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

دانشکده کشاورزی

گروه علوم و صنایع غذایی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته علوم و صنایع غذایی

عنوان

ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی بیونانوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولز حاوی نانورس و نانوکریستال سلولز

استادان راهنما

دکتر بابک قنبرزاده دکتر جلال دهقان نیا

استاد مشاور

دکتر علی اکبر انتظامی

پژوهشگر

لیلا ابوالقاسمی فخری

بهمن ۱۳۸۹ شماره ۵

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

به پاس تعبیر عظیم و انسانی‌شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی.

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که بهترین پشتیبان است.

به پاس قلب های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می گراید.

و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند؛

خدایا تو انم ده تا قطره ای از دریای بی کران محبتشان را سپاس گویم.

تقدیم به

خواهران و برادرانم

که تکیه گاه من در مواجهه با مشکلات بوده و وجودشان شادی بخش و صفایشان مایه آرامش و دلگرمی من است.

تقدیم به

اساتید راهنمای دلسوز و فرزانه

آقای دکتر بابک قنبرزاده و آقای دکتر جلال دهقان نیا

که با نهایت بزرگواری از بدو ورود به این مقطع همواره راهنما و راهگشای من بوده‌اند و به انجام رساندن این پژوهش بدون راهنمایی استادانه و حمایت بی‌دریغ ایشان میسر نبود. مراتب سپاس و قدردانی خود را از زحمات بی‌دریغ، تلاش‌های بی‌وقفه و راهنمایی‌های ارزشمند این اساتید بزرگوار ابراز می‌دارم.

تقدیم به

استاد عرصه علم و اخلاق

آقای دکتر علی اکبر انتظامی

که یاری‌های بی‌دریغشان دشواری‌های این پژوهش را بر من آسان نمود. تقدیر و تشکر خود را به حضور ایشان که در تمام مراحل از رهنمودهای ارزشمندشان برخوردار گشتم، تقدیم می‌دارم.

تقدیر و تشکر

خرد هر کجا گنجی آرد پدید ز نام خدا سازد آن را کلید

حمد و سپاس خدایی را که نیکویی های آفرینش را برای ما برگزید و سپاسی ندانستن را از مازدود و هزاران سپاس و ستایش از برای او که هر چه دارم از اوست. شکر و سپاس ایزد منان را که در تمام مراحل زندگیم مراقبت قلب بود و به من این فرصت را داد تا قدمی دیگر در راه علم بردارم. به امید آنکه توفیقم دهد که جز خدمت به خلق او نکوشم.

بر خود لازم می دانم که از مدیریت محترم گروه صنایع غذایی، جناب آقای دکتر پیغمبردوست و اساتید بزرگوار گروه که مرا از راهنمودهای ارزشمندشان بهره مند نمودند، سپاسگذاری نمایم. از ریاست محترم پژوهشگاه پلیمر، جناب آقای دکتر عباسی که زحمت داوری این پایان نامه را بر عهده گرفتند کمال تقدیر و تشکر را دارم. همچنین از سایر اساتید و دانشجویان گروه مهندسی پلیمر دانشگاه صنعتی سهند که در طول این مدت صمیمانه با ما همکاری کردند، سپاسگذارم. بدین وسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را از زحمات دوستان عزیزم خانم ها کرمانی، پزشکی، اکرمی و آقای الماسی و دوستان و همکلاسی هایم خانم ها نوشیروانی، نورمحمدی، امامی، رشتچی، صداقتی، کاظمی، جاهد، استادرحیمی، پورامینی، نصیرپور و کریمی و آقایان علیرضالو و خلیفه و سایر دوستانی که نامی از آن ها برده نشد، ابراز می دارم و از خداوند منان برای همهٔ این عزیزان توفیق روز افزون مسئلت دارم.

بماند سال ها این نظم و ترتیب ز ما هر ذره خاک افتاده جایی

غرض نقشی است کز ما باز ماند که گیتی را نمی بینم بقایی

لیلا ابوالقاسمی فخری

۱۷ بهمن ۱۳۸۹

نام خانوادگی دانشجو: ابوالقاسمی فخری **نام:** لیلا

عنوان پایان نامه: ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی بیونانوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولز حاوی نانورس و نانوکریستال سلولز

استادان راهنما: دکتر بابک قنبرزاده – دکتر جلال دهقان نیا

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:** ۱۳۸۹/۱۱/۱۷ **تعداد صفحات:** ۱۴۷

کلید واژه‌ها: کربوکسی متیل سلولز، پلی وینیل الکل، مونت موریلونیت، نانوکریستال سلولز، بیونانوکامپوزیت

چکیده:

سالانه حدود ۲۰۰ میلیون تن پلاستیک سنتزی مختلف در جهان تولید می‌شود که بیشترین بخش این مقدار در تولید مواد بسته‌بندی مورد استفاده قرار می‌گیرد. اگر چه پلیمرهای نفتی در انواع مختلف مواد بسته‌بندی به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند ولی به دلیل زیست تخریب پذیری بسیار کم، منبع بزرگ زباله بعد از استفاده به حساب می‌آیند. اثرات محیطی زباله‌های پلاستیکی مقاوم در برابر تخریب پذیری، باعث نگرانی عمومی شده است و روش‌های از بین بردن چنین زباله‌هایی محدودند. سوزاندن آن‌ها موجب آلودگی هوا می‌شود. از طرف دیگر فضای کافی برای دفن این مواد وجود نداشته و دفن آن‌ها باعث آلودگی آب‌های زیرزمینی می‌شود و روش‌های بازیافت نیز هزینه و انرژی زیادی را نیاز دارند. به علاوه، منابع نفتی محدود بوده و در معرض تمام شدن هستند. بدین ترتیب استفاده از منابع تجدید پذیر برای تولید مواد بسته‌بندی زیست تخریب پذیر یا خوراکی که باعث بقای کیفیت محصول و کاهش مشکلات ناشی از تجزیه زباله می‌شود، گسترش یافته است. برای این منظور انواعی از بیوپلیمرهای تجدید پذیر نظیر پلی ساکاریدها، پروتئین‌ها، لیپیدها و ترکیبی از آن‌ها برای توسعهٔ مواد بسته‌بندی زیست تخریب پذیر به منظور جایگزینی پلیمرهای نفتی زیست تخریب ناپذیر مورد بررسی قرار گرفته‌اند. کربوکسی متیل سلولز (CMC)، بیوپلیمری خطی و محلول در آب است. CMC توانایی تشکیل فیلم‌های مقاوم، شفاف، پیوسته و یکنواخت را دارد. علاوه بر این، فراوانی و در دسترس بودن منابع آن و قیمت مناسب، از دیگر مزایای استفاده از این پلیمر می‌باشد. با این وجود فیلم‌های CMC همانند دیگر فیلم‌های بیوپلیمری، قابل رقابت با پلاستیک‌های سنتزی نیست. مقاومت مکانیکی و حرارتی کمتر، از جمله مهم‌ترین معایب فیلم‌های بیوپلیمری محسوب می‌شوند. از طرف دیگر، هر چند نفوذ پذیری و حساسیت نسبت به رطوبت فیلم‌های CMC و دیگر فیلم‌های حاصل از مشتقات سلولزی در مقایسه با سایر فیلم‌های بیوپلیمری آب دوست کمتر می‌باشد، ولی در مقایسه با فیلم‌های سنتزی بسیار بیشتر است که این ویژگی‌ها باعث محدود شدن استفاده از این بیوپلیمر در زمینهٔ بسته‌بندی می‌شود. راهکارهای مختلفی برای غلبه بر محدودیت‌های مواد بیوپلیمری پیشنهاد شده است. یکی از این

راهکارها تولید فیلم‌های مخلوط با استفاده از مخلوط کردن بیوپلیمر با پلیمرهای سنتزی است. قابلیت انحلال در آب، غیر سمی بودن و زیست تخریب پذیری از جمله ویژگی‌هایی است که باعث استفاده گسترده از پلی وینیل الکل (PVOH) در اهداف بسته‌بندی شده است. 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 به حساب 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 بخشد. در طول دههٔ گذشته، مطالعات گسترده‌ای در زمینهٔ استفاده از نانوکریستال‌های پلی ساکاریدی از منابع مختلف با ماتریکس پلیمری و تولید بیونانوکامپوزیت‌ها از این طریق انجام گرفته است. نانوکریستال‌های سلولزی با داشتن استحکام مکانیکی و پایداری شیمیایی و حرارتی زیاد، قابلیت تقویت کنندگی و بهبود دهندگی ویژگی‌های پلیمرها و بیوپلیمرها را حتی در مقادیر کم دارا هستند. فراوانی، قیمت کم، دانسیتهٔ کم و دسترسی از منابع تجدید پذیر از دیگر ویژگی‌های نانوکریستال‌های سلولزی است که باعث تمرکز مطالعات بر روی استفاده از این نانوذرات در تولید نانوکامپوزیت‌ها شده است. جایگزینی نانورس با نانوپرکننده‌های سلولزی، منجر به تولید نانوکامپوزیت‌های کاملاً زیست تخریب پذیر و تجدید پذیر می‌گردد.

در این مطالعه برای اولین بار به منظور بهبود ویژگی‌های فیلم CMC، از دو روش اصلاحی ذکر شده و به طور همزمان استفاده شد: تولید فیلم مخلوط با استفاده از پلی وینیل الکل و افزودن نانورس و نانوکریستال سلولز به عنوان پرکننده به فیلم مخلوط حاصل (تولید فیلم بیونانوکامپوزیت). نانوکامپوزیت‌های CMC–PVOH–CNW با استفاده از سوسپانسیون رقیق نانوویسکرهای سلولزی تهیه شدند. سوسپانسیون نانوویسکر سلولز به وسیلهٔ هیدرولیز اسیدی لینتر پنبه با استفاده از اسید سولفوریک تولید شد که حاوی ذرات میله‌ای شکل با طول میانگین ۲٤۰ nm و قطر میانگین ۱۳ nm بود. اثر PVOH، نانورس و نانوکریستال سلولز بر روی ویژگی‌های کاربردی بیونانوکامپوزیت‌های حاصل مورد بررسی و تأثیر دو نوع نانوپرکننده بر روی ویژگی‌های فیلم‌های حاصل مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن ۱۰٪ پلی وینیل الکل، باعث بهبود خواص بازدارندگی، ویژگی‌های مکانیکی، خواص حرارتی و همچنین افزایش ویژگی آب گریزی سطحی فیلم CMC می‌شود. بررسی ساختار فیلم‌های نانوکامپوزیت با استفاده از آزمون XRD و AFM نشان داد که لایه‌های نانورس و نانوویسکرهای سلولز به طور کاملاً یکنواخت در ماتریکس بیوپلیمر پخش می‌شوند. فیلم‌های بیونانوکامپوزیت حاصل، بهبود قابل توجهی را در ویژگی‌های بازدارندگی، خواص مکانیکی و حرارتی نشان دادند.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
مقدمه	۱
فصل اول: کلیات	٤
بخش اول: بسته‌بندی‌های زیست تخریب پذیر (انواع، روش‌های تولید، ویژگی‌ها و کاربردها)	٥
۱-۱-۱: مقدمه	٥
۱-۱-۲: پلیمرها و پلاستیک‌های زیست تخریب پذیر	٦
۱-۱-۲-۱: طبقه‌بندی پلیمرهای زیست تخریب پذیر	٦
۱-۱-۲-۲: موارد کاربرد پلیمرهای زیست تخریب پذیر	۸
۱-۱-۲-۳: سیستم بسته‌بندی و پلیمرهای زیست تخریب پذیر	۸
۱-۱-۲-٤: فیلم‌ها، پوشش‌ها و ورقه‌های بیوپلیمری خوراکی و زیست تخریب پذیر	۹
۱-۱-۲-٥: ترکیبات تشکیل دهندهٔ فیلم‌های بیوپلیمری	۱۰
۱-۱-۲-٦: فیلم‌های پلی ساکاریدی	۱۱
۱-۱-۲-۷: روش‌های تولید فیلم‌های زیست تخریب پذیر	۱٤
۱-۱-۳: خواص کاربردی فیلم‌ها	۱٥
۱-۱-۳-۱: ویژگی‌های مکانیکی	۱٦
۱-۱-۳-۲: ویژگی‌های بازدارندگی در برابر گازها و بخارها	۱۷
۱-۱-۳-۳: ویژگی‌های حرارتی	۱۸
۱-۱-۳-٤: ویژگی‌های ارگانولپتیکی (حسی)	۱۹
۱-۱-۳-٥: اصلاح ویژگی‌های فیلم‌ها	۲۰
۱-۱-٤: کاربرد فیلم‌ها و پوشش‌های بیوپلیمری	۲۱
بخش دوم: مواد بسته‌بندی بر پایهٔ کربوکسی متیل سلولز (CMC)	۲۲
۱-۲-۱: مقدمه	۲۲
۱-۲-۲: ترکیب، ساختار و ویژگی‌های سلولز و کربوکسی متیل سلولز (CMC)	۲۳
۱-۲-۲-۱: سلولز	۲۳
۱-۲-۲-۲: کربوکسی متیل سلولز (CMC)	۲٥

عنوان	صفحه
۱-۲-۳: تولید فیلم CMC	۲۶
۱-۲-٤: روش‌های بهبود خواص فیلم‌های CMC	۲۸
۱-۲-٤-۱: اختلاط با پلیمرهای سنتزی	۲۸
۱-۲-٤-۲: تولید فیلم‌های نانوکامپوزیت	۲۹
۱-۲-٤-۲-۱ : استفاده از نانورس	۳۰
۱-۲-٤-۲-۲ : استفاده از نانوکریستال سلولز	۳۵
فصل دوم: مروری بر منابع	**۳۹**
اهمیت و هدف از پژوهش	٤۹
فصل سوم: مواد و روش‌ها	**۵۰**
۳-۱: مواد مورد استفاده	۵۱
۳-۱-۱: کربوکسی متیل سلولز (CMC)	۵۱
۳-۱-۲: پلی وینیل الکل (PVOH)	۵۱
۳-۱-۳: نانورس (سدیم مونت موریلونیت)	۵۱
۳-۱-٤: نانوکریستال سلولز	۵۲
۳-۱-۵: سایر ترکیبات	۵۲
۳-۲: روش تهیهٔ سوسپانسیون نانوکریستال سلولز	۵۲
۳-۲-۱: آماده سازی و خالص سازی لینتر پنبه	۵۲
۳-۲-۲: هیدرولیز اسیدی	۵۳
۳-۲-۳: جداسازی محلول اسیدی از ذرات سلولز	۵۳
۳-۲-۳-۱: سانتریفوژ	۵۳
۳-۲-۳-۲: دیالیز	۵۳
۳-۲-٤: اعمال برش مکانیکی و تیمار فراصوتی	۵٤
۳-۳: روش تهیهٔ فیلم	۵۵

عنوان	صفحه

۳-۳-۱: روش تهیهٔ فیلم CMC ۵۵

۳-۳-۲: روش تهیهٔ فیلم مخلوط CMC-PVOH ۵۵

۳-۳-۳: روش تهیهٔ فیلم بیونانوکامپوزیت CMC – PVOH – نانورس ۵۶

۳-۳-٤: روش تهیهٔ فیلم بیونانوکامپوزیت CMC – PVOH – نانوکریستال سلولز ۵۸

۳-٤: روش‌های انجام آزمون‌ها ۵۹

۳-٤-۱: اندازه‌گیری میزان جذب رطوبت ۵۹

۳-٤-۲: اندازه‌گیری نفوذ پذیری نسبت به بخار آب (WVP) ۵۹

۳-٤-۳: اندازه‌گیری زاویهٔ تماس ۶۱

۳-٤-٤: اندازه‌گیری خواص رنگی ۶۲

۳-٤-۵: اندازه‌گیری خواص مکانیکی ۶۳

۳-٤-۶: اندازه‌گیری خواص حرارتی ۶۳

۳-٤-۷: آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ۶٤

۳-٤-۸: آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ۶٤

۳-٤-۹: آزمون پراش اشعهٔ X (XRD) ۶۵

۳-٤-۱۰: اندازه‌گیری رطوبت فیلم‌ها ۶۷

۳-٤-۱۱: اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌ها ۶۷

۳-٤-۱۲: تحلیل آماری ۶۷

فصل چهارم: نتایج و بحث ۶۸

٤-۱: ویژگی‌های فیلم‌های مخلوط CMC-PVOH و فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاوی نانورس ۶۹

٤-۱-۱: میزان جذب رطوبت ۶۹

٤-۱-۲: نفوذ پذیری نسبت به بخار آب (WVP) ۷۳

٤-۱-۳: آزمون زاویهٔ تماس ۷۶

٤-۱-٤: ویژگی‌های مکانیکی ۷۸

٤-۱-۵: ویژگی‌های حرارتی ۸٤

عنوان	صفحه
٤-١-٦: میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)	٨٩
٤-١-٦-١: توپوگرافی و زبری سطحی	٨٩
٤-١-٦-٢: تشخیص فاز	٩٥
٤-١-٧: آزمون پراش اشعهٔ X (XRD)	٩٧
٤-١-٨: رنگ سنجی	١٠١
٤-٢: ویژگی‌های بیونانوکامپوزیت‌های حاوی نانوکریستال سلولز	١٠٤
٤-٢-١: میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)	١٠٥
٤-٢-٢: میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)	١٠٦
٤-٢-٣: میزان جذب رطوبت	١٠٧
٤-٢-٤: نفوذ پذیری نسبت به بخار آب (WVP)	١٠٩
٤-٢-٥: آزمون زاویهٔ تماس	١١١
٤-٢-٦: ویژگی‌های مکانیکی	١١٣
٤-٢-٧: ویژگی‌های حرارتی	١١٧
٤-٢-٨: میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)	١٢٠
٤-٢-٨-١: توپوگرافی و زبری سطحی	١٢٠
٤-٢-٨-٢: تشخیص فاز	١٢٤
٤-٢-٩: آزمون پراش اشعهٔ X (XRD)	١٢٤
٤-٢-١٠: رنگ سنجی	١٢٦
٤-٣: مقایسهٔ تأثیر دو نوع نانوذرهٔ مورد مطالعه در این پژوهش بر روی ویژگی‌های فیلم مخلوط CMC-PVOH	١٢٧
٤-٣-١: میزان جذب رطوبت	١٢٧
٤-٣-٢: نفوذ پذیری نسبت به بخار آب (WVP)	١٢٧
٤-٣-٣: آزمون زاویهٔ تماس	١٢٨
٤-٣-٤: ویژگی‌های مکانیکی	١٢٩
٤-٣-٥: ویژگی‌های حرارتی	١٣٠
٤-٣-٦: رنگ سنجی	١٣١

عنوان	صفحه
نتیجه‌گیری و پیشنهادها	**۱۳۲**
نتیجه‌گیری	۱۳۳
پیشنهادها	۱۳۶
فصل پنجم: فهرست منابع	**۱۳۸**

فهرست شکل‌ها

شماره و عنوان شکل	صفحه
شکل ۱-۱: طبقه‌بندی بیوپلیمرها بر اساس منشأ	۷
شکل ۱-۲: روابط بین حالت‌های شیشه‌ای، لاستیکی، کریستالی و ذوب شدهٔ یک پلیمر	۱۹
شکل ۱-۳: نحوهٔ اتصال مولکول‌های گلوکز در تشکیل بیوپلیمر سلولز	۲٤
شکل ۱-٤: قطعه‌ای از مولکول سلولز	۲۵
شکل ۱-۵: ساختان شیمیایی CMC	۲٦
شکل ۱-٦: ساختمان شیمیایی پلی وینیل الکل	۲۹
شکل ۱-۷: ساختمان اتمی مونت موریلونیت	۳۲
شکل ۱-۸: انواع حالت‌های اختلاط پلیمر و نانورس در تولید نانوکامپوزیت‌ها	۳٤
شکل ۱-۹: ساختار ماکروفیبریل و میکروفیبریل در فیبر سلولزی	۳٦
شکل ۱-۱۰: تصویر SEM از MCC، کریستال‌های سلولز به هم پیوسته	۳۷
شکل ۳-۱: نحوهٔ اندازه‌گیری WVP با استفاده از ویال‌ها. نمودار جرم بخار آب عبور کرده از فیلم بر حسب زمان	٦۱
شکل ۳-۲: روش تعیین زاویهٔ تماس با استفاده از روش قطرهٔ چسبنده	٦۲
شکل ۳-۳: طیف رنگ‌های مختلف هانترلب	٦۳
شکل ٤-۱: تأثیر PVOH بر روی میزان جذب رطوبت فیلم CMC و تأثیر میزان نانورس (MMT) بر روی میزان جذب رطوبت فیلم مخلوط CMC-PVOH	۷۱
شکل ٤-۲: میزان جذب رطوبت نهایی ذرات نانورس و فیلم‌ها پس از ۷۲ ساعت	۷۱
شکل ٤-۳: تأثیر PVOH بر روی WVP فیلم CMC و تأثیر میزان نانورس (MMT) بر روی WVP فیلم مخلوط CMC-PVOH	۷۳
شکل ٤-٤: منحنی‌های تنش - کرنش فیلم‌های CMC، CMC-PVOH و فیلم‌های بیونانوکامپوزیت حاوی درصدهای مختلف نانورس	۸۰
شکل ٤-۵: استحکام کشش نهایی (UTS) و کرنش تا نقطهٔ شکست (SB) فیلم CMC، CMC-PVOH و فیلم‌های بیونانوکامپوزیت حاوی درصدهای مختلف نانورس	۸۱
شکل ٤-٦: منحنی‌های DSC فیلم CMC، فیلم مخلوط CMC-PVOH و فیلم‌های	۸۵

عنوان	صفحه

بیونانوکامپوزیت حاوی درصدهای مختلف نانورس

شکل ٤-٧: تصاویر توپوگرافی دو بعدی (١) و سه بعدی (٢) فیلم CMC (a)، فیلم مخلوط CMC-PVOH (b)، فیلم بیونانوکامپوزیت CMC-PVOH-MMT (c) ٩١

شکل ٤-٨: تصاویر توپوگرافی فیلم مخلوط CMC-PVOH در Scan sizeهای مختلف ٩٢

شکل ٤-٩: تصاویر توپوگرافی فیلم نانوکامپوزیت CMC-PVOH-MMT در Scan sizeهای مختلف ٩٣

شکل ٤-١٠: منحنی‌های توزیع فراوانی ارتفاع نقاط فیلم CMC (a)، فیلم مخلوط (b)، فیلم نانوکامپوزیت CMC-PVOH-MMT (c) ٩٥

شکل ٤-١١: تصاویر فاز فیلم CMC (a)، فیلم مخلوط CMC-PVOH (b)، فیلم نانوکامپوزیت CMC-PVOH-MMT (c) ٩٧

شکل ٤-١٢: تصاویر فاز فیلم مخلوط CMC-PVOH (a)، فیلم نانوکامپوزیت CMC-PVOH-MMT (b) در Scan size کوچکتر ٩٧

شکل ٤-١٣: منحنی‌های XRD پودر نانورس طبیعی تیمار نشده (Pristine MMT)، فیلم مخلوط CMC-PVOH و فیلم‌های بیونانوکامپوزیت حاوی درصدهای مختلف MMT ٩٩

شکل ٤-١٤: فیلم کاملاً شفاف، بی‌رنگ و روشن CMC ١٠٢

شکل ٤-١٥: شکل شماتیک دیوارهٔ سلولی گیاهی و اجزاء سلولزی تشکیل دهندهٔ آن ١٠٤

شکل ٤-١٦: تولید نانوکریستال سلولز به وسیلهٔ هیدرولیز اسیدی ١٠٥

شکل ٤-١٧: تصویر TEM نانوویسکرهای سلولزی حاصل از هیدرولیز اسیدی لینتر پنبه ١٠٦

شکل ٤-١٨: تصویر توپوگرافی نانوویسکرهای سلولز حاصل از هیدرولیز اسیدی لینتر پنبه ١٠٦

شکل ٤-١٩: تأثیر میزان نانوویسکر سلولز (CNW) بر روی میزان جذب رطوبت فیلم مخلوط CMC-PVOH ١٠٧

شکل ٤-٢٠: میزان جذب رطوبت نهایی ذرات نانوکریستال سلولز و فیلم‌ها پس از ٧٢ ساعت ١٠٨

شکل ٤-٢١: تأثیر میزان نانوویسکر سلولز (CNW) بر روی نفوذ پذیری نسبت به بخار آب فیلم مخلوط CMC-PVOH ١١٠

شکل ٤-٢٢: منحنی‌های تنش به کرنش فیلم CMC، CMC-PVOH و فیلم‌های بیونانوکامپوزیت حاوی درصدهای مختلف نانوویسکر سلولز ١١٣

عنوان	صفحه

شکل ٤-٢٣: استحکام کشش نهایی (UTS) و کرنش تا نقطهٔ شکست (SB) فیلم CMC، CMC-PVOH و فیلم‌های بیونانوکامپوزیت حاوی درصدهای مختلف نانوویسکر سلولز ١١٤

شکل ٤-٢٤: منحنی‌های DSC فیلم CMC، فیلم مخلوط CMC-PVOH و فیلم‌های بیونانوکامپوزیت حاوی درصدهای مختلف نانوویسکر سلولز ١٢٠

شکل ٤-٢٥: تصویر توپوگرافی دو بعدی (١) و سه بعدی (٢) فیلم بیونانوکامپوزیت CMC-PVOH-CNW ١٢١

شکل ٤-٢٦: تصاویر توپوگرافی فیلم نانوکامپوزیت CMC-PVOH-CNW در Scan sizeهای مختلف ١٢٢

شکل ٤-٢٧: منحنی توزیع فراوانی ارتفاع نقاط فیلم نانوکامپوزیت CMC-PVOH-CNW ١٢٣

شکل ٤-٢٨: تصاویر فاز فیلم نانوکامپوزیت CMC-PVOH-CNW (a) و همان فیلم در Scan size کوچکتر (b) ١٢٤

شکل ٤-٢٩: منحنی‌های XRD سوسپانسیون نانوویسکر سلولز تیمار شده با امواج اولتراسوند، فیلم مخلوط CMC-PVOH و فیلم‌های بیونانوکامپوزیت حاوی درصدهای مختلف CNW ١٢٥

فهرست جدول‌ها

شماره و عنوان جدول	صفحه
جدول ۱-۱: ترکیب شیمیایی برخی منابع گیاهی سلولز	۲۳
جدول ۱-۲: ویژگی‌های ویسکرهای سلولز	۳۷
جدول ۱-۳: ابعاد ویسکرهای سلولزی منابع مختلف	۳۷
جدول ٤-۱: نتایج آزمون زاویهٔ تماس فیلم‌های CMC، CMC-PVOH و فیلم‌های بیونانوکامپوزیت حاوی درصدهای مختلف نانورس	۷۷
جدول ٤-۲: دمای ذوب، دمای انتقال شیشه‌ای و میزان رطوبت فیلم‌های CMC، CMC-PVOH و بیونانوکامپوزیت‌های حاوی درصدهای مختلف نانورس	۸٦
جدول ٤-۳: پارامترهای زبری فیلم‌های مختلف حاصل از CMC در Scan sizeهای مختلف	۹٤
جدول ٤-٤: پارامترهای رنگی فیلم‌های CMC،CMC-PVOH و فیلم مخلوط حاوی درصدهای مختلف نانورس	۱۰۳
جدول ٤-۵: نتایج آزمون زاویهٔ تماس فیلم CMC-PVOH و فیلم‌های بیونانوکامپوزیت حاوی درصدهای مختلف نانوویسکر سلولز	۱۱۲
جدول ٤-٦: دمای ذوب، دمای انتقال شیشه‌ای و میزان رطوبت فیلم‌های بیونانوکامپوزیت حاوی درصدهای مختلف نانوویسکر سلولز	۱۲۰
جدول ٤-۷: پارامترهای زبری نانوکامپوزیت CMC-PVOH-CNW در Scan sizeهای مختلف	۱۲۳
جدول ٤-۸: پارامترهای رنگی فیلم CMC-PVOH و فیلم مخلوط حاوی درصدهای مختلف نانوویسکر سلولز	۱۲٦
جدول ٤-۹: مقایسهٔ ویژگی‌های جذب رطوبت، WVP و زاویهٔ تماس نانوکامپوزیت‌های حاوی نانورس و نانوویسکر سلولز	۱۲۷
جدول ٤-۱۰: مقایسهٔ ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌های حاوی نانورس و نانوویسکر سلولز	۱۲۹
جدول ٤-۱۱: مقایسهٔ ویژگی‌های حرارتی نانوکامپوزیت‌های حاوی نانورس و نانوویسکر سلولز	۱۳۰
جدول ٤-۱۲: مقایسهٔ ویژگی‌های رنگی نانوکامپوزیت‌های حاوی نانورس و نانوویسکر سلولز	۱۳۱

مقدمه

مواد بسته‌بندی به طور عمده از مواد پلاستیکی سنتزی حاصل از مشتقات نفتی تشکیل شده‌اند. فرایند تجزیهٔ بسار کند و آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از این مواد بسته‌بندی و مشکلات ناشی از روش‌های دفع آن‌ها، موجب توجه روز افزون به بسته‌بندی‌های زیست تخریب‌پذیر شده است. فیلم‌های زیست تخریب پذیر که از منابع تجدید پذیر حاصل می‌شوند، موجب کاهش آلودگی‌های زیست محیطی و حفظ منابع تجدید ناپذیر می‌گردند.

استفاده از فیلم‌های زیست تخریب پذیر در بسته‌بندی مواد غذایی و دارویی، نه تنها موجب کاهش آلودگی‌های زیست محیطی در نتیجهٔ زیست تخریب پذیری بالای این فیلم‌ها می‌شود، بلکه ویژگی‌های کاربردی این فیلم‌ها که شامل بازدارندگی مناسب آن‌ها در برابر گازها، چربی و ترکیبات عطر و طعمی می‌باشد، باعث افزایش ماندگاری و حفظ کیفیت مواد غذایی می‌شود.

پلیمرهای زیست تخریب پذیر مورد استفاده در تولید فیلم‌های زیست تخریب پذیر را می‌توان به دو دستهٔ طبیعی و سنتزی تقسیم‌بندی کرد. انواع طبیعی یا بیوپلیمرها، شامل پروتئین‌ها، پلی ساکاریدها و چربی‌ها می‌باشند. سلولز فراوان‌ترین بیوپلیمر موجود در طبیعت است. به دلیل فراوانی، سهولت تولید، تجدید پذیری منابع تولید، قیمت کم و زیست تخریب پذیری بالا، توجه به استفاده از این بیوپلیمر در تولید مواد بسته‌بندی، روز به روز در حال افزایش است. وجود پیوندهای هیدروژنی بین زنجیری زیاد بین مولکول‌های سلولز، ساختاری کریستالی، سخت و نفوذ ناپذیر به آن می‌دهد که ظرفیت پیوند هیدروژنی آن پر شده است و بنابراین نامحلول در آب است. به دلیل ساختار سفت و مستحکم، قابلیت جذب آب پایین و انحلال کم سلولز در آب، معمولاً از مشتقات سلولز برای تولید فیلم استفاده می‌شود. کربوکسی متیل سلولز (CMC)، بیوپلیمری خطی و محلول در آب است. CMC توانایی تشکیل فیلم‌های مقاوم، بسیار شفاف، پیوسته و یکنواخت را دارد. با این وجود فیلم‌های CMC همانند دیگر فیلم‌های بیوپلیمری، قابل رقابت با پلاستیک‌های سنتزی نیست. مقاومت مکانیکی و حرارتی کمتر، از جمله مهم‌ترین معایب فیلم‌های بیوپلیمری محسوب می‌شوند. از طرف دیگر، هر چند نفوذ پذیری و حساسیت نسبت به رطوبت فیلم‌های CMC و دیگر فیلم‌های حاصل از مشتقات سلولزی در مقایسه با سایر فیلم‌های بیوپلیمری آب دوست کمتر می‌باشد، ولی در مقایسه با فیلم‌های سنتزی بسیار بیشتر است. به همین دلیل طی سال‌های اخیر، تحقیقات انجام یافته بر روی بهبود

خواص فیلم CMC و دیگر فیلم‌های حاصل از مشتقات سلولزی متمرکز شده است. از جمله روش‌های بهبود خواص فیلم‌های بیوپلیمری، می‌توان به این موارد اشاره نمود: اصلاح شیمیایی، تولید فیلم‌های مخلوط با استفاده از مخلوط کردن بیوپلیمر با پلیمرهای سنتزی، استفاده از پرکننده‌های استحکام بخش که عمدتاً شامل فیبرها و ترکیبات سلولزی می‌باشند و استفاده از نانوپرکننده‌های غیرآلی (عمدتاً نانورس) و آلی (نانوکریستال‌های سلولز ونشاسته).

موضوع این پژوهش، به کارگیری توأم دو روش اصلاحی اختلاط با پلیمر سنتزی و استفاده از نانوپرکنندهٔ غیرآلی نانورس و آلی نانوکریستال سلولز به منظور بهبود خواص فیلم CMC و مقایسهٔ اثر این دو نوع نانوپرکننده بر روی بهبود خواص فیلم مخلوط CMC-PVOH حاصل بود. به منظور تولید فیلم مخلوط از پلی وینیل الکل (PVOH) به عنوان پلیمر ثانویه استفاده شد. PVOH، پلیمر زیست تخریب پذیر سنتزی است که ساختاری خطی دارد و محلول در آب است. استفاده از بیوپلیمر CMC با پلیمر سنتزی PVOH جهت تولید فیلم‌های مخلوط تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است. این پلیمر با CMC سازگار بوده و فیلم‌های کاملاً یکنواختی را تولید می‌کند. نفوذ پذیری و حساسیت کمتر نسبت به رطوبت و خواص مکانیکی خوب این پلیمر سنتزی می‌تواند باعث بهبود ویژگی‌های مکانیکی، بازدارندگی و حرارتی فیلم CMC شود. از طرف دیگر، محلول PVOH کاملاً شفاف بوده و افزودن آن به محلول تشکیل دهندهٔ فیلم CMC، بر روی ویژگی‌های ظاهری فیلم CMC تأثیرگذار نمی‌باشد. سدیم مونت موریلونیت یا نانورس طبیعی به عنوان نانوپرکنندهٔ غیرآلی به منظور تولید فیلم‌های نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت. سدیم مونت موریلونیت، سازگارترین نوع سیلیکات لایه‌ای با بیوپلیمرهایی نظیر CMC و پلیمرهای آب دوستی نظیر PVOH به حساب می‌آید. نانورس در مقادیر کم نیز قادر است اکثر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی پلیمرها و بیوپلیمرها را تا حد زیادی بهبود بخشد. همچنین به عنوان ترکیب نانوی آلی، نانوکریستال سلولز تولید و استفاده شد. نانوکریستال‌های سلولزی با داشتن پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، قیمت کم و دانسیتهٔ کم، جایگزینی مناسب برای نانوپرکننده‌های غیرآلی به حساب می‌آیند. جایگزینی نانورس با نانوپرکننده‌های سلولزی، منجر به تولید نانوکامپوزیت‌های کاملاً زیست تخریب پذیر و تجدید پذیر می‌گردد.

در این پژوهش، برای اولین بار به منظور بهبود خواص فیلم‌های CMC، از دو روش اصلاحی زیر استفاده می‌شود: افزودن PVOH به فیلم CMC (تولید فیلم مخلوط) و افزودن نانورس و نانوکریستال

سلولز به فیلم مخلوط CMC-PVOH (تولید فیلم بیونانوکامپوزیت). همچنین اثر این دو نوع نانوپرکننده استحکام بخش بر روی بهبود خواص فیلم مخلوط CMC-PVOH مورد مقایسه قرار می‌گیرد.

فصل اول

کلیات