

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

**بررسی فرآیند پیوندزنی مونومر استایرن بر سطح ذرات نشاسته
جهت تهیه یک بیوپلاستیک**

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر - صنایع پلیمر

محمد کاظم منیعی

اساتید راهنما

دکتر روح اله باقری

دکتر نسرین اعتصامی

بهمن ماه ۱۳۹۱



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی پلیمر - صنایع پلیمر آقای محمد کاظم منیعی
تحت عنوان

**بررسی فرآیند پیوندزنی مونومر استایرن بر سطح ذرات نشاسته
جهت تهیه یک بیوپلاستیک**

در تاریخ ۱۳۹۱/۱۱/۳ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱- استاد راهنمای پروژه دکتر روح اله باقری

۲- استاد راهنمای پروژه دکتر نسرين اعتصامی

۳- استاد داور دکتر طیب بهزاد

۴- استاد داور دکتر احمد اسدی نژاد

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده دکتر حمید زیلویی

شکر و سپاس خداوند را سزااست که بنده ناچیز خود را عزت بخشید
و موجبات رشد و تعالی او را فراهم نمود.

با تشکر از جناب آقای دکتر روح اله باقری و خانم دکتر نسرین اعتصامی که معلم و راهنمای
دلسوز برای بنده بوده و هستند و در طول انجام پروژه هدایتشان را از من دریغ نداشتند، به ویژه
در نقاط مشکل پروژه همواره امید دهنده و همفکر من بودند تا این پروژه به یاری خداوند مهربان
به انجام برسد.



چشمانتان پر فروغ، دستانتان پر توان و ایمانتان جاودان باد.

**کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این
پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.**

**این پژوهش را تقدیم می‌کنم به پدر و مادر عزیزم
که در تمام این مدت از حمایت‌های آن‌ها برخوردار بوده‌ام
و حضور آن‌ها در کنار من بزرگ‌ترین لطفی است
که خداوند به من ارزانی داشته**

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
هشت	فهرست
۱	چکیده
فصل اول	
۲	۱-۱- مقدمه
۴	۲-۱- دسته بندی پلیمرهای زیست تخریب پذیر
۷	۳-۱- معرفی ساختار شیمیایی و فیزیکی نشاسته
۸	۴-۱- اصلاح نشاسته
۹	۵-۱- پلاستیک های پر شده با نشاسته
۱۲	۶-۱- معرفی خواص فیزیکی و شیمیایی پلی استایرن
فصل دوم	
۱۳	۱-۲- روش های تولید کوپلیمرهای پیوندی نشاسته
۱۴	۲-۲- فرآیند نشاسته
۱۵	۳-۲- تکنیک های پیوندزنی
۱۸	۴-۲- واکنش های شیمیایی پیوندزنی استایرن بر نشاسته
۲۰	۵-۲- آلیاژ دو یا چند پلیمر
۲۱	۶-۲- تعیین کشش بین سطحی بین پلی استایرن و نشاسته
۲۱	۷-۲- تعیین ویسکوزیته نشاسته و پلی استایرن
فصل سوم	
۲۳	۱-۳- مروری بر کارهای پژوهشی
فصل چهارم	
۳۹	۱-۴- مواد شیمیایی، وسایل و دستگاه های مورد استعمال
۴۰	۲-۴- سنتز کوپلیمر پیوندی نشاسته- پلی استایرن
۴۱	۱-۲-۴- پیش اختلاط
۴۱	۲-۲-۴- انجام واکنش شیمیایی در داخل مخلوط کن داخلی
۴۱	۳-۴- آزمون ها
۴۱	۱-۳-۴- آزمون های مشخصه یابی کمی

۴۳.....آزمون های مشخصه یابی کیفی۲-۳-۴

فصل پنجم

۴۷.....FTIR نشاسته، نمونه های استخراج شده، استخراج نشده و پلی استایرن۱-۵

۴۹.....تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)۲-۵

۵۰.....نتایج حاصل از آنالیز استخراج۳-۵

۵۷.....تغییرات شاخص جریان مذاب۴-۵

۵۸.....آنالیز حرارتی (TGA)۵-۵

فصل ششم

۶۰.....نتیجه گیری۱-۶

۶۱.....پیشنهادات جهت ادامه پژوهش۲-۶

۶۲.....منابع

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱- میزان نسبی پلیمرهای استفاده شده در مصارفی همانند بسته بندی در طی سال های ۱۹۹۰-۱۹۹۵..... ۳
- شکل ۲-۱- دسته بندی پلیمرهای زیست تخریت پذیر..... ۶
- شکل ۳-۱- شماتیکی از ساختارهای شیمیایی و فیزیکی نشان داده شده از (الف) آمیلوز و (ب) آمیلوپکتین نشاسته..... ۷
- شکل ۴-۱- پلاستیک پر شده با گرانول نشاسته..... ۱۰
- شکل ۵-۱- تخریب زیستی کامپوزیت نشاسته-پلیمر..... ۱۰
- شکل ۱-۲- شماتیک فرآیند نشاسته بوسیله اکستروژن..... ۱۵
- شکل ۲-۲- شماتیک نشان دهنده انتقال فازی نشاسته در حین فرآیندهای حرارتی و بازگشت آن..... ۱۵
- شکل ۳-۲- بیان شماتیکی روش های اصلاح سازی مواد پلیمری..... ۱۶
- شکل ۴-۲- واکنش های صورت گرفته در فاز استایرن..... ۱۹
- شکل ۵-۲- شماتیک واکنش رخ داده در فاز نشاسته..... ۱۹
- شکل ۶-۲- شماتیک واکنش رخ داده در سطح مشترک..... ۲۰
- شکل ۷-۲- ویسکوزیته ظاهری به عنوان تابعی از نرخ برشی برای نشاسته سیب زمینی..... ۲۲
- شکل ۱-۳- تصاویر SEM مربوط به ۲۲/۸۰٪ پلیمر پیوندزده شده..... ۲۵
- شکل ۲-۳- تغییرات درصد تبدیل با تغییر سرعت ماریچ..... ۳۲
- شکل ۳-۳- درصد پلیمر پیوند زده شده و نسبت پلی استایرن بر حسب سرعت ماریچ اکسترودر..... ۳۳
- شکل ۴-۳- تغییرات درصد تبدیل با تغییر سرعت ماریچ..... ۳۴
- شکل ۵-۳- درصد پلیمر پیوند زده شده و نسبت پلی استایرن بر حسب سرعت ماریچ اکسترودر..... ۳۴
- شکل ۶-۳- تغییرات درصد تبدیل با تغییر سرعت ماریچ (مالئیک اندرید به عنوان یک جز اضافی موجود در فاز استایرن استفاده شده است)..... ۳۵
- شکل ۷-۳- درصد پلیمر پیوند زده شده و نسبت پلی استایرن بر حسب سرعت ماریچ اکسترودر..... ۳۵
- شکل ۸-۳- تصویر SEM آلیاژ دارای ۳۰٪ وزنی پلی استایرن-g-نشاسته با ۷۰٪ وزنی پلی استایرن..... ۳۶
- شکل ۹-۳- تصویر SEM پلی استایرن-g-نشاسته..... ۳۶
- شکل ۱۰-۳- تصویر SEM آلیاژ دارای ۵۰٪ وزنی نشاسته، ۲۵٪ وزنی پلی استایرن-g-نشاسته با ۲۵٪ وزنی پلی استایرن..... ۳۷
- شکل ۱۱-۳- تصویر SEM آلیاژ دارای ۷۰٪ وزنی مالئیک اندرید-co-پلی استایرن-g-نشاسته با ۳۰٪ وزنی پلی استایرن..... ۳۷
- شکل ۱-۴- نمایی از دستگاه سوکوله..... ۴۲
- شکل ۲-۴- شکل دستگاه FTIR مدل TENSOR 27..... ۴۴
- شکل ۳-۴- نمایی از دستگاه میکروسکوب الکترونی روبشی..... ۴۵
- شکل ۴-۴- شکل دستگاه اندازه گیری شاخص جریان مذاب..... ۴۵
- شکل ۵-۴- دستگاه TGA مدل © Rheometric Scientific Inc 1998..... ۴۶

- شکل ۵-۱- نتایج حاصل از آزمون FTIR..... ۴۸
- شکل ۵-۲- تصاویر SEM از محصول. الف) نشاسته خالص ب) محصول استخراج نشده ج) محصول استخراج شده..... ۵۰
- شکل ۵-۳- تغییرات درصد و بازده پیوندزنی با تغییر درصد وزنی نشاسته..... ۵۱
- شکل ۵-۴- تغییرات درصد و بازده هموپلیمریزاسیون با تغییر درصد وزنی نشاسته..... ۵۱
- شکل ۵-۵- تغییرات درصد و بازده پیوندزنی با تغییر میزان شروع کننده..... ۵۲
- شکل ۵-۶- تغییرات درصد و بازده هموپلیمریزاسیون با تغییر میزان شروع کننده..... ۵۳
- شکل ۵-۷- تغییرات درصد و بازده پیوندزنی با تغییر دور دستگاه..... ۵۴
- شکل ۵-۸- تغییرات درصد و بازده هموپلیمریزاسیون با تغییر دور دستگاه..... ۵۴
- شکل ۵-۹- تغییرات درصد و بازده پیوندزنی با تغییر زمان واکنش..... ۵۵
- شکل ۵-۱۰- تغییرات درصد و بازده هموپلیمریزاسیون با تغییر زمان واکنش..... ۵۶
- شکل ۵-۱۱- تغییرات درصد و بازده پیوندزنی با تغییر دمای واکنش..... ۵۷
- شکل ۵-۱۲- تغییرات درصد و بازده هموپلیمریزاسیون با تغییر دمای واکنش..... ۵۷
- شکل ۵-۱۳- تغییرات شاخص جریان مذاب..... ۵۸
- شکل ۵-۱۴- آنالیز TGA محصول بدست آمده دارای ۹۰/۶٪ پیوندزنی قبل و بعد از استخراج سوکسوله..... ۵۹

فهرست جداول

- جدول ۱-۱- روند افزایش میزان مصرف پلیمرهای مرسوم تا سال ۲۰۱۶..... ۳
- جدول ۱-۲- ترکیب و مشخصات نشاسته های مختلف ۸
- جدول ۱-۳- اثر نسبت نشاسته به استایرن و دمای واکنش بر روی درصد پیوندزنی (%G)، و بازده کوپلیمریزاسیون پیوندی (%Y) ۲۴
- جدول ۲-۳- اثر زمان واکنش بر روی پلیمریزاسیون پلی استایرن-g-نشاسته ۲۶
- جدول ۳-۳- بررسی اثر غلظت عامل انتقال زنجیری بر روی پلیمریزاسیون پلی استایرن-g-نشاسته ۲۷
- جدول ۳-۴- بررسی اثر غلظت شروع کننده بر روی پلیمریزاسیون پلی استایرن-g-نشاسته ۲۷
- جدول ۳-۵- بررسی اثر غلظت امولسیفایر بر روی پلیمریزاسیون پلی استایرن-g-نشاسته ۲۷
- جدول ۳-۶- پلیمریزاسیون پیوندی در محیط آبی و آلی ۲۸
- جدول ۳-۷- بررسی اثر شرایط واکنش بر روی پلیمریزاسیون انجام گرفته در محیط آبی ۲۹
- جدول ۳-۸- بررسی پلیمریزاسیون پیوندی در حلال های آلی (عدم حضور آب) ۲۹
- جدول ۳-۹- پلیمریزاسیون پیوندی استایرن بر روی نشاسته ۳۰
- جدول ۳-۱۰- ویژگی های مشاهده شده برای پلی استایرن-g-نشاسته در فرآیند اکستروژن ۳۰
- جدول ۴-۱- مونومر و مواد شیمیایی مورد استفاده در سنتز کوپلیمر پیوندی نشاسته- پلی استایرن ۳۹
- جدول ۴-۲- وسایل و دستگاه های مورد استفاده ۴۰
- جدول ۴-۳- خلاصه روند سنتز کوپلیمر پیوندی نشاسته- پلی استایرن ۴۰
- جدول ۴-۴- شماتیکی از پارامترهای مؤثر انتخاب شده بر روند واکنش ۴۲

چکیده

امروزه اصلاح نشاسته به منظور استفاده در پلیمرهای سنتزی به شدت مورد توجه قرار گرفته است. علت اصلی این موضوع هم زیست تخریب پذیر بودن نشاسته می باشد. در بسیاری از تحقیقات صورت گرفته نشاسته به عنوان یک پرکننده زیست تخریب پذیر مورد استفاده قرار گرفته است. متأسفانه خواص مکانیکی ضعیف آلیاژهای برپایه نشاسته باعث عدم استفاده از این محصولات در صنعت شده است. برای این منظور کوپلیمریزاسیون پیوندی مواد پلیمری بر روی سطح ذرات نشاسته به عنوان یکی از بهترین روش های افزایش کارایی نشاسته مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش کوپلیمر پیوندی پلی استایرن- نشاسته با استفاده از یک شروع کننده حرارتی (بنزوئیل پرکسید) و دستگاه مخلوط کن داخلی به عنوان راکتور در دماهای مختلف ($110-130^{\circ}\text{C}$) تهیه گردید. جهت دستیابی به این محصول در ابتدا یک پیش مخلوط طبق شرایط از پیش معین شده با استفاده از مطالعات از نشاسته، مونومر استایرن و شروع کننده حرارتی تهیه شد، سپس این آمیزه به درون دستگاه مخلوط کن داخلی هدایت گردید. جهت دستیابی به بیشترین میزان پلی استایرن پیوند زده شده، عوامل فرآیندی تأثیر گذار بر روی واکنش، نظیر درصد وزنی نشاسته/مونومر استایرن، میزان شروع کننده، زمان واکنش، دور همزن و دمای واکنش مورد بررسی قرار گرفتند. در ادامه جهت بررسی میزان درصد پیوندزنی حاصل شده از آنالیز استخراج با استفاده از دستگاه سوکسوله و حلال تولوئن بخش هموپلیمر سنتز شده در ابتدا جداسازی شده و سپس با استفاده از وزن کردن نمونه ها درصد هموپلیمر مورد محاسبه قرار گرفت. با استفاده از این آنالیز مشاهده شده که بهترین نمونه حاوی $40/42\%$ هموپلیمر می باشد. در ادامه جهت دستیابی به مقدار درصد پیوندزنی، از اسید استیک و پرکلریک اسید جهت جداسازی بخش پیوند زده شده از نشاسته استفاده شد. با استفاده از این روش مشاهده شده که بیشترین درصد پلیمر پیوندزده شده برابر با $9/60\%$ می باشد. از آزمون طیف سنجی انتقال فوریه زیر قرمز (FTIR) نیز جهت بررسی پیوندهای ایجاد شده در نمونه بدست آمده قبل و بعد از استخراج سوکسوله استفاده شد. این آزمون به خوبی وجود پلی استایرن پیوند زده شده بر روی ساختار ذرات نشاسته در طول موج های $1700-2000\text{ cm}^{-1}$ برای $\text{C}=\text{C}$ موجود در حلقه آروماتیک بعد از استخراج سوکسوله را تصدیق می نماید. آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) جهت بررسی فرآیند پیوندزنی مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی بدست آمده از محصول قبل از استخراج سوکسوله، مشاهده شد که پلی استایرن سنتز شده به خوبی سطح ذرات نشاسته را پوشانده است و نتایج بدست آمده از محصول بعد از استخراج نشان دهنده قسمت های پیوندزده شده باقی مانده بر روی سطح ذرات نشاسته می باشد. از آزمون حرارتی TGA نیز برای بررسی پایداری حرارتی محصول بدست آمده قبل و بعد از استخراج سوکسوله استفاده شد. مشاهده شد که محصول بدست آمده قبل از استخراج سوکسوله تخریب حرارتی دو مرحله ای را از خود به نمایش می گذارد. مرحله اول در بازه دمای $275-355^{\circ}\text{C}$ رخ داده که نشان دهنده تخریب بخش نشاسته می باشد و مرحله دوم در رنج دمایی $355-465^{\circ}\text{C}$ رخ داده است که نشان دهنده تخریب بخش پلی استایرن می باشد. با توجه به این نتایج مشاهده می شود که حضور پلی استایرن باعث افزایش پایداری حرارتی محصول بدست آمده شده است. جهت بررسی جریان پذیری محصول بدست آمده از آزمون تعیین شاخص جریان مذاب استفاده گردید. با استفاده از این آزمون مشاهده شد که با افزایش درصد پیوندزنی تا $9/60\%$ میزان جریان پذیری افزایش می یابد. نتایج بدست آمده حاکی از این می باشد که نمونه های حاصل قابلیت فرآیند پذیری داشته و دارای خصلت ترموپلاستیکی می باشند.

کلمات کلیدی: نشاسته، پلی استایرن، کوپلیمر پیوندی، مخلوط کن داخلی

فصل اول

مقدمه

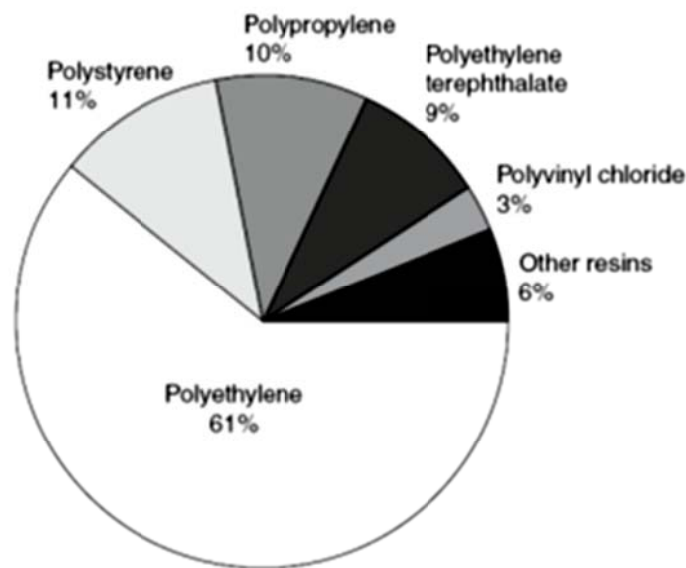
۱-۱ - مقدمه

نشاسته یکی از پلیمرهای طبیعی است که به حالت گرانول در گیاهان مختلفی از جمله ذرت و کاساوا^۱ یافت می‌شود و بیش از چندین دهه می‌باشد که در کاربردهای پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرد. تحقیقات قابل توجهی در زمینه توسعه مواد پلیمری برپایه نشاسته انجام شده با این تصور که نشاسته محصولی دارای منابع بسیار زیاد و همچنین دارای قابلیت تخریب پذیری در طبیعت می‌باشد [۱، ۲].

به طور کلی می‌توان گفت که نشاسته آلیازی از آمیلوز و آمیلوپکتین می‌باشد که هر دوی آنها از واحدهای $(C_6H_{10}O_5)_x \alpha -D - glucopyranosyl$ تشکیل شده‌اند. گرانول‌های نشاسته خالص در اثر جذب آب توسط پیوندهای هیدروژنی متورم می‌شوند اما با این حال هنوز هم توانایی حفظ مناطق بلوری خود را دارا می‌باشند. اگر این واحدهای متورم شده تحت حرارت قرار بگیرند پیوندهای هیدروژنی موجود بین واحدهای گلوکز مجاور هم تخریب و در اثر آن بلورینگی نیز دچار تخریب می‌شود. به طور کلی به این پدیده ژلاسیون نشاسته گفته می‌شود [۱].

¹ Cassava

انگیزه اصلی برای استفاده از نشاسته به عنوان یک ماده‌ی پلیمری، صدمه‌ای می‌باشد که مواد پلیمری سنتزی به محیط زیست وارد می‌کنند. بطور کلی این یک درک اولیه می‌باشد، که علت آن هم وسعت استفاده از مواد پلاستیکی در بسته‌بندی محصولات می‌باشد، چرا که مواد پلیمری جایگزین موادی سنتی نظیر فلزات، شیشه و کاغذ شده‌اند. نرخ رشد سالیانه مواد پلاستیکی نظیر LDPE، HDPE، PP و PS بطور متوسط ۸/۹٪ در طی بازه زمانی ۱۹۹۰-۱۹۹۵ در آمریکا تخمین زده شده است. شکل ۱-۱ نشان دهنده میزان نسبی انواع پلاستیک‌های تجاری استفاده شده در بخش بسته‌بندی در آمریکا می‌باشد [۲]. همچنین جدول ۱-۱ نیز نشان دهنده میزان افزایش مصرف جهانی برخی از پلیمرهای مرسوم تا سال ۲۰۱۶ می‌باشد.



شکل ۱-۱- میزان نسبی پلیمرهای استفاده شده در مصارفی همانند بسته بندی در طی سال‌های ۱۹۹۵-۱۹۹۰ [۲]

جدول ۱-۱- روند افزایش میزان مصرف پلیمرهای مرسوم تا سال ۲۰۱۶

روند تغییرات مصرف مواد پلیمری تا سال ۲۰۱۶ (بر حسب میلیون تن در سال)	
۱۰۵/۱	پلی اتیلن
۳۴	پلی استایرن
۷۶/۷	پلی اتیلن ترفتالات
۸۱/۸	پلی پروپیلن
۷۲/۹	پلی وینیل کلراید

بطور کلی به علت دانسیته کم، پلاستیک‌ها تقریباً ۲۰٪ حجمی زباله‌های جامد دفن شده را تشکیل می‌دهند. مخالفت‌ها در برابر مصرف پلاستیک‌ها و از بین بردن آنها از طریق سوزاندن یا دفن کردن، باعث شده که کارخانجات تلاش خود را برای تولید پلاستیک‌های زیست تخریب پذیر برای جایگزینی با پلاستیک‌های مرسوم بکار گیرند.

همانطور که ذکر شد نشاسته ماده‌ای می باشد که دارای پتانسیل لازم برای جایگزینی در کاربردهای پلاستیکی می‌باشد. ماده‌ای تجدیدپذیر می باشد که از طریق منابع مختلف گیاهی بدست می‌آید، همچنین ماده‌ای کم هزینه می‌باشد. نیاز به تولید پلاستیک‌های زیست تخریب پذیر، نیروی محرکی برای استفاده از نشاسته به علت ذات زیست تخریب پذیری آن شده است چرا که این ماده به راحتی توسط میکروارگانیسم‌ها مورد حمله قرار می‌گیرد [۲].

۱-۲- دسته بندی پلیمرهای زیست تخریب پذیر

دسته بندی پلیمرهای زیست تخریب پذیر در چهار خانواده به وسیله شکل ۱-۲ نشان داده شده است. به جزء خانواده چهارم که منشاء آن بخش فسیلی می‌باشد، بیشتر پلیمرها (خانواده‌های ۱-۳) از منابع تجدیدپذیر بدست آمده‌اند (توده‌های زیستی^۱). خانواده اول مربوط به بخش کشاورزی می‌باشد (مثل پلی ساکاریدها) که از طریق جزء به جزء کردن توده‌های زیستی حاصل شده‌اند. خانواده‌های دوم و سوم از دسته پلی استرها می‌باشند، که به ترتیب با استفاده از عمل تخمیر از توده‌های زیستی یا انجام اصلاحات ژنتیکی گیاهان (مثل پلی هیدروکسی آلکانات (PHA)) و بوسیله سنتز از مونومرهای بدست آمده از توده‌های زیستی بدست آمده‌اند (پلی لاکتیک اسید (PLA)). خانواده چهارم گروهی از پلی استرها می‌باشند که به طور کامل با استفاده از فرآیندهای پتروشیمیایی تولید می‌شوند (مثل پلی کربنات (PCL)، پلی استر آمید (PEA)، کوپلیمرهای آلیفاتیکی یا آروماتیکی پلی استر). امروزه تعداد زیادی از این پلیمرهای زیست تخریب پذیر در دسترس می‌باشد و دارای دامنه گسترده‌ای از خواص می‌باشند. این پلیمرها می‌توانند به عنوان رقیبی جدی برای پلیمرهای غیر زیست تخریب پذیر در بخش‌های مختلف صنعت (نظیر بسته بندی) به حساب آیند.

دسته بسیار مهم دیگری از کامپوزیت‌ها زیستی دسته‌ای می‌باشد که دارای ماتریسی برپایه‌ی پلیمرهای بخش کشاورزی^۲ بوده و بیشتر بر روی مواد نشاسته‌ای متمرکز شده‌اند. نشاسته نرم شده که به ترموپلاستیک نشاسته معروف می‌باشد بعد از شکست و نرم کردن نشاسته خالص با آب و سایر نرم کننده‌ها (مثل پلی ال) با استفاده از انرژی‌های حرارتی- مکانیکی در فرآیند پیوسته اکستروژن بدست می‌آید. متأسفانه ترموپلاستیک‌های نشاسته دارای یکسری عیوب نظیر خاصیت قوی آب دوستی (حساسیت به آب)، خواص مکانیکی ضعیف در مقایسه با پلیمرهای مرسوم می‌باشند. خواص ترموپلاستیک‌های نشاسته بعد از گذشت چندین هفته به حد تعادل خود می‌رسد. به منظور بهبود ضعف‌های این مواد، ترموپلاستیک‌های نشاسته معمولاً به همراه دیگر ترکیبات مورد استفاده قرار می‌گیرند. انواع مختلفی از الیاف، میکرو الیاف یا ویسکرزها در خمیر نشاسته به منظور بهبود خواص ترموپلاستیک‌های نشاسته توسط بسیاری از محققین مورد استفاده قرار گرفته‌اند. بیشتر محققین نشان داده‌اند که بین پلی ساکاریدها و چنین موادی می‌-

¹ Biomass

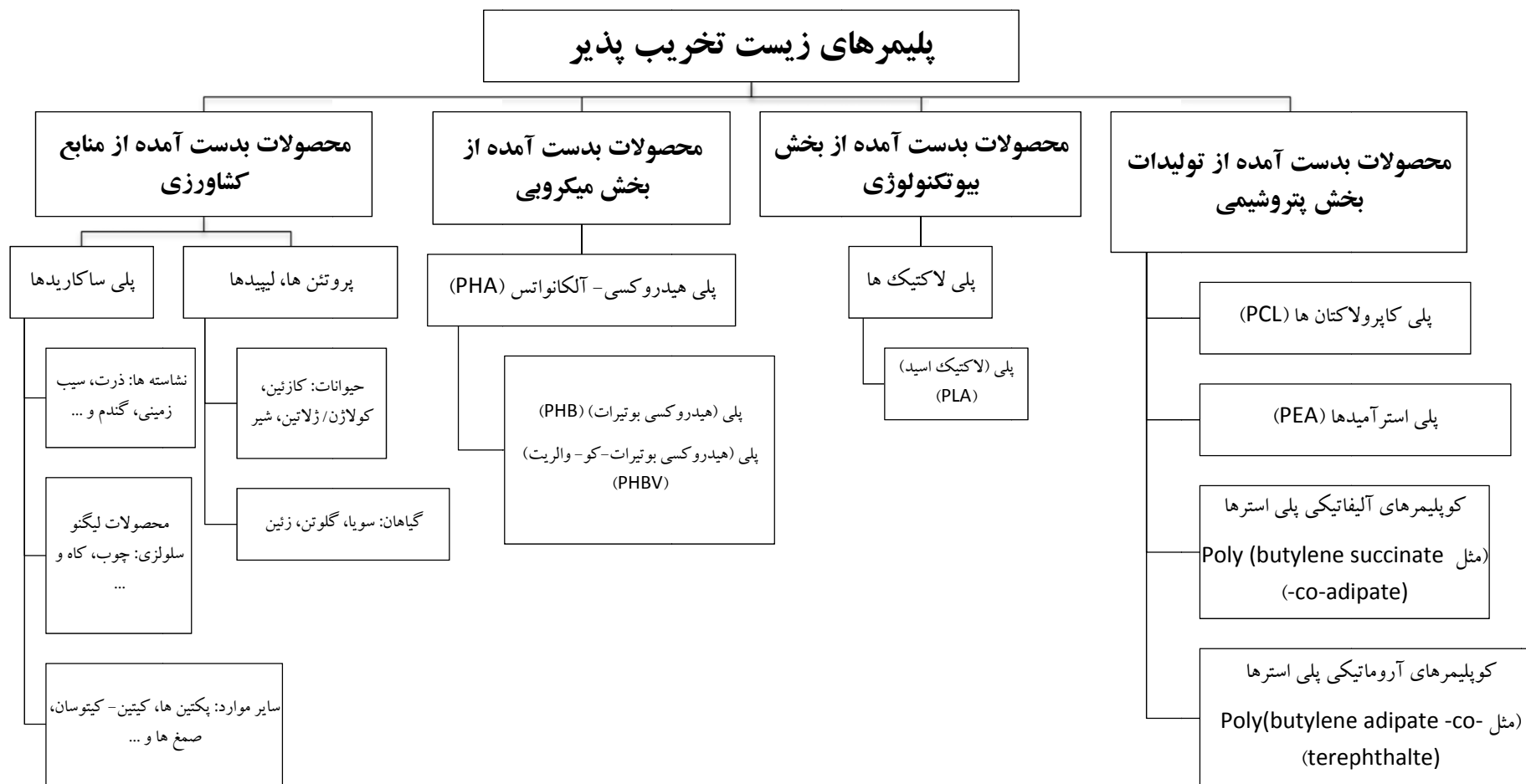
² Agro-polymers matrixes

توان سازگاری قابل قبولی به وجود آورد. این سازگاری باعث بهبود ویژگی‌هایی نظیر: استحکام کششی و استحکام ضربه، مدول بالا، کاهش حساسیت به آب، افزایش آب‌گریزی و بهبود سایر خواص فیزیکی - مکانیکی شده می‌گردد [۳].

در طبیعت از لحاظ فراوانی نشاسته پس از سلولز در رتبه دوم است. نشاسته پلی‌ساکارید نیمه کریستالی است که به عنوان ذخیره غذایی گیاهان عمل می‌کند و مکانیزمی فراهم می‌کند که از طریق آن موجودات زنده غیر فوتوسنتزی مثل بشر، می‌توانند از انرژی تأمین شده توسط خورشید استفاده کنند.

مهمترین منابع صنعتی نشاسته، ذرت، گندم، سیب زمینی، نشاسته کاساوا و برنج است. امروزه نشاسته ارزان بوده و بیش از میزان مورد نیاز موجود می‌باشد. قیمت پایین و فراوانی نشاسته به همراه خصوصیت زیست سازگاری آن در طول دو دهه گذشته، ساخت پلیمرهای بر پایه نشاسته را پیشنهادی جذاب نسبت به پلیمرهای بر پایه نفتی کرده است. نشاسته در محیط‌های مختلف کاملاً تجزیه پذیر بوده و این امر اجازه توسعه محصولات تخریب‌پذیر بر پایه این ماده را ممکن می‌سازد.

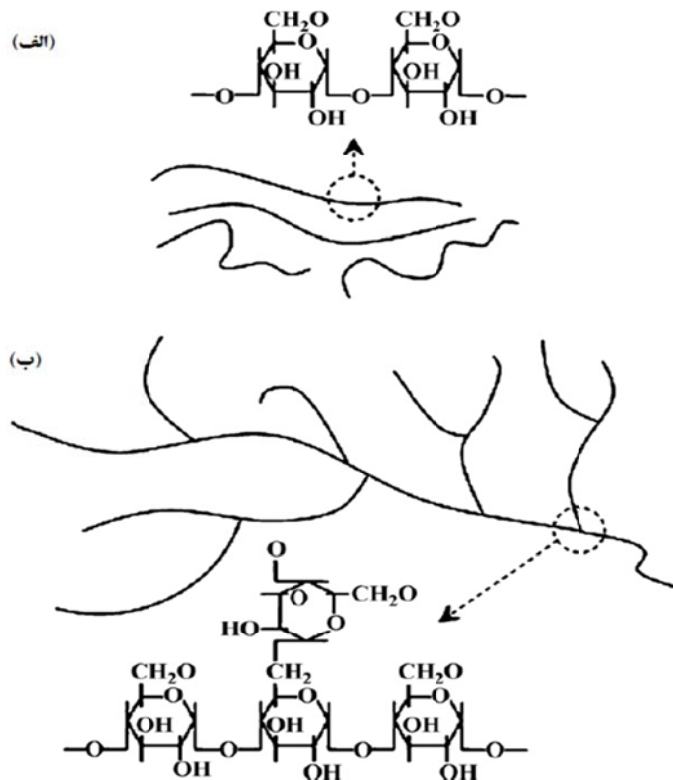
مواد حاصل از ترکیب نشاسته و انواع پلیمرهای مصنوعی تنوع زیادی داشته و خواصی در محدوده انعطاف پذیری پلی‌اتیلن تا سفتی پلی‌استایرن از خود نشان داده‌اند و می‌توانند قابل حل یا غیر قابل حل در آب (حساس و یا غیر حساس به رطوبت) باشند [۳].



شکل ۱-۲- دسته بندی پلیمرهای زیست تخریب پذیر [۳]

۳-۱- معرفی ساختار شیمیایی و فیزیکی نشاسته

از نقطه نظر شیمیایی نشاسته حاوی دو جزء اصلی است: آمیلوز^۱ و آمیلوپکتین^۲ که دارای ساختار مولکولی مشابه هستند با این تفاوت که مولکول‌های آمیلوز کاملاً خطی و دارای وزن مولکولی $۰/۲ \times ۱۰^6$ تا ۲×۱۰^6 هستند اما مولکول‌های آمیلوپکتین شامل ۵ درصد اتصالات شاخه‌ای بوده و وزن مولکولی ۱۰۰×۱۰^6 تا ۴۰۰×۱۰^6 را دارا است [۴]. شکل ۱-۳ ساختار این دو جزء را نشان می‌دهد. ساختار خطی آمیلوز باعث ایجاد رفتاری بسیار مشابه با رفتار پلیمرهای سنتزی مرسوم در نشاسته می‌شود. از طرف دیگر جرم مولکولی بالای آمیلوپکتین و ساختار شاخه‌ای آن باعث کاهش تحرک حرکات‌های مولکولی زنجیرهای پلیمری و همچنین به عنوان مانعی جهت جلوگیری از آرایش یافتگی در ساختار عمل می‌نماید [۵-۷].



شکل ۱-۳- شماتیکی از ساختارهای شیمیایی و فیزیکی نشان داده شده از (الف) آمیلوز و (ب) آمیلوپکتین نشاسته [۵]

از نقطه نظر فیزیکی اکثر نشاسته‌های خالص نیمه بلوری بوده و دارای بلورینگی در حدود ۴۵٪-۲۰ می‌باشند. آمیلوز و نقاط شاخه‌ای آمیلوپکتین باعث تشکیل مناطق آمورف می‌شوند. زنجیرهای دارای شاخه‌های کوچک در آمیلوپکتین اجزای اصلی مناطق بلوری را در گرانول نشاسته تشکیل می‌دهند. مناطق بلوری به حالت دو مارپیچی با طول ۵ نانومتر می‌باشند. بخش‌های آمیلوپکتین در مناطق کریستالی همگی موازی با محور مارپیچ بزرگ می‌باشند. جرم مولکولی آمیلوپکتین بیش از ۱۰۰ برابر آمیلوز می‌باشد و نسبت میزان آمیلوز به آمیلوپکتین وابسته به منبعی دارد که نشاسته از آن تهیه می‌شود که البته این نسبت را همچنین می‌توان از طریق فرآیند بکار برده شده جهت استخراج

^۱ Amylose

^۲ Amylopectin

نشاسته نیز کنترل نمود. جدول ۱-۱ نشان دهنده ویژگی‌های نشاسته و قطر گرانول‌های نشاسته برای گونه‌های مختلف نشاسته می‌باشد [۵].

جدول ۱-۲- ترکیب و مشخصات نشاسته‌های مختلف [۸]

نشاسته	آمیلاز (%)	آمیلوپتین (%)	لیپید (%)	پروتئین (%)	فسفر (%)	رطوبت (%)	قطر گرانول (میکرون)	بلورینگی (%)
گندم	۲۶-۲۷	۷۲-۷۳	۰/۶۳	۰/۳۰	۰/۰۶	۱۳	۲۵	۳۶
ذرت	۲۶-۲۸	۷۱-۷۳	۰/۶۳	۰/۳۰	۰/۰۲	۱۲-۱۳	۱۵	۳۹
نشاسته مومی	کمتر از ۱	۹۹	۰/۲۳	۰/۱۰	۰/۰۱	تعیین نشده	۱۵	۳۹
آمیلاومیز	۵۰-۸۰	۵۰-۲۰	۱/۱۱	۰/۵۰	۰/۰۳	تعیین نشده	۱۰	۱۹
سیب زمینی	۲۰-۲۵	۷۴-۷۹	۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۰۸	۱۸-۱۹	۴۰-۱۰۰	۲۵

♦ تعیین شده در حالت خشک

♦♦ تعیین شده بعد از رسیدن به تعادل در رطوبت نسبی ۶۵٪ و دمای ۲۰°C

نشاسته در میان کربوهیدرات‌ها ماده‌ای منحصر به فرد است زیرا به طور طبیعی به گرانول‌های جدا از هم تبدیل می‌شود. این به دلیل زنجیره‌های آمیلوپکتین با شاخه‌های کوتاه است که توانایی تشکیل ساختارهایی را دارد که می‌توانند بلور تشکیل دهند.

گرانول‌های نشاسته از طریق پیوندهای هیدروژنی ناشی از گروه‌های هیدروکسیل در سطح، خواص آبدوستی و پیوند بین مولکولی قوی‌ای از خود نشان می‌دهند. نقطه ذوب نشاسته از دمای تجزیه حرارتی آن بالاتر است. به خاطر پایداری حرارتی ضعیف نشاسته طبیعی و خواص ضعیف آن نیاز به ساخت مواد بر پایه نشاسته با خواص بهبود یافته شکل گرفت [۴].

۱-۴- اصلاح نشاسته

افزودن مواد شیمیایی که منجر به تغییر ساختار نشاسته می‌شود عمدتاً به عنوان اصلاح شیمیایی نامیده می‌شود. نشاسته اصلاح شده، نشاسته‌ای است که با مواد شیمیایی عمل آوری می‌شود تا برخی از گروه‌های هیدروکسیل آن با گروه‌های دیگری چون گروه‌های استری یا اتری جایگزین شوند. پلاستیک‌های دارای مقادیر زیاد نشاسته بسیار آب-دوست بوده و در تماس با آب به سهولت جایگزین می‌شوند. مقادیر بسیار کمی اصلاح شیمیایی می‌تواند به طور قابل توجهی آبدوستی و سایر خواص رئولوژیکی، فیزیکی و شیمیایی نشاسته را بهبود بخشد [۴].

بجز کاربرد نشاسته به عنوان یک پرکننده جهت افزایش استحکام پلاستیک‌ها، معمولاً بر روی نشاسته خالص یکسری اصلاحات شیمیایی و یا فیزیکی اعمال می‌نمایند تا بتوان از ماده حاصل در کاربردهای بیشتری استفاده نمود.