



١١٨٩٩



دانشگاه اصفهان  
دانشکده فنی و مهندسی  
گروه مهندسی شیمی

## پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی شیمی

تهیه و بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی نانو کامپوزیت‌های نشاسته - خاک رس  
جهت کاربرد در صنایع بسته بندی

استاد راهنما:  
دکتر امیرحسین نوارچیان

استاد مشاور:  
دکتر فرهاد صادقی

پژوهشگر:  
کاظم مجذزاده اردکانی

۱۳۸۸ / ۲ / ۲

اسفندماه ۱۳۸۷

(بجز اطلاعات مرکز صنعتی  
تئیه مرکز

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه متعلق به دانشگاه اصفهان است.

پایان نامه  
دانشگاه اصفهان  
رئیس دانشگاه اصفهان  
تضمیلات تکمیلی دانشگاه اصفهان



دانشگاه اصفهان

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی شیمی آقای کاظم مجدزاده اردکانی  
تحت عنوان

تهیه و بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی نانو کامپوزیتهاي نشاسته - خاک رس جهت  
کاربرد در صنایع بسته بندی

در تاریخ ۸۷/۱۲/۵ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

امضا

۱- استاد راهنمای پایان نامه دکتر امیرحسین نوارچیان با مرتبه علمی استادیار

امضا

۲- استاد مشاور پایان نامه دکتر فرهاد صادقی با مرتبه علمی استادیار

امضا

۳- استاد داور داخل گروه دکتر محمدرضا طلایی با مرتبه علمی استادیار

امضا

۴- استاد داور خارج از گروه دکتر مرتضی صادقی با مرتبه علمی استادیار

دانشگاه اصفهان - دانشکده فنی و مهندسی  
گروه مهندسی شیمی

اول سخن،

یاد و سپاس او که نورش روشنی بخش هر قاریکی است.

آن زمان که سرمست در بیکرانه راه دانش گام بر می‌داری و لذت آموختن بی‌تابت می‌کند، بیم دشواری‌های راه هراسی در دلت می‌افکند.

با سپاس فراوان از استاد گرانقدرم، جناب آقای دکتر امیرحسین نوارچیان که بی‌شک بدون دلگرمی‌ها و رهنمودهای ارزنده ایشان طی این مسیر بسیار دشوار می‌نمود و با تشکر بسیار از استاد خوبم جناب آقای دکتر فرهاد صادقی که رهنمودهای ایشان در طول انجام تحقیق همواره راهگشای من بود.

از زحمات تمامی اساتید گروه مهندسی شیمی که سهمی در افزودن اندوخته‌های اینجانب داشته‌اند و نیز از همکاری و زحمات خانم‌ها بهرامیان، کردیان، حقانی، جناب آقای شفیعی و دوستان بسیار عزیزم صمیمانه سپاسگزارم.

همچنین از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به دلیل حمایت‌های مالی و تشویقی موثر در پیشبرد تحقیق حاضر قدردانی می‌نمایم.

در نهایت امید آن دارم که حاصل این تحقیق، سوسسوی فانوس کوچکی در اقیانوس بی‌انتهای علم و دانش باشد.

حاصل این تحقیق را با همه کوچکی اش به

خانواده خوبیم به ویرشه پدر عزیز و مادر مهریانم که همانا با

پشتوارانه

دعاهای خالصانه او به آینده امید بستدام

تقدیم می‌کنم.

## چکیده

صرف زیاد پلیمرهای بر پایه نفت در صنایع بسته‌بندی و مقاومت آن‌ها در برابر میکرووارگانیسم‌ها سبب شده است که این مواد عمدت‌ترین آلاینده‌های محیط زیست باشند و ضایعات ناشی از آن‌ها تهدیدی بزرگ برای محیط زیست محسوب گردد. طی دو دهه اخیر نشاسته به عنوان جایگزین مناسب مواد نفتی در صنایع بسته‌بندی مورد توجه محققین قرار گرفته است. اما استحکام مکانیکی نسبتاً ضعیف پلیمرهای نشاسته‌ای استفاده از این مواد را به کاربردهای خاص بسته‌بندی محدود کرده است. نانوکامپوزیت‌های نشاسته- خاکرس به دلیل خواص فیزیکی و مکانیکی بالا می‌توانند جایگزین فیلم‌های بسته‌بندی بر پایه مواد نفتی گردند.

در این تحقیق خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته- خاکرس به وسیله آزمون‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفت و نحوه تأثیر برخی از عوامل بر روی این خواص تعیین گردید. همچنین شرایط بهینه عوامل فرآیند برای رسیدن به حداکثر میزان خواص فیزیکی و مکانیکی مشخص شد.

بدین منظور ابتدا فیلم‌های نانوکامپوریت نشاسته- خاکرس به عنوان یک پلاستیک قابل صرف در صنایع بسته‌بندی به روش محلول تولید شد و تأثیر عوامل نوع کاتیون خاکرس، نوع اختلالات، میزان نرم‌کننده و نوع نشاسته در تعیین شرایط بهینه مورفولوژی و خواص کششی نانوکامپوزیت‌ها بررسی شد. از روش طراحی آزمایش‌ها برای تعیین میزان و نحوه تأثیر عوامل بر روی پاسخ سیستم (افزایش فاصله لایه‌های سیلیکاتی در ماتریس پلیمر و مدول یانگ) استفاده شد. در این مرحله، شناسایی فیلم‌های نانوکامپوزیت از طریق آزمون‌های کشش و پراش اشعه X (XRD) انجام گرفت. نتایج حاصل از تحلیل آماری نشان می‌دهد که به ترتیب، عوامل نوع کاتیون خاکرس، نوع اختلالات و میزان گلیسیرونول بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های نشاسته- خاکرس موثر می‌باشند. در محدوده مورد بررسی، اثر عامل نوع نشاسته از بقیه پارامترها کمتر است.

میزان بهینه خاکرس، زمانی که عوامل دیگر در سطوح بهینه خود ثابت نگه داشته شدند، تعیین گردید و مشخص شد که نانوکامپوزیت‌های شامل ۶٪ وزنی از خاکرس اصلاح شده با اسید سیتریک (CMMT) بهترین خواص فیزیکی و مکانیکی را نشان می‌دهند. در این بخش، فیلم‌های نانوکامپوزیت با آزمون‌های کشش، میزان جذب آب، نفوذ گاز، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، شفافیت، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ارزیابی گردید.

در ادامه یک روش جدید (BDPM: Bright-Dark Pixel Measurement) برای کمی‌سازی میزان پخش لایه‌های سیلیکاتی در ماتریس پلیمر بر پایه پردازش تصاویر TEM ارائه شد. مزیت این روش علاوه بر سادگی، توانایی تعیین کمی انواع مورفولوژی نانوکامپوزیت‌ها (ورقه‌ای، جایگزیری بین لایه‌ای و امتصاص‌ناپذیر) مستقل از میزان خاکرس و توده‌های موجود در ماتریس پلیمر است. مشخص شد زمانی که درصد مورفولوژی محاسبه شده از طریق این روش، مستقل از نوع خاکرس و ماتریس پلیمری مورد استفاده بیش از ۶۵٪ باشد، مورفولوژی غالباً، ورقه‌ای می‌باشد.

**لغات کلیدی:** نانوکامپوزیت، نشاسته، خاکرس، فیلم بسته‌بندی، کمی‌سازی، میکروسکوپ الکترونی عبوری

## فهرست مطالب

| عنوان                          | صفحه  |
|--------------------------------|---|
| فصل اول: مقدمه                 |   |
| ۱                              | ۱ بیان مسئله  |
| ۲                              | ۲ نشاسته  |
| ۳                              | ۳-۱ ساختار شیمیایی نشاسته   |
| ۴                              | ۴-۱ آمیلوز  |
| ۵                              | ۴-۲ آمیلوپیکتین   |
| ۶                              | ۵ خواص فیزیکی شیمیایی نشاسته  |
| ۷                              | ۵-۱ منابع مختلف نشاسته  |
| ۸                              | ۶-۱ نانوکامپوزیت‌های پلیمر- خاکرس                                       |
| ۹                              | ۶-۲ اهمیت نانوکامپوزیت‌های پلیمر- خاکرس در بسته‌بندی مواد غذایی         |
| ۱۰                             | ۶-۳ تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمر- خاکرس                                 |
| ۱۱                             | ۶-۴ ساختار نانوکامپوزیت‌های پلیمر- خاکرس                                |
| ۱۲                             | ۶-۵ هدف از تحقیق  |
| فصل دوم: مروری بر تحقیقات قبلی |   |
| ۱۳                             | ۷-۱ نانوکامپوزیت‌های بر پایه نشاسته                                     |
| ۱۴                             | ۷-۲ تهیه نانوکامپوزیت‌های نشاسته- خاکرس                                 |
| ۱۵                             | ۷-۳ آماده‌سازی نشاسته و نوع نرم کننده                                   |
| ۱۶                             | ۷-۴ تهیه نانوکامپوزیت   |
| ۱۷                             | ۷-۵ روش‌های شناسایی نانوکامپوزیت‌های نشاسته- خاکرس                      |
| ۱۸                             | ۷-۶ ریز ساختار  |
| ۱۹                             | ۷-۷ خواص مکانیکی  |
| ۲۰                             | ۷-۸ جذب آب  |
| ۲۱                             | ۷-۹ نفوذ گاز  |
| ۲۲                             | ۷-۱۰ عوامل موثر بر خواص فیزیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های نشاسته- خاکرس |

## عنوان

## صفحه

|   |
|---|
| ۱-۴-۲ اثر میزان خاکرس بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی ..... ۲۷   |
| ۲-۴-۲ اثر نوع خاکرس بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی ..... ۳۰   |
| ۳-۴-۲ اثر نوع اختلاط خاکرس بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی ..... ۳۱  |
| ۴-۴-۲ اثر میزان گلیسروول بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی ..... ۳۳  |
| ۵-۴-۲ اثر نوع نشاسته بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی ..... ۳۵  |
| ۵-۲ ارائه یک شاخص برای بهبود خواص نانوکامپوزیت‌های نشاسته - خاکرس جهت استفاده در صنایع بسته‌بندی ..... ۳۶ |
| ۶-۲ کمی‌سازی پخش لایه‌های سیلیکاتی از طریق پردازش تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری ..... ۳۶                |

## فصل سوم: مواد و روش‌ها

|  |
|--|
| ۱-۳ مواد مصرفی ..... ۳۸                                    |
| ۱-۱-۳ نشاسته ..... ۳۸                                      |
| ۲-۱-۳ گلیسروول ..... ۳۹                                    |
| ۳-۱-۳ اسید سیتریک ..... ۳۹                                 |
| ۴-۱-۳ اسید سولفوریک ..... ۳۹                               |
| ۵-۱-۳ خاکرس ..... ۴۰                                       |
| ۲-۳ دستگاه‌ها و تجهیزات مورد استفاده ..... ۴۰              |
| ۳-۲ روش‌های انجام آزمایش‌ها ..... ۴۱                       |
| ۱-۳-۳ طراحی آزمایش‌ها ..... ۴۱                             |
| ۲-۳-۳ عوامل انتخاب شده و سطوح آنها ..... ۴۱                |
| ۳-۳-۳ نحوه انجام آزمایش‌ها ..... ۴۴                        |
| ۱-۳-۳-۳ اصلاح خاکرس ..... ۴۵                               |
| ۲-۳-۳-۳ تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته - خاکرس ..... ۴۶ |
| ۴-۳ دستگاه‌های شناسایی ..... ۴۷                            |
| ۱-۴-۳ پراش اشعه X ..... ۴۷                                 |
| ۲-۴-۳ آزمون کشش ..... ۴۷                                   |
| ۳-۴-۳ میزان نفوذ گاز ..... ۴۹                              |

## عنوان

## صفحه

|    |  |
|----|--|
| ۴۹ | ۴-۴-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی.....  |
| ۵۰ | ۵-۴-۳ میکروسکوپ الکترونی عبوری.....  |
| ۵۰ | ۶-۴-۳ طیفسنگی مادون قرمز تبدیل فوریه.....  |
| ۵۰ | ۷-۴-۳ آزمون شفافیت.....  |
| ۵۰ | ۸-۴-۳ آزمون جذب آب.....  |
| ۵۱ | ۳-۵ پردازش تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) برای کمی‌سازی میزان پخش لایه‌های سیلیکاتی در نانوکامپوزیت‌های پلیمر-خاکرس..... |
| ۵۲ | ۱-۵-۳ اساس روش BDPM برای تعیین میزان پخش.....  |

## فصل چهارم: نتایج و بحث

|    |   |
|----|---|
| ۵۵ | ۱-۴ ساختار فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته- خاکرس.....                 |
| ۵۹ | ۲-۴ خواص کششی فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته- خاکرس.....              |
| ۶۰ | ۳-۴ تحلیل نتایج آزمایش‌های بهینه‌سازی.....                          |
| ۶۰ | ۱-۳-۴ ریزساختار.....  |
| ۶۳ | ۲-۳-۴ خواص کششی.....  |
| ۶۵ | ۳-۳-۴ ضریب همبستگی بین $E$ و $\Delta d$ .....                       |
| ۶۶ | ۴-۳-۴ نحوه تأثیر عوامل بر پاسخ‌های $\Delta d$ و مدول یانگ .....     |
| ۶۶ | ۱-۴-۳-۴ تأثیر عامل نوع کاتيون خاکرس.....                            |
| ۶۷ | ۲-۴-۳-۴ تأثیر عامل نوع اختلاط .....                                 |
| ۷۱ | ۳-۴-۳-۴ تأثیر عامل میزان نرم‌کننده (گلیسرول).....                   |
| ۷۲ | ۴-۴-۳-۴ تأثیر عامل نوع نشاسته.....                                  |
| ۷۳ | ۴-۴ شرایط بهینه .....   |
| ۷۴ | ۵-۴ تأثیر میزان خاکرس بر خواص فیزیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها..... |
| ۷۴ | ۱-۵-۴ آزمون کشش.....  |
| ۷۷ | ۲-۵-۴ آزمون جذب آب.....   |
| ۸۰ | ۳-۵-۴ آزمون نفوذگار.....  |
| ۸۲ | ۴-۵-۴ آزمون طیفسنگی مادون قرمز (FTIR).....                          |

| صفحه | عنوان  |
|------|--|
| ۸۶   | ۴-۵ آزمون شفافیت.....  |
| ۸۷   | ۴-۵-۶ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....                            |
| ۸۹   | ۴-۵-۷ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM).....                            |
| ۹۱   | ۴-۶ مقایسه نتایج با یک شاخص جهت استفاده در صنایع بسته‌بندی.....      |
| ۹۱   | ۴-۷ نتایج پردازش تصاویر TEM از طریق روش BDPM.....                    |
| ۹۱   | ۴-۷-۱ نانوکامپوزیت نشاسته- خاکرس (۰.۶٪ وزنی).....                    |
| ۹۲   | ۴-۷-۲ نانوکامپوزیت نشاسته- خاکرس (۱۰٪ وزنی).....                     |
| ۹۳   | ۴-۷-۳ بررسی نتایج روش BDPM برای ساختارهای مختلف نانوکامپوزیت‌ها..... |
| ۹۴   | ۴-۷-۴-۱ ساختار ورقه‌ای.....  |
| ۹۴   | ۴-۷-۴-۲ ساختار جایگیری بین لایه‌ای.....                              |
| ۹۶   | ۴-۷-۴-۳ حساسیت روش BDPM به بزرگنمایی تصاویر TEM.....                 |
| ۹۷   | ۴-۷-۴-۴ معیار پخش در روش BDPM.....                                   |
| ۹۸   | ۴-۷-۴-۵ مقایسه روش BDPM با روش‌های پیشین.....                        |
| ۱۰۰  | <b>فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها</b>                              |
| ۱۰۳  | <b>پیوست الف: طراحی آزمایش‌ها</b>                                    |
| ۱۱۱  | <b>منابع و مأخذ</b>  |

## فهرست شکل‌ها

| عنوان   | صفحه |
|---|------|
| شکل (۱-۱): نحوه اتصال مونومرهای D- $\alpha$ -گلوکوپیرانوزیل.....  | ۳    |
| شکل (۲-۱): ساختار شیمیایی مولکول نشاسته.....  | ۴    |
| شکل (۳-۱): ساختار شیمیایی مولکول آمیلوپکتین.....  | ۵    |
| شکل (۴-۱): طرحواره ساختارهای مختلف در نانوکامپوزیت‌های پلیمر- خاکرس.....  | ۹    |
| شکل (۵-۱): ساختار سیلیکات‌های لایه‌ای.....  | ۱۱   |
| شکل (۱-۲): نمودار XRD مونت موریاونیت، CMMT و نانوکامپوزیت نشاسته ترموبلاستیک- MMT.....  | ۱۹   |
| شکل (۲-۲): الف- تصویر SEM نشاسته ذرت طبیعی، ب- تصویر SEM نشاسته همراه با نرم کننده اوره و فرمامید، ج- تصویر SEM نانوکامپوزیت نشاسته- خاکرس فعال شده با اسید سیتریک و د- تصویر TEM نانوکامپوزیت نشاسته- خاکرس فعال شده با اسید سیتریک..... | ۲۰   |
| شکل (۲-۳): تأثیر مقادیر مختلف $\text{Na}^+$ Cloisite <sup>®</sup> 30B یا $\text{Na}^+$ Cloisite <sup>®</sup> 30B بر نرخ انتقال بخار آب نسبی نانوکامپوزیت‌های نشاسته- Cloisite <sup>®</sup> 30B و نشاسته- Cloisite <sup>®</sup> 30B.....   | ۳۰   |
| شکل (۴-۲): نمودار XRD a) نشاسته نرم شده با گلیسرول و فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته- خاکرس با ترکیب درصدهای متفاوت b) مخلوط گلیسرول- خاکرس با گلیسرول اضافی.....  | ۳۴   |
| شکل (۵-۲): ساختار نشاسته نرم شده با گلیسرول و کامپوزیت نشاسته- خاکرس با ترکیب درصدهای متفاوت.....   | ۳۴   |
| شکل (۱-۳): طرحواره مولکول گلیسرول.....  | ۳۹   |
| شکل (۲-۳): طرحواره مولکول اسید سیتریک.....  | ۳۹   |
| شکل (۳-۳): ساختار عامل اصلاح‌کننده خاکرس 30B-MMT.....   | ۴۰   |
| شکل (۴-۳): طرحواره تأثیر عوامل بر دو پاسخ $\Delta\ell$ و مدول یانگ.....   | ۴۲   |
| شکل (۵-۳): طرحواره روند انجام آزمایش‌ها.....  | ۴۵   |
| شکل (۶-۳): طرحواره انجام آزمایش مربوط به اصلاح خاکرس.....   | ۴۶   |
| شکل (۷-۳): طرحواره تابش و بازتابش پرتو X به لایه‌های سیلیکاتی.....  | ۴۷   |
| شکل (۸-۳): نمودار تنش- کرنش مواد پلیمری.....  | ۴۸   |

## عنوان

## صفحه

|  |    |
|--|----|
| شکل (۹-۳): الگوی تیرگی نمادین برای انتخاب مرز ساختارهای ورقه‌ای، جایگیری بین لایه‌ای و امتزاج ناپذیر در محدوده رنگ‌های سفید تا سیاه..... | ۵۳ |
| شکل (۱-۴): الگوهای XRD مربوط به 30B-MMT و CMMT.....  | ۵۶ |
| شکل (۲-۴): طرحواره افزایش فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی CMMT نسبت به MMT در حضور اسید سیتریک.....  | ۵۶ |
| شکل (۴-۳): طرحواره برهمنکش میان مولکول اسید سیتریک و لایه‌های سیلیکاتی.....  | ۵۷ |
| شکل (۴-۴): برهمنکش یونی-قطبی بین یون موجود در فضای بین لایه‌های خاکرس و مولکول آب.....   | ۵۷ |
| شکل (۴-۵): الگوهای XRD مربوط به فیلم‌های نانوکامپوزیت (آزمایش‌های ۶، ۱۴ و ۹).....  | ۵۹ |
| شکل (۴-۶): نمودار ستونی درصد سهم هر یک از عوامل بر افزایش فاصله لایه‌های سیلیکاتی.....   | ۶۲ |
| شکل (۷-۴): نمودار ستونی درصد سهم هر یک از عوامل بر مدول یانگ.....  | ۶۴ |
| شکل (۸-۴): نمودار مدول یانگ بر حسب افزایش فاصله لایه‌های سیلیکاتی در ماتریس نشاسته (۵٪ وزنی خاکرس).....                                  | ۶۵ |
| شکل (۹-۴): اثر عامل نوع کاتیون خاکرس بر روی مدول یانگ و افزایش فاصله لایه‌های سیلیکاتی.....  | ۶۷ |
| شکل (۱۰-۴): اثر عامل نوع اختلاط بر روی مدول یانگ و افزایش فاصله لایه‌های سیلیکاتی.....   | ۶۸ |
| شکل (۱۱-۴): پدیده کاویتاسیون در اختلاط مافوق صوت.....  | ۶۹ |
| شکل (۱۲-۴): ایجاد جت مایع با سرعت بالا.....  | ۶۹ |
| شکل (۱۳-۴): جدا شدن ذرات از توده‌ها در اثر امواج مافوق صوت.....  | ۷۰ |
| شکل (۱۴-۴): طرحواره برش لایه‌ها به توده‌های کوچک‌تر و سپس به لایه‌های مجزا از طریق ترکیب اختلاطهای مکانیکی و مافوق صوت.....              | ۷۱ |
| شکل (۱۵-۴): اثر عامل میزان نرم‌کننده بر روی مدول یانگ و افزایش فاصله لایه‌های سیلیکاتی.....  | ۷۲ |
| شکل (۱۶-۴): اثر عامل نوع نشاسته بر روی مدول یانگ و افزایش فاصله لایه‌های سیلیکاتی.....   | ۷۳ |
| شکل (۱۷-۴): نمودارهای تنش-کرنش فیلم‌های نانوکامپوزیت با درصدهای مختلف از خاکرس.....  | ۷۶ |
| شکل (۱۸-۴): نمودارهای E و $E_0$ بر حسب درصد وزنی خاکرس.....  | ۷۷ |
| شکل (۱۹-۴): نمودار نرخ آب جذب شده بر حسب زمان برای فیلم‌های نانوکامپوزیت با درصدهای مختلف وزنی از خاکرس.....                             | ۷۹ |
| شکل (۲۰-۴): نمودار جذب آب در حالت تعادلی بر حسب درصد وزنی خاکرس.....   | ۷۹ |

## عنوان

## صفحه

|  |    |
|--|----|
| شکل (۲۱-۴): کیسه نانوکامپوزیت نشاسته- خاکرس تهیه شده توسط تکنولوژی دمشی که به مدت سه هفته از آب پر شده است.....  | ۸۰ |
| شکل (۲۲-۴): میزان نفوذ گاز بر حسب زمان برای فیلم‌های نشاسته ترمومپلاستیک و نانوکامپوزیت‌های آن   | ۸۱ |
| شکل (۲۳-۴): مسافت طی شده توسط مولکول نفوذ کننده درون فیلم پلیمری خالص و فیلم نانوکامپوزیت (تقویت شده).....   | ۸۱ |
| شکل (۲۴-۴): طیف FTIR الف- نشاسته ترمومپلاستیک و ب- نانوکامپوزیت نشاسته- خاکرس (٪ وزنی (CMMT  | ۸۳ |
| شکل (۲۵-۴): میزان عبور نور از فیلم‌های نشاسته ترمومپلاستیک و نانوکامپوزیت‌های آن.....  | ۸۶ |
| شکل (۲۶-۴): تصاویر میکروگراف SEM فیلم‌های نشاسته ترمومپلاستیک و نانوکامپوزیت‌های آن: الف- نشاسته ترمومپلاستیک، ب- نانوکامپوزیت نشاسته- خاکرس (٪ وزنی MMT) و ج- نانوکامپوزیت نشاسته- خاکرس (٪ وزنی CMMT).....   | ۸۸ |
| شکل (۲۷-۴): تصاویر میکروگراف TEM فیلم نانوکامپوزیت نشاسته- خاکرس (٪ وزنی CMMT): الف- بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر و ب- بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر.....   | ۸۹ |
| شکل (۲۸-۴): الگوی XRD فیلم نانوکامپوزیت نشاسته- خاکرس (٪ وزنی CMMT).....   | ۹۰ |
| شکل (۲۹-۴): تصاویر میکروگراف TEM فیلم نانوکامپوزیت نشاسته- خاکرس (٪ وزنی (CMMT   | ۹۰ |
| الف- بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر و ب- بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر.....   |    |
| شکل (۳۰-۴): الف- میکروگراف TEM نانوکامپوزیت (نشاسته با ٪ وزنی خاکرس)، گزارش شده به عنوان ساختار جایگیری بین لایه‌ای، ب- تصویر پردازش شده از طریق روش BDPM (نقاط سیاه: ناحیه با ساختار ورقه‌ای)، ج- تصویر پردازش شده از طریق روش BDPM (نقاط سیاه: ناحیه با ساختار جایگیری بین لایه‌ای)، د- تصویر پردازش شده از طریق روش BDPM (نقاط سیاه: ناحیه با ساختار امتزاجناپذیر)..... | ۹۲ |
| شکل (۳۱-۴): الف- میکروگراف TEM نانوکامپوزیت (نشاسته با ٪ وزنی خاکرس)، گزارش شده به عنوان ساختار جایگیری بین لایه‌ای، ب- تصویر پردازش شده از طریق روش BDPM (نقاط سیاه: ناحیه با ساختار ورقه‌ای)، ج- تصویر پردازش شده از طریق روش BDPM (نقاط سیاه: ناحیه با ساختار جایگیری بین لایه‌ای)، د- تصویر پردازش شده از طریق روش BDPM (نقاط سیاه: ناحیه با ساختار امتزاجناپذیر)..... | ۹۳ |
| شکل (۳۲-۴): الف- میکروگراف TEM نانوکامپوزیت (پلیپروپیلن با ۶٪ وزنی خاکرس)، گزارش شده به عنوان ساختار ورقه‌ای (، و ب- تصویر پردازش شده از طریق روش BDPM (نقاط سیاه: ناحیه با ساختار ورقه‌ای).....   | ۹۴ |

## عنوان

صفحه

شکل (۴-۳): الف- میکروگراف TEM نانوکامپوزیت (نشاسته با ۶٪ وزنی خاکرس)، گزارش شده به عنوان ساختار جایگیری بین لایه‌ای، ب- تصویر پردازش شده از طریق روش BDPM (نقاط سیاه: ناحیه با ساختار ورقه‌ای)، ج- تصویر پردازش شده از طریق روش BDPM (نقاط سیاه: ناحیه با ساختار جایگیری بین لایه‌ای)، و- د- تصویر پردازش شده از طریق روش BDPM (نقاط سیاه: ناحیه با ساختار امتصاص ناپذیر).  
شکل (۴-۴): تصاویر پردازش شده TEM ناحیه ورقه‌ای با بزرگنمایی‌های مختلف مربوط به نانوکامپوزیت نشاسته- خاکرس (۶٪ وزنی): الف- بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر و ب- بزرگنمایی ۷۵۰۰۰ برابر.

## فهرست جداول

| عنوان  | صفحه |
|--|------|
| جدول (۱-۱): مقایسه ترکیب درصد و ویژگی‌های برخی از نشاسته‌های تجاری ..... ۶   | جدول |
| جدول (۲-۱): فرمول شیمیابی و مشخصات ساختاری سیلیکات‌های لایه‌ای معمول ..... ۱۰  | جدول |
| جدول (۳-۱): مشخصات دو نوع از کلوزیت‌ها ..... ۱۱  | جدول |
| جدول (۱-۲): نوع نرم کننده به کار رفته در مقالات و روش تهیه نشاسته ترمومیلانستیک ..... ۱۶   | جدول |
| جدول (۲-۲): روش‌های تولید نانوکامپوزیت نشاسته خاک رس به کار رفته در مقالات مختلف ..... ۱۷  | جدول |
| جدول (۳-۲): مدل‌های مختلف نفوذ گاز در نانوکامپوزیت‌های پلیمر- خاکرس ..... ۲۵   | جدول |
| جدول (۴-۲): عوامل مورد مطالعه در تهیه نانوکامپوزیت‌های نشاسته- خاکرس مربوط به مرور مقالات ..... ۲۶                                       | جدول |
| جدول (۵-۲): تأثیر عامل میزان خاکرس بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های نشاسته- خاکرس بررسی شده توسط محققین مختلف ..... ۲۸      | جدول |
| جدول (۶-۲): تأثیر عامل نوع کاتیون خاکرس بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های نشاسته- خاکرس بررسی شده توسط محققین مختلف ..... ۳۲ | جدول |
| جدول (۷-۲): تأثیر عامل نوع اختلاط خاکرس بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های نشاسته- خاکرس ..... ۳۳                             | جدول |
| جدول (۸-۲): خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های نشاسته- خاکرس تهیه شده توسط آولا و همکاران ..... ۳۳  | جدول |
| جدول (۱-۳): مقایسه ویژگی نشاسته‌های ذرت، گندم و سیبازمینی ..... ۳۹   | جدول |
| جدول (۲-۳): دستگاه‌ها و تجهیزات عمومی مورد استفاده در آزمایش‌ها ..... ۴۰   | جدول |
| جدول (۳-۳): عوامل موثر در تولید نانوکامپوزیت‌های نشاسته- خاکرس و سطوح مورد بررسی هر عامل ..... ۴۲  | جدول |
| جدول (۴-۳): آزمایش‌های طراحی شده بر اساس روش تاگوچی ..... ۴۳   | جدول |
| جدول (۱-۴): نتایج حاصل از آزمون XRD برای ۹ نمونه نانوکامپوزیت ..... ۵۸   | جدول |
| جدول (۲-۴): نتایج حاصل از آزمون کشش برای ۹ نمونه نانوکامپوزیت ..... ۶۰   | جدول |
| جدول (۳-۴): تحلیل واریانس (ANOVA) در روش تاگوچی (پاسخ: افزایش فاصله لایه‌های سیلیکاتی ( $\Delta d$ )) ..... ۶۱                           | جدول |

## عنوان

## صفحه

|  |    |
|--|----|
| جدول (۴-۴): تحلیل واریانس (ANOVA) پس از یک کاسه کردن درصد سهم عوامل در ترم خطا با سطح اطمینان ۹۰٪ (پاسخ: افزایش فاصله لایه‌های سیلیکاتی ( $\Delta d$ )). | ۶۲ |
| جدول (۴-۵): تحلیل واریانس (ANOVA) در روش تاگوچی (پاسخ: مدول یانگ (MPa))  | ۶۳ |
| جدول (۴-۶): تحلیل واریانس (ANOVA) پس از یک کاسه کردن درصد سهم عوامل در ترم خطا با سطح اطمینان ۹۰٪ (پاسخ: مدول یانگ (E))                                  | ۶۴ |
| جدول (۷-۴): شرایط بهینه پاسخ مدول الاستیک  | ۷۳ |
| جدول (۸-۴): خواص مکانیکی نشاسته ترمoplastیک و نانوکامپوزیت‌های آن در شرایط بهینه با درصدهای مختلف خاکرس  | ۷۵ |
| جدول (۹-۴): نتایج آزمون جذب آب توسط فیلم‌های نانوکامپوزیت نشاسته- خاکرس با درصدهای مختلف وزنی از خاکرس   | ۷۸ |
| جدول (۱۰-۴): ضرایب نفوذ $O_2$ در فیلم نشاسته ترمoplastیک و فیلم‌های نانوکامپوزیت.  | ۸۲ |
| جدول (۱۱-۴): معرفی پیک‌های جذبی در طیف‌ستجی FTIR نشاسته، نشاسته ترمoplastیک و نانوکامپوزیت.  | ۸۴ |
| جدول (۱۲-۴): مقایسه میزان پخش بر پایه روش BDPM در میکروگراف‌های TEM با بزرگنمایی‌های مختلف   | ۹۶ |
| جدول (۱۳-۴): مقایسه میزان پخش بر پایه روش BDPM در میکروگراف‌های TEM با بزرگنمایی‌های مختلف   | ۹۷ |
| جدول (۱۴-۴): میزان پخش بر پایه روش BDPM برای نانوکامپوزیت‌های پلیمر- خاکرس متفاوت  | ۹۹ |

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱ بیان مسئله

در سال‌های اخیر استفاده از مواد پلاستیکی با پایه مواد نفتی در صنایع بسته‌بندی نرخ روبرو به رشدی داشته است. عدم تجزیه این مواد در طیعت و محیط زیست باعث نگرانی‌های زیست محیطی بسیاری گردیده است و مقاومت این مواد در برابر میکروارگانیسم‌ها، سبب شده است که پلیمرها عمدت‌ترین آلاندده‌های محیط زیست باشند (نیک آذر، ۱۳۸۳ و ۲۰۰۰). به عنوان مثال در ایالات متحده آمریکا ۲۰٪ ضایعات، مواد پلیمری می‌باشند. به همین ترتیب میزان ضایعات پلیمری در آلمان و استرالیا به ترتیب ۱۸٪ و ۲۰٪ می‌باشد (Jayasekara et al., 2005).

به منظور کاهش و حذف آلودگی‌های ناشی از مواد پلیمری دو دیدگاه وجود دارد: یکی دفن زباله‌های پلیمری در محل‌های مشخص که با توجه به رشد روزافزون جوامع و محدودیت در محل‌های دفن زباله چندان مناسب نمی‌باشد. دیدگاه دوم مصرف مواد پلیمری است که خود به دو طریق سوزاندن و بازیافت آن‌ها انجام می‌گردد. سوزاندن متداول‌ترین روش برای حذف پلیمرها می‌باشد. یکی از مهم‌ترین مزیت‌های این روش انرژی بالای تولیدی در این فرآیند است.

دومین مکانیسم متدائل حذف مواد پلیمری بازیافت آن‌ها می‌باشد. باید توجه داشت که بازیافت تمامی مواد پلیمری با همان خواص اولیه امکان‌پذیر نمی‌باشد. علاوه بر این برای بازیافت مواد پلیمری نیاز به صرف انرژی و هزینه زیادی به منظور جداسازی مواد پلیمری از سایر ضایعات، دسته‌بندی انواع مختلف آن، شستن، خشک کردن، خرد کردن و فرآیند تولید مجدد است. به عنوان مثال انرژی مصرفی در فرآیند بازیافت پلی‌ایلن یک‌سوم انرژی مصرفی در فرآیند تولید آن است.

با توجه به محدودیت‌های موجود در روش‌های معمول حذف زیاله، توجه بسیاری از دانشمندان به سمت مواد پلیمری سبز<sup>۱</sup> و زیست‌تخرب پذیر<sup>۲</sup> در صنایع بسته‌بندی معطوف شده است. نزدیک به سی سال از فعالیت‌هایی که به منظور جایگزینی پلیمرهای تخریب‌پذیر به جای پلیمرهای مشتق شده از نفت، شروع شده است می‌گذرد (Grima et al., 2002). اهمیت محیط زیست در جوامع امروزی به حدی است که مصرف پلیمرهای زیست‌تخرب‌پذیر و جایگزینی پلیمرهای سنتزی با این مواد رشد چشمگیری داشته است.

از اواسط دهه ۱۹۸۰ نشاسته به عنوان جایگزین مناسب مواد نفتی در صنایع بسته‌بندی مورد توجه محققین قرار گرفته است (Jayasekara et al., 2005). نشاسته<sup>۳</sup> یکی از مهم‌ترین پلیمرهای طبیعی است که توسط میکرو ارگانیسمها در آب و خاک به طور کامل قابل تجزیه می‌باشد. فیلم‌های ساخته شده از نشاسته از استحکام مکانیکی ضعیفی برخوردارند، بنابراین برای کاربردهای خاص بسته‌بندی مناسب نمی‌باشند. این پلیمر چنانچه به صورت کامپوزیت به همراه یک ماده معدنی در تهیه فیلم‌های بسته‌بندی به کار رود از مقاومت مکانیکی بالاتری نسبت به پلیمر خالص برخوردار خواهد شد. یکی از بهترین مواد معدنی جهت ترکیب با نشاسته و تولید کامپوزیت، خاکرس<sup>۴</sup> حاوی لایه‌های سیلیکاتی مونت موریلونیت<sup>۵</sup> می‌باشد. در فرآیند تولید نانو‌کامپوزیت<sup>۶</sup>، این لایه‌های سیلیکاتی که دارای ابعاد نانو هستند از یکدیگر باز شده و درون ماتریس پلیمری پراکنده می‌شوند، طوریکه با ایفای نقش یک ماده تقویت‌کننده باعث بهبود خواص مکانیکی نانو‌کامپوزیت می‌گردد (Huang et al., 2004).

بررسی مطالعات مختلف نشان می‌دهد که مهم‌ترین روش‌های تهیه این نانو‌کامپوزیت‌ها استفاده از آلیاژسازی مذاب<sup>۷</sup> یا محلول<sup>۸</sup> است. نانو‌کامپوزیت حاصل در مقایسه با نشاسته پایداری حرارتی بهتر، مقاومت

<sup>1</sup>. Green Polymer

<sup>2</sup>. Biodegradable

<sup>3</sup>. Starch

<sup>4</sup>. Clay

<sup>5</sup>. Montmorillonite

<sup>6</sup>. Nanocomposite

<sup>7</sup>. Melt intercalation method

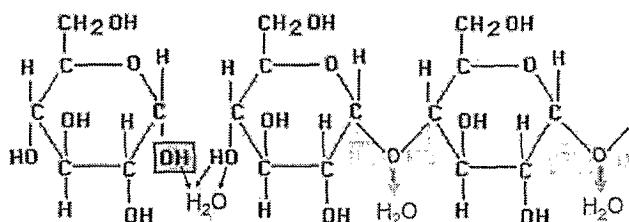
<sup>8</sup>. Solution method

بیشتر در برابر نفوذ گازها، و جذب آب کمتری دارد و خواص مکانیکی آن نیز بالاتر از نشاسته می‌باشد. در فرآیند تولید، درصد خاکرس به کار رفته در ماتریس پلیمر نشاسته بسیار با اهمیت است و تا درصد خاصی از خاکرس استحکام و مقاومت کششی کامپوزیت افزایش و سپس کاهش می‌یابد. به عبارتی یک نقطه بهینه برای میزان درصد نانو ذرات خاکرس در نانو کامپوزیت و همچنین شرایط عملیاتی وجود دارد.

## ۲-۱ نشاسته

### ۱-۲-۱ ساختار شیمیایی نشاسته

نشاسته مخلوطی از هموپلیمرهای تشکیل شده از مونومرهای D- $\alpha$ -گلوکوپیرانوزیل<sup>۱</sup> می‌باشد. در شکل (۱-۱) نحوه اتصال مونومرها نشان داده شده است. مولکولهای این پلیمر با پیوند هیدروژنی به طور شعاعی در گرانول نشاسته قرار گرفته‌اند. نشاسته پلیمری است که از یک پلیمر ایزوتابتیک خطی و از واحدهای تکراری D- $\alpha$ -گلوکوپیرانوزیل با پیوندهای (۴ → ۱) به نام آمیلوز<sup>۲</sup> (منظور از اعداد ۱ و ۴ شماره کریں است) و گروهی از پلیمرهای شاخه‌دار غیرخطی با واحدهای تکراری D- $\alpha$ -گلوکوپیرانوزیل و با پیوندهای (۴ → ۱) و (۶ → ۱) که آمیلوپکتین<sup>۳</sup> نامیده می‌شوند، تشکیل شده است. عموماً هر آمیلوپکتین حداقل از ۶ شاخه تشکیل شده است که در هر شاخه آن بین ۱۸ الی ۲۸ واحد تکراری D- $\alpha$ -گلوکوپیرانوزیل وجود دارد (Barsby et al., 2001 & Beery & Michael, 2001 & Frazier et al., 1997 & Whisther et al., 1984)



شکل (۱-۱): نحوه اتصال مونومرهای D- $\alpha$ -گلوکوپیرانوزیل

<sup>۱</sup>.  $\alpha$ -D-Glucopyranosyl

<sup>۲</sup>. Amylose

<sup>۳</sup>. Amylopectin