری نانو ذرات نشاسته توسط بررسیهای میکروسکوپ الکترونی (SEM) مطالعه گردید. اندازه گیریهای مربوط به نانو ذرات تشکیل شده در حالت محلول توسط دستگاه پارتیکل سائز مطالعه گردید. خواص کریستالی محصولات بدست آمده توسط تفرق اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت.</p>	

فصل اول: بررسی منابع

- ۱-۱- مقدمه ۱
- ۲-۱- کربو هیدراتها و پلی ساکاریدها ۲
- ۳-۱- نشاسته ۴
- ۴-۱- ساختار شیمیایی نشاسته ۴
- ۵-۱- اصلاح شیمیایی نشاسته ۶
- ۶-۱- تهیه نشاسته هیدروفوب با استفاده از اسیدهای چرب و مشتقات آن ۸
- ۱-۶-۱- تهیه نشاسته هیدروفوب با استفاده از انیدرید اسید های آلی ۸
- ۱-۱-۶-۱- انیدرید سوکسینیک (OSA) ۸
- ۲-۱-۶-۱- دودسینیل سوکسینیک انیدرید (DDSA) ۸
- ۲-۶-۱- تهیه نشاسته هیدروفوب با استفاده از اسیدهای چرب ۹
- ۱-۲-۶-۱- در حضور پتاسیم پر سولفات ۹
- ۲-۲-۶-۱- در حضور دی سیکلو هگزیل کربودی ایمید (DCC) و پیریدین ۱۰
- ۳-۲-۶-۱- واکنش حرارتی اسید چرب بانشاسته ۱۱
- ۳-۶-۱- تهیه نشاسته هیدروفوب با استفاده از کلرو اسیدها ۱۱
- ۱-۳-۶-۱- در حضور فرمیک اسید ۱۱
- ۲-۳-۶-۱- اصلاح نشاسته توسط کلرو اسید در محیط بازی ۱۲
- ۷-۱- فناوری نانو چیست؟ ۱۲
- ۸-۱- نانو ذرات ۱۳
- ۹-۱- روشهای تهیه نانو ذرات ۱۴
- ۱-۹-۱- روش پلیمریزاسیون ۱۵
- ۲-۹-۱- روش ژلاسیون یونی ۱۵
- ۳-۹-۱- روش دیسپرسه کردن پلیمرها ۱۶
- ۱-۳-۹-۱- روش تبخیر حلال در سیستم O/W ۱۶
- ۲-۳-۹-۱- روش انتشار حلال (Solvent Diffusion Method) ۱۷

۱۷	۴-۹-۱- نانو ذرات ایجاد شده از پلی ساکاریدها و پلیمرهای سنتزی بروش دیالیزی
۱۸	۱-۴-۹-۱- کیتوسان
۱۹	۲-۴-۹-۱- دکستران
۲۱	۳-۴-۹-۱- تهیه نانو ذرات پلی لاکتید گلیکولید (PLGA)
۲۲	۱۰-۱- پارامترهای موثر بر روی اندازه ذرات
۲۲	۱-۱۰-۱- امولسیون سازی
۲۳	۲-۱۰-۱- استفاده از امواج ماورای صوتی و عامل هموژنایزر
۲۴	۱۱-۱- کاربردهای نانوذرات
۲۵	۱۲-۱- هدف از این پروژه

فصل دوم: مواد و روشها

۲۷	۱-۲- مواد شیمیایی
۲۷	۲-۲- دستگاهها و تجهیزات بکار رفته
۲۷	۳-۲- خشک کردن حلالها
۲۷	۱-۳-۲- خشک کردن دی متیل سولفوکسید (DMSO)
۲۷	۲-۳-۲- خشک کردن دی کلرو متان
۲۷	۳-۳-۲- خالص سازی تیونیل کلراید
۲۸	۴-۳-۲- خشک کردن پیریدین
۲۸	۵-۳-۲- آماده سازی کیسه دیالیزی
۲۸	۴-۲- کله کردن اسیدهای چرب
۲۸	۱-۴-۲- کلراسیون اکتانویک اسید و تهیه اکتانویل کلراید
۲۹	۲-۴-۲- کلراسیون لائوریک اسید و تهیه لائوریل کلراید
۳۰	۳-۴-۲- کلراسیون پالمیتیک اسید و تهیه پالمیتول کلراید
۳۰	۵-۲- تهیه استرهای نشاسته
۳۰	۱-۵-۲- در حلال دی متیل استامید

۳۱.....	۲-۵-۲- در حضور دی سیکلو هگزیل کربودی ایمید (DCC) و پیریدین.....	۳۱
۳۲.....	۲-۵-۳- واکنش استری کردن نشاسته بدون حضور حلال آلی و در محیط بازی.....	۳۲
۳۴.....	۲-۶- محاسبه درجه جانشینی واکنش (Degree of Substitution).....	۳۴
۳۵.....	۲-۷- محاسبه بهره واکنش.....	۳۵
۳۵.....	۲-۸- تهیه نانو ذرات نشاسته اصلاح شده بروش دیالیزی.....	۳۵
۳۷.....	۲-۹- تهیه نانو ذرات نشاسته بروش شبه امولسیون.....	۳۷
۳۷.....	۲-۱۰- خشک کردن به طریق انجماد.....	۳۷

۳- فصل سوم: بحث و نتایج

۳-۱- بررسی مکانیسم واکنشها

۳۹.....	کلراسیون.....	۳۹
۳۹.....	۳-۱-۲- واکنش استری کردن نشاسته.....	۳۹
۳۹.....	۳-۱-۳- در حضور دی سیکلو هگزیل کربودی ایمید.....	۳۹
۴۰.....	۳-۱-۴- در حلال دی متیل استامید (DMAC).....	۴۰
۴۱.....	۳-۱-۵- واکنش استری کردن نشاسته در محیط آبی بازی.....	۴۱
۴۱.....	۳-۲- محاسبه بهره واکنش نشاسته ذرت و سیب زمینی با کلرو اسیدها.....	۴۱
۴۲.....	۳-۳- بررسیهای طیف سنجی FT-IR.....	۴۲
۴۳.....	۳-۳-۱- طیف سنجی FT-IR نشاسته خالص اصلاح نشده.....	۴۳
۴۴.....	۳-۳-۲- طیف سنجی FT-IR نشاسته ذرت اصلاح شده با کلرو اسیدها.....	۴۴
۴۹.....	۳-۳-۳- بررسی طیف سنجی FT-IR نشاسته سیب زمینی با کلرو اسیدها.....	۴۹
۵۳.....	۳-۴- بررسی های طیف سنجی $^1\text{H NMR}$ نشاسته اصلاح شده.....	۵۳
۵۴.....	۳-۴-۱- طیف سنجی $^1\text{H NMR}$ نشاسته ذرت اصلاح شده با کلرو اسیدها.....	۵۴
۵۸.....	۳-۴-۲- طیف سنجی $^1\text{H NMR}$ نشاسته سیب زمینی با کلرو اسیدها.....	۵۸
۶۱.....	۳-۵- بررسی درجه جانشینی واکنش نشاسته با کلرو اسیدها.....	۶۱

۳-۵-۱- محاسبه درجه جانشینی نشاسته ذرت اصلاح شده با کلرو اسیدها.....	۶۱
۳-۵-۲- محاسبه درجه جانشینی نشاسته سیب زمینی اصلاح شده با کلرو اسیدها.....	۶۲
۳-۵-۳- مقایسه درجه جانشینی نشاسته ذرت و سیب زمینی اصلاح شده با کلرو اسیدها.....	۶۳
۳-۶-۶- بررسی های پارتيكل سايز نانو ذرات تهيه شده از نشاسته های اصلاح شده.....	۶۳
۳-۶-۱- نانو ذرات تهيه شده از نشاسته ذرت بروش دياليزی	۶۴
۳-۶-۲- نانو ذرات تهيه شده از نشاسته سیب زمینی بروش دياليزی	۶۵
۳-۶-۳- نانو ذرات تهيه شده از نشاسته ذرت بروش شبه امولسيونی.....	۶۶
۳-۶-۴- نانو ذرات تهيه شده از نشاسته سیب زمینی بروش شبه امولسيونی.....	۶۷
۳-۶-۵- بررسی میانگین اندازه ذرات.....	۶۸
۳-۶-۶- بررسی تاثیر مدت زمان دياليزی در اندازه ی نانو ذرات.....	۶۸
۳-۶-۷- بررسی طول زنجير اصلاح شده بر اندازه نانو ذرات.....	۷۰
۳-۶-۷- بررسی مکانيسم تشكيل نانو ذرات.....	۷۱
۳-۷-۷- بررسی های مورفولوژی.....	۷۱
۳-۷-۱- تصوير SEM نانو ذرات نشاسته سیب زمینی اصلاح شده به روش دياليزی.....	۷۲
۳-۷-۲- تصوير SEM نانو ذرات نشاسته ذرت اصلاح شده توسط روش دياليزی.....	۷۳
۳-۷-۳- تصوير SEM نانو ذرات نشاسته سیب زمینی به روش شبه امولسيونی.....	۷۴
۳-۷-۴- تاثیر التراسونیک بر روی شکل ظاهري نانو ذرات نشاسته.....	۷۵
۳-۸-۳- بررسی های مربوط به تفرق اشعه ایکس.....	۷۶
۳-۹-۳- نتیجه گیری	۸۱
۳-۱۰-۳- پیشنهادات.....	۸۲
۳-۱۱-۳- منابع.....	۸۳

فصل اول

بررسی منابع

۱-۱- مقدمه

نشاسته یکی از انواع پلی ساکاریدهاست که از واحدهای گلوکزی ساخته شده است. اندازه گرانولهای نشاسته بسته به انواع آن سیب زمینی، ذرت، برنج و غیره متفاوت می باشد. در بررسیهای شکل ظاهری نشاسته، اندازه گرانولهای آنها را بین ۱۰-۵۰ میکرومتر نشان می دهد. وجود گروه های هیدروکسیل در ساختار نشاسته به شدت طبیعت آنرا آبدوست کرده است که بعد از اصلاح هیدروفوبی خاصیت دومحیط دوستی آن افزایش می یابد و آنها را دارای کاربردهای ویژه ای می کند. اصلاح نشاسته بدلیل ارزان بودن، فراوانی و زیست تخریب پذیر بودن آن توجه بسیاری از دانشمندان را به خود جلب کرده است و توسط روشهای شیمیایی، فیزیکی و ژنتیکی قابل انجام است. اصلاح هیدروفوبی نشاسته از روشهای شیمیایی اصلاح نشاسته می باشد که براساس واکنشهای شیمیایی روی گروه های هیدروکسیلی نشاسته انجام می گیرد و به تغییر در خواص آبدوستی و آبگریزی آن می پردازد. تا کنون سیستمهای رهایش داروی جالبی بر پایه نانو ذرات بیو پلیمری بر روی پلی ساکاریدها مورد بررسی قرار گرفته اند که اندازه این نانو ذرات معمولا کوچکتر از ۱۰۰۰ نانو متر است. از نشاسته و نشاسته اصلاح شده بطور وسیعی در صنایع استفاده می شود. این پلیمرهای تخریب پذیر در پزشکی به منظور سیستم های رهاسازی دارو، در کشاورزی برای تهیه فیلم های کشاورزی و تهیه فیلمهای مناسب برای بسته بندی مواد غذایی و در صنایع آرایشی و بهداشتی کاربرد دارد.

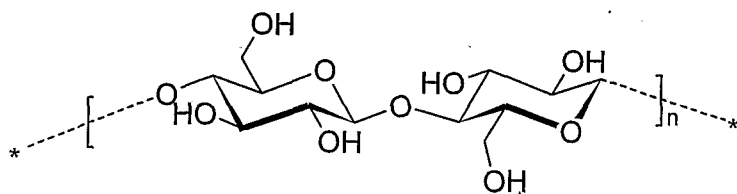
۲-۱- کربوهیدراتها و پلی ساکاریدها

پلی ساکاریدها، پلیمر مونوساکاریدها هستند. سه نوع از فراوانترین پلی ساکاریدها سلولز، نشاسته و گلیکوژن می باشد که از مونومر گلوکز مشتق شده‌اند.

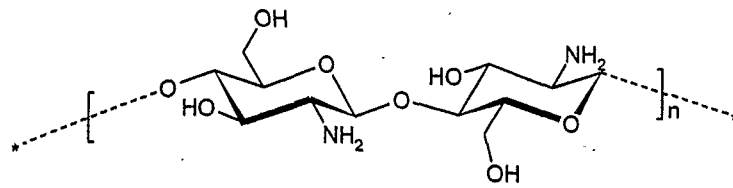
کربوهیدرات‌ها فراوان‌ترین مولکول‌های زیستی هستند که مولکولهای قندی یا ساکاریدی هم نامیده می‌شوند و طی واکنش فتوسنتز در گیاه ساخته می‌شوند. کربوهیدرات‌ها منبع اصلی و اولیه انرژی متابولیسمی موجودات زنده می‌باشند و به عنوان منبع کربن برای سنتز سایر مولکول‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. ساختمان کربوهیدرات‌ها از سه نوع عنصر اصلی C، H و O تشکیل شده است. کربوهیدرات‌ها به سه دسته اصلی که شامل مونوساکاریدها، الیگو ساکاریدها و پلی ساکاریدها می‌باشد تقسیم می‌شوند. مونو ساکاریدها واحدهای ساختاری کربوهیدرات‌ها هستند. در ساختار الیگو ساکاریدها ۲ تا ۱۰ واحد مونو ساکاریدی یافت می‌شود و پلی ساکاریدها از به هم پیوستن زنجیره‌های رشته‌ای یا شاخه‌دار واحدهای ساکاریدی بیش از ۱۰ واحد به وجود می‌آیند. چنانچه تعداد واحدهای قند یا مونو ساکارید در یک کربوهیدرات بیش از ۱۰ واحد باشد آن ترکیب قندی، پلی ساکارید نامیده می‌شود.

از مهمترین پلی ساکاریدها میتوان نشاسته، سلولز، کیتین، کیتوسان و دکستران را نام برد.

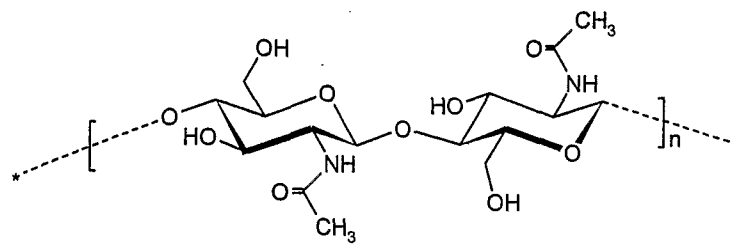
ساختار شیمیایی برخی از پلی ساکاریدهای مشهور در شکل ۱-۱ آورده شده است.



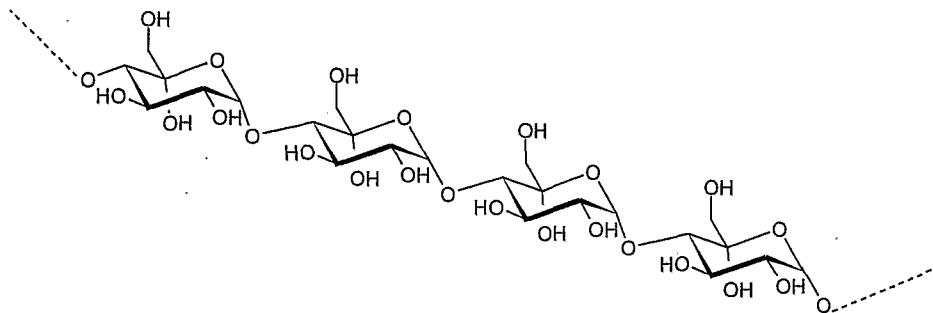
سلولز



کیتوسان



کیتین



آمیروز

شکل ۱-۱- ساختار شیمیایی برخی از پلی ساکاریدها

۳-۱- نشاسته

نشاسته یکی از پلیمرهای طبیعی است که بطور وسیع در گیاهان یافت می شود و از نظر فراوانی بعد از سلولز فراوان ترین پلیمر طبیعی به حساب می آید. اهمیت نشاسته هم از نظر بیولوژیکی و هم از نظر فناوری بخوبی شناخته شده و با توجه به قیمت ارزان، تخریب پذیر بودن و همچنین بدلیل محدود بودن و تجدید ناپذیر بودن منابع نفتی از نظر صنعتی اهمیت ویژه ای پیدا کرده است. ارزش این ماده به عنوان ماده ای صنعتی منجر به تهیه گسترده آن به صورت ماده ای خام شده است [۱-۲]. منبع اصلی نشاسته گیاهانی چون ذرت، گندم، سیب زمینی، برنج و سایر غلات می باشد.

۴-۱- ساختار شیمیایی نشاسته

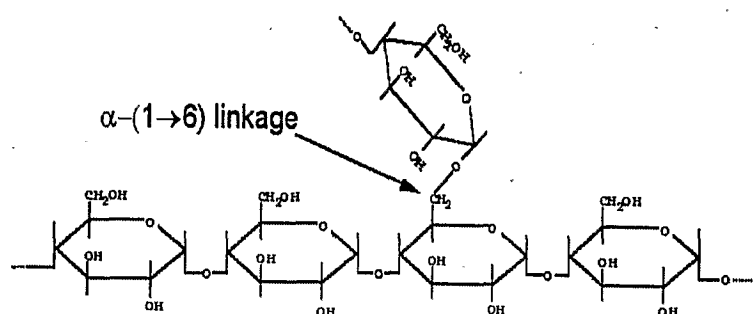
نشاسته دارای یکی از پیچیده ترین ساختارهای شیمیایی در بین مولکولهای موجود در طبیعت است. پلیمر طبیعی نشاسته دارای ساختار پلی ساکاریدی اصلی بر پایه گلوکز در گیاهان است. نشاسته پلی گلوکزی با پیوند استالی است و دارای ساختارهای متفاوتی است. به عنوان ماده غذایی در گیاهان ذخیره می شود و مانند سلولز به سادگی توسط محلول اسیدی به گلوکز تفکیک می شود.

گلوکز واحد سازنده نشاسته است. پلیمر نشاسته از اتصال واحدهای گلوکزی به صورت سر به دم ساخته می شود. نشاسته دارای پیوندهای آلفا گلیکوزیدی است که این پیوند انعطاف پذیری خاصی به آن داده است. ساختار

نشاسته در همه گیاهان بصورت گرانولهایی است که از دو فرم آمیلوز و آمیلو پکتین تشکیل شده است [۳-۴].

آمیلوز جزء خطی نشاسته است که از طریق ایجاد پیوندهای ۱-۴- آلفا گلیکوزیدی تشکیل شده است. اغلب نشاسته ها حاوی ۲۰٪ آمیلوزند اما بطور کلی میزان آمیلوز در نشاسته های مختلف متفاوت است.

آمیلو پکتین بخش شاخه ای نشاسته است که حدود ۸۰٪ وزنی نشاسته را شامل می‌گردد. بخش آمیلو پکتین از پیوندهای ۱-۴ آلفا گلیکوزیدی تشکیل شده است که واحدهای گلوکزی با پیوند آلفا (۱-۶) شاخه های جانبی را می‌سازد. این بخش به علت ساختار ویژه اش نقش اساسی را در خواص فیزیکی و شیمیایی نشاسته بازی می‌کند [۵]. پیوند ۱-۴ در آمیلوز توسط آنزیم آمیلاز مورد حمله قرار می‌گیرد ولی پیوند ۱-۶ در آمیلوپکتین توسط آنزیم گلیکواز مورد حمله قرار می‌گیرد. ساختار شیمیایی آمیلو پکتین نشاسته در شکل ۱-۲ آورده شده است.

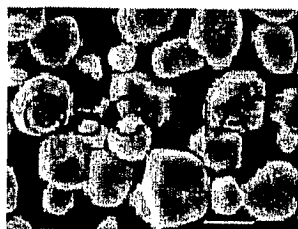


شکل ۱-۲- ساختار شیمیایی آمیلو پکتین نشاسته

بطور کلی گرانولها از دو بخش کریستالی و آمورف تشکیل شده اند که آمیلوز قسمت کریستالی و آمیلو پکتین قسمت آمورف را تشکیل می‌دهد. از لحاظ ریخت شناسی دانه های نشاسته در طبیعت بصورت گرانولهایی بشکل کروی یا چند وجهی یافت می‌شوند که اندازه آنها بین ۵ تا ۳۰ میکرومتر است. قطر گرانولهای نشاسته سیب زمینی تقریباً ۲۳ میکرومتر، نشاسته گندم ۱۶ میکرومتر، نشاسته برنج ۵ میکرومتر، نشاسته ذرت ۱۱ میکرومتر می‌باشد. عوامل متعددی در اندازه و نوع شکل دانه های نشاسته تاثیر می‌گذارد که از جمله میتوان به شرایط و محل رشد و ستنز دانه ها اشاره کرد. نشاسته های موجود در برگ که بصورت مستقیم از فتوسنتز ایجاد می‌شوند در

مجموع اندازه های کوچکتری دارند. گرانولهای نشاسته وقتی در آب حل می شوند تورم می کنند و خاصیت

کریستالی خود را از دست می دهند [6].



نشاسته ذرت



نشاسته سیب زمینی



نشاسته برنج

شکل ۱-۳- ساختار گرانولهای برخی از انواع نشاسته

ساختار گرانولهای برخی از انواع نشاسته در شکل ۱-۳ آورده شده است.

۱-۵- اصلاح شیمیایی نشاسته

برخی از پلی ساکاریدها مانند نشاسته، دکستران و پولولان که ساختار شیمیایی آنها دارای خصلت آبدوستی است با اصلاح آبگریزی خواص دو محیط دوستی پیدا می کنند و میتوانند خواص سطحی فعالی را از خود نشان دهند [7]. اصلاح شیمیایی نشاسته از طریق عامل دار نمودن گروههای هیدروکسیلی نشاسته یکی از روش هایی است که به طور وسیع برای اصلاح و بهبود خواص نشاسته استفاده می گردد. عامل دار نمودن گروههای هیدروکسیلی با واکنشگرها و روشهای مختلف امکان پذیر می باشد. وقتی درجه جانشینی بالا می رود به محصولات دارای خصلت ترموپلاستیکی منجر می گردد [8].

برای اصلاح نشاسته از روشهای مختلفی استفاده شده است که عمده ترین این روشها اصلاح ژنتیکی، اصلاح توسط روشهای فیزیکی و اصلاح به روشهای شیمیایی است. اصلاح هیدروفوبی نشاسته نیز جزء روشهای شیمیایی می باشد که بر اساس واکنشهای شیمیایی که بر روی گروه هیدروکسیل نشاسته انجام می گیرد به اصلاح خواص آبدوستی و آبگریزی آن می پردازد. به منظور تهیه نشاسته های اصلاح شده با درجات جانشینی بالا اغلب از حلال های آلی استفاده شده تا محیط و شرایط واکنش مناسب را برای واکنشهای عامل دار شدن توسعه دهند. چنین تدابیری به صورت مرحله به مرحله و با استفاده از تکنیکهای تجربی با امتحان نمودن حلال ها یا سیستمهای حلالی انجام گردیده که نهایتا منجر به ایجاد یک محیط اصلاح هموزن برای نشاسته می شود. برای اصلاح هموزن نشاسته بایستی ساختار نیمه کریستالی نشاسته بهم بریزد و یک دیسپرسیون فعال از اجزای سازنده نشاسته یعنی آمیلوز و آمیلوپکتین را به وجود آورد. با این روش سائتهای فعال نشاسته که همان گروههای هیدروکسیلی هستند برای واکنشگرهای الکتروفیلی قابل دسترس می گردند. یکی از حلالهایی که برای استری کردن نشاسته استفاده می شود پیریدین می باشد که در این روش پیریدین هم نقش حلال و هم نقش کاتالیست را بازی می کند [۹].

طبیعت آبدوستی نشاسته یک محدودیت اصلی برای توسعه مواد بر پایه نشاسته بشمار میرود. در واقع محصولات بشدت به آب حساسند از این رو معرفی گروههای هیدروفوبی بطور فاحشی خاصیت هیدروفیلی نشاسته را کم می کند و منجر به تولید محصولات هیدروفوبی می گردد بطوریکه درجه جانشینی بالا منجر به افزایش خاصیت هیدروفوبی می گردد [۱۰].

واکنش با انیدرید اسیدهای آلی، اسیدهای چرب و برخی از عوامل مانند پلی اورتان، هگزا متیلن دی ایزو سیانات، آسیل کلریدها و گروههای دیگر منجر به تولید نشاسته های آبگریز (هیدروفوب) می گردد [۱۱-۱۲].

۱-۶-۱- تهیه نشاسته هیدروفوب با استفاده از اسیدهای چرب و مشتقات آن

۱-۶-۱-۱- تهیه نشاسته هیدروفوب با استفاده از انیدرید اسید های آلی

۱-۶-۱-۱-۱- انیدرید سوکسینیک (OSA)

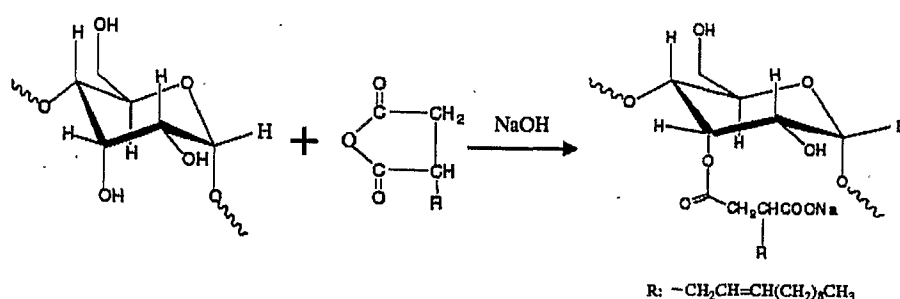
تهیه مشتقات هیدروفوبی نشاسته سالهای زیادی است که انجام می گیرد. در سال ۱۹۵۳ روزنبرگ در محیط آبی واکنش استری کردن نشاسته را با استفاده از انیدرید اسیدها انجام داده است [۱۳].

از بین انیدرید اسیدها معمولا انیدرید سوکسینیک اکتینیل (OSA) برای اصلاح هیدروفوبی نشاسته بکار میرود. جانشینی OSA در کربن های ۲، ۳، ۶ بر روی گروههای هیدروکسیلی مولکولهای گلوکز رخ میدهد و اغلب در شاخه های آمیلوپکتینی نشاسته است. همه پارامترها در واکنش OSA با نشاسته تحت تاثیر مقدار جانشینی انیدرید اسید بر روی گروههای هیدروکسیل نشاسته که همان درجه جانشینی واکنش است (DS) می باشد. در سالهای اخیر استفاده از نشاسته اصلاح شده توسط OSA به عنوان عامل کپسول کننده در سیستمهای مختلف مشاهده شده است. به دلیل اینکه نشاسته اصلاح شده با OSA باردار آنیونی است یک اندرکنش قوی با سطوح آب/روغن با بار مخالف دارد و به موجب آن ایجاد یک لایه جذبی ضخیم می کند. سطح بار گذاری شده بالا که از این ساختار بوجود می آید یک ماده ای با پتانسیل بالا برای کپسوله کردن مواد می باشد [۱۴].

۱-۶-۱-۲- دودسینیل سوکسینیک انیدرید (DDSA)

از انواع دیگر انیدریدهایی که برای اصلاح نشاسته بکار می رود دودسینیل سوکسینیک انیدرید می باشد. جایگزینی DDSA بجای OSA باعث افزایش خاصیت هیدروفوبی در نشاسته با همان درجه جانشینی می گردد. افزودن درجه جانشینی باعث تخریب پذیری طبیعی و راحتتر نشاسته های اصلاح شده می گردد.

روش کلی واکنش DDSA با نشاسته افزودن آن به طور مستقیم به سیستم آبی نشاسته می باشد. استفاده از محلول هیدروکسید سدیم برای ثابت نگهداشتن محدوده PH مناسب است. شکل شماتیک واکنش فوق در شکل ۴-۱ زیر آورده شده است.



شکل ۴-۱- واکنش استری کردن نشاسته با انیدرید

به دلیل اینکه DDSA دارای یک زنجیر بلند است و محلولیت آن در آب کمتر است تحت این شرایط استری کردن نشاسته سخت است. بنابراین نشاسته غیر محلول در آب است و استری کردن در سیستم آبی یک واکنش هتروژن بشمار می رود [15].

۱-۶-۲- تهیه نشاسته هیدروفوب با استفاده از اسیدهای چرب

روشهای مختلفی برای اصلاح هیدروفوبی نشاسته با استفاده از اسیدهای چرب با زنجیرهای طویل صورت پذیرفته است. که در زیر به ذکر برخی از این موارد اشاره می کنیم.

۱-۶-۲-۱- در حضور پتاسیم پرسولفات

یکی از روشهایی که برای سنتز نشاسته استری شده با استفاده از اسیدهای چرب انجام گرفته است انجام واکنش در حضور پتاسیم پرسولفات به عنوان کاتالیست می باشد. واکنش مذکور با حل کردن نشاسته در حلال DMSO و افزودن کاتالیست پرسولفات پتاسیم و اسید چرب مربوطه در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قابل انجام است. راندمان