

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه تهران

دانشکده شیمی

گروه شیمی آلی و بیوشیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

عنوان

تهیه نانوکامپوزیت های نشاسته گرافت شده با D,L لاکتیک اسید در حضور کلی و بررسی برخی

خواص آنها

اساتید راهنما:

دکتر حسن نمازی

دکتر علی اکبر انتظامی

اساتید مشاور:

دکتر رضا تیموری مفرد

دکتر رضا نجار

پژوهشگر:

سیمین بلالی

بهمن ماه ۸۹

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از

خودگذشتگی

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان

که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان است

به پاس قلب های بزرگشان که فریاد رس است و

سرگردانی و ترس در پناهِشان به شجاعت می گراید

و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش

نمی کند

این مجموعه را به پدر و مادر عزیزم و خواهر و

برادر مهربانم تقدیم می کنم.

تقدیر و تشکر از:

اساتید راهنمای محترم جناب آقای دکتر حسن نمازی، و دکتر علی اکبر انتظامی که از راهنمایی های علمی و اخلاقیشان در طول دوران تحصیل بهره برده ام.

اساتید مشاور ارجمندم آقایان دکتر رضا تیموری مفرد و دکتر رضا نجار که از همکاریهای ایشان در این پایان نامه بهره مند شدم.

استاد محترم جناب آقای دکتر ناصر ارسلانی که امر داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند.

اساتید محترم گروه شیمی آلی و سایر اساتید گروه شیمی که از محضر علمی ایشان استفاده نمودم.

ریاست محترم دانشکده جناب آقای دکتر حسینی، معاونت محترم پژوهشی جناب آقای دکتر نجار و معاونت محترم آموزشی جناب آقای دکتر خاندان.

کارکنان و کارمندان بخشهای مختلف دانشکده شیمی مخصوصا سرکار خانم کبیری و آقای صفی که زحمت طیفهای NMR و FT-IR را بر عهده داشتند.

هم آزمایشگاهی ها و دوستان عزیزم خانم ها دکتر دیده بان، کبیری، ناموری، معتمدی، عبدالله زاده و شیرودی و آقایان دکتر دادخواه، دکتر جعفری راد، احمدی، پورفرض اله، باقری و حیدری.

نام خانوادگی دانشجو: بلالی دستجرد		نام دانشجو: سیمین	
عنوان پایان نامه: تهیه نانوکامپوزیت های نشاسته گرافت شده با D,L لاکتیک اسید با کلی و بررسی برخی خواص آنها			
استاد راهنما: دکتر حسن نمازی - دکتر علی اکبر انتظامی			
مقطع تحصیلی: کارشناسی	رشته: شیمی	گرایش: آلی	دانشگاه: تبریز
دانشگاه: دانشکده شیمی		تاریخ فارغ التحصیلی:	تعداد صفحه: ۱۱۲
کلید واژه: نشاسته ، لاکتیک اسید، نانوکامپوزیت، نانوحامل های دارویی			
<p>چکیده: پلیمرهای تجزیه پذیر مانند پلی کاپرولاکتون و پلی لاکتیک اسید را می توان جایگزین پلیمرهای تجزیه ناپذیر نمود. اما این پلیمرها قیمت بالا و محدودیتهایی دارند و نمی توان آنها را جایگزین پلیمرهای تجزیه پذیر متداول کرد. بیو پلیمرهای طبیعی مزایایی نسبت به پلیمرهای سنتزی تجزیه پذیر دارند، به عنوان مثال تجزیه پذیر می باشند و از مواد خام تجدیدشدنی بدست می آیند. نشاسته هم یکی از پلیمرهای زیست تجزیه پذیر طبیعی است. اما مواد بر پایه نشاسته معایبی مانند خواص مکانیکی ضعیف و حساسیت بالا به رطوبت دارند. جفت شدن کلی با نشاسته منجر به تولید نانوکامپوزیت ها می شود که این نانوکامپوزیت ها به طور چشمگیری در مقایسه با پلیمرهای تقویت نشده یا کامپوزیت های متداول خواص بهبود یافته تری دارند. این بهبود ها شامل مدول های بالا، پایداری گرمایی بالا، و همچنین کاهش جذب یا عبور گاز و آب می باشند که همین خواص خوب نانوکامپوزیت ها باعث شده که توجه زیادی را به خود جلب نمایند و کاربردهای متعددی در رشته های بیوشیمی-بیومدیکال و دارو سازی داشته باشند. استفاده از این نانوکامپوزیت ها برای رهش دارو، استراتژی جدیدی است که در آن خواص پلیمر و کلی بهبود یافته است. در این کار پژوهشی نشاسته با D,L - لاکتیک اسید اصلاح می شود تا به صورت آبریز درآمده، سپس نانو کامپوزیت های آن با درصد های مختلف کلی در دو حلال متفاوت تهیه می شود. در نهایت، خواص آنها بررسی خواهد شد. ساختار مواد نهایی با روش هایی مانند IR ,¹HNMR , SEM , TGA , DSC , TEM , XRD بررسی شده است. بررسی با پراش اشعه ایکس نشان می دهد که در نانوکامپوزیت ها اینتر کالیشن صورت گرفته است و بررسی با آنالیز ترموگراویمتری نشان می دهد که خواص گرمایی آنها بهبود پیدا کرده است. نانوپارسیکلهایی از ماتریکس پلیمری خالص و نانوکامپوزیتهای آن تهیه شد داروی فلوکستین در آن لود شد و رهش آنها بررسی شد که نانو کریرهای تهیه شده از نانوکامپوزیتها رهش کنترل شده تری را نشان می دهد.</p>			

فهرست مطالب

فصل اول: بررسی منابع

۱	۱-۱- پلیمرهای تجزیه پذیر
۱	۱-۱-۱- نشاسته
۴	۲-۱-۱- ویژگیهای نشاسته
۵	۳-۱-۱- روشهای اصلاح نشاسته
۵	۴-۱-۱- کامپوزیتهای بر پایه نشاسته
۷	۲-۲- تکنولوژی نانو کامپوزیت‌های پلیمر / لایه های سیلیکات
۱۰	۱-۲-۱- ساختار کلی ها
۱۳	۲-۲-۱- تبادل کاتیون
۱۳	۳-۲-۱- اصلاح کننده های کلی ها
۱۵	۳-۱- روش تهیه نانو کامپوزیتها
۲۴	۴-۱- مایعات یونی
۲۸	۱-۴-۱- تاثیر مایع یونی ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم بر روی ساختار و خواص نشاسته
۳۲	۲-۴-۱- اصلاح کلی‌ها با استفاده از مایعات یونی برای تهیه نانو کامپوزیتها
۳۶	۵-۱- کاربرد کلی در سیستمهای حمل دارو
۳۹	۶-۱- کاربرد نشاسته در حمل دارو
۴۰	۱-۵-۱- نانو پارتیکل ها
۴۴	هدف از کار پژوهشی

فصل دوم: مواد و روش‌ها

۴۶	۱-۲- اطلاعات عمومی در مورد استفاده از مواد و دستگاهها
۴۶	۱-۱-۲- حلالها
۴۶	۲-۱-۲- مواد شیمیایی
۴۶	۳-۱-۲- دستگاهها
۴۷	۲-۲- خارج کردن آب داخل لاکتیک اسید
۴۷	۱-۲-۲- تعیین کردن نقطه جوش به روش میکرو
۴۷	۳-۲- اصلاح نشاسته با لاکتیک اسید
۴۷	۱-۳-۲- اصلاح نشاسته در حلال آلی با زمان واکنش ۱۲ ساعت

۴۸	۲-۳-۲- اصلاح نشاسته در حلال آلی با زمان واکنش ۲۴ ساعت
۴۸	۲-۳-۳- اصلاح نشاسته در حلال آلی با زمان واکنش ۴۸ ساعت
۴۸	۲-۳-۴- اصلاح نشاسته در حلال آلی با زمان واکنش ۷۰ ساعت
۴۹	۲-۳-۵- در حلال آلی با مونومرهای دو برابر در زمان‌های ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۷۰ ساعت
۴۹	۲-۳-۶- در حلال آلی با مونومرهای ۳ برابر در زمان‌های واکنش ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۷۰ ساعت
	ساعت
۴۹	۲-۴-۲- تهیه مایع یونی ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدآزولیوم کلراید
۵۰	۲-۵- واکنش گرافت لاکتیک اسید بر روی نشاسته در حلال مایع یونی
۵۰	۲-۶- واکنش حلقه گشایی بر روی نشاسته در حلال مایع یونی
۵۰	۲-۷- محاسبه درجه جانشینی واکنشها
۵۱	۲-۸- محاسبه بهره واکنش
۵۲	۲-۹- تهیه نانوکامپوزیت نشاسته / لاکتیک اسید با کلی به روش محلول
۵۲	۲-۹-۱- تهیه نانوکامپوزیت نشاسته / لاکتیک اسید با کلی با بارگیری ۳ درصد
۵۲	۲-۹-۲- تهیه نانوکامپوزیت نشاسته / لاکتیک اسید با کلی با بارگیری ۵ درصد
۵۲	۲-۹-۳- تهیه نانوکامپوزیت نشاسته / لاکتیک اسید با کلی با بارگیری ۷ درصد
۵۲	۲-۹-۴- تهیه نانوکامپوزیت نشاسته / لاکتیک اسید با کلی با بارگیری ۳، ۵ و ۷ % در حلال مایع یونی
	حلال مایع یونی
۵۳	۲-۱۰-۱- تخیه نانوپارتیکل های دارویی با استفاده از روش دیالیزی
۵۳	۲-۱۰-۱-۱- تهیه نانوپارتیکل با استفاده از نشاسته گرافت
۵۳	۲-۱۰-۲- تهیه نانوپارتیکل با نانوکامپوزیت حاوی ۳ درصد کلی
۵۳	۲-۱۰-۳- تهیه نانوپارتیکلها با استفاده از نانوکامپوزیت‌های حاوی ۵ و ۷ درصد
۵۴	۲-۱۱-۱- تهیه نانوپارتیکل های دارویی با استفاده از روش شبه امولسیون
۵۴	۲-۱۱-۱-۱- تهیه نانوپارتیکلها دارویی با نشاسته گرافت شده
۵۴	۲-۱۱-۲- تهیه نانوپارتیکل از نانوکامپوزیت حاوی ۳، ۵، ۷ درصد با روش شبه امولسیونی
	امولسیونی
	فصل سوم: بحث و نتایج
۵۶	۳-۱- نشاسته گرافت شده با لاکتیک اسید
۵۷	۳-۲- شناسایی نشاسته گرافت شده
۶۰	۳-۳- محاسبه میزان جانشینی
۶۰	۳-۳-۱- تاثیر زمان واکنش بر روی میزان جانشینی

۶۱	۳-۳-۲- تاثیر غلظت مونومرها بر روی میزان درجه جانشینی
۶۴	۳-۴- تست Wettability
۶۵	۳-۵- بررسی رفتار حرارتی نشاسته اصلاح شده
۶۷	۳-۶- بررسی ویسکوزیته
۶۷	۳-۷- بررسی انجام واکنش تراکمی در مایع یونی
۷۱	۳-۸- بررسی انجام واکنش حلقه گشایی با مایع یونی
۷۳	۳-۹- بررسی اینترکالیشن کامپوزیت های تهیه شده با درصد های مختلف در حلال تولوئن
۷۹	۳-۱۰- بررسی خواص حرارتی نشاسته گرافت شده با لاکتیک اسید و نانوکامپوزیت های آن
۸۵	۳-۱۱- بررسی نانو کامپوزیتهای تهیه شده در مایع یونی
۸۵	۳-۱۱-۱- اصلاح مونتموریلونیت سدیم با مایع یونی ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدآزولیوم
۸۸	۳-۱۱-۲- تهیه نانو کامپوزیت ها در حلال مایع یونی
۹۱	۳-۱۱-۳- مقایسه نتایج مربوط به حلال آلی (تولوئن) و حلال سبز (۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدآزولیوم)
۹۱	۳-۱۲- نانو حامل ها
۹۱	۳-۱۲-۱- بررسی پارتیکل سایز نانوذرات تهیه شده از نشاسته اصلاح شده
۹۵	۳-۱۲-۲- تعیین میزان لود دارو
۹۶	۳-۱۲-۳- بررسی مورفولوژی نانو حامل ها
۹۸	۳-۱۳- بررسی رهش دارو
۱۰۱	۳-۱۴- بررسی مورفولوژی نانو کامپوزیت ها
۱۰۶	۳-۱۵- نتیجه گیری
۱۰۷	۳-۱۶- پیشنهادات

فهرست جداول

- ۱۴ جدول ۱-۱: کلی های اصلاح شده
- ۲۶ جدول ۲-۱: حلالیت گلوکز در مایعات یونی مختلف
- ۲۷ جدول ۳-۱: حلالیت پلی ساکاریدها در ۱-بوتیل ۳-متیل ایمیدآزولیوم دی سینامید
- ۶۴ جدول ۱-۳: جدول بررسی زمان و غلظت مونومرها بر روی میزان درجه جانشینی
- ۶۵ جدول ۲-۳: جدول نتایج DSC
- ۶۷ جدول ۳-۳: مقایسه ویسکوزیته نشاسته خالص و اصلاح شده
- ۷۹ جدول ۳-۴: ارزیابی زوایای تابش اشعه ایکس در نانوکامپوزیتها
- ۷۹ جدول ۳-۴: مقادیر دمای تجزیه شدن و درصد کاهش وزن مربوط به نشاسته و نانوکامپوزیتها

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۲: ساختار شیمیایی آمیلوز ۲
- شکل ۱-۳: ساختار شیمیایی آمیلوپکتین ۳
- شکل ۱-۴: شمایی از ساختار نیمه بلوری نشاسته ۳
- شکل ۱-۵: ساختار نانو کامپوزیتهای پلیمر - لایه سیلیکات ۹
- شکل ۱-۶: لایه های اکنا هدرال و تتر ا هدرال در ساختار کلی ها ۱۲
- شکل ۱-۷: ساختار کلی ۱۲
- شکل ۱-۸: سه روش تهیه نانو کامپوزیتهای ۱۵
- شکل ۱-۹: مورفولوژی نشاسته خالص ۱۹
- شکل ۱-۱۰: تصاویر نشاسته ژلاتینی شده در گلیسرول ۲۰
- شکل ۱-۱۱: الگوی پراش اشعه ایکس برای نشاسته خالص و نرم شده ۲۱
- شکل ۱-۱۲: شماتیک اینترکالیت شدن نشاسته ۲۲
- شکل ۱-۱۳: تاثیر حجم کلی بر روی میزان جذب آب هیدروژلهای نانوکامپوزیتی ۲۳
- شکل ۱-۱۴: مقایسه حلالیت نشاسته در مایع یونی و آب ۲۹
- شکل ۱-۱۵: تصاویر SEM مربوط به ذرت B، سیب زمینی C، برنج F، گندم K (دیسپرس شده در آب) ۲۹
- شکل ۱-۱۶: تصاویر SEM مربوط به نشاسته ذرت P، سیب زمینی Q، برنج G، گندم L (دیسپرس شده در مایع یونی) ۳۰
- شکل ۱-۱۷: شماتیک ریلیز دارو در بدن توسط کلی ۳۷
- شکل ۱-۲: ساختار نشاسته ۵۱
- شکل ۱-۳: شماتیک واکنش نشاسته با لاکتیک اسید ۵۶
- شکل ۲-۳: تاثیر زمان واکنش بر روی درجه جانشینی با مونومرهای برابر ۶۱
- شکل ۳-۴: تاثیر سه برابر کردن غلظت مونومرها بر روی میزان درجه جانشینی ۶۲
- شکل ۳-۵: نمودار میزان جانشینی در زمان واکنش ۷۰ ساعت با غلظت مونومرهای مختلف ۶۳
- شکل ۳-۶: تست (wettability : A) نشاسته اصلاح نشده (B) نشاسته اصلاح شده با لاکتیک اسید ۶۵
- شکل ۳-۷: عکسهای میکروسکوپ نوری پلاریزاسیون از حل شدن نشاسته در زمانهای مختلف ۶۹

- شکل ۳-۸- حلالیت نشاسته در مایع یونی ۶۹
- شکل ۳-۹- پیوندهای هیدروژنی درون و بین مولکولی در زنجیر نشاسته ۷۱
- شکل ۳-۱۰: شماتیک واکنش نشاسته با گلیکولاید ۷۲
- شکل ۳-۱۱: مورفولوژی نانو پارسیکل های تهیه شده از نانوکامپوزیت نشاسته ۹۶
- شکل ۳-۱۲- تصویر TEM از نانو ذرات نشاسته اصلاح شده با لاکتیک اسید ۹۷
- شکل ۳-۱۳- تصویر TEM از نانو ذرات نشاسته اصلاح شده با لاکتیک اسید در حضور کلی (۵) ۹۷
(درصد)
- شکل ۳-۱۴: تصاویر SEM مربوط به گرانول های نشاسته ۱۰۲
- شکل ۳-۱۵- تصویر SEM مربوط به نشاسته اصلاح شده با لاکتیک اسید ۱۰۳
- شکل ۳-۱۶- تصویر SEM مربوط به نشاسته اصلاح شده با لاکتیک اسید ۱۰۳
- شکل ۳-۱۷- تصویر SEM مربوط به نشاسته اصلاح شده با لاکتیک اسید/ کلی ۱۰۴
- شکل ۳-۱۸: تصویر SEM از نمایی دورتر ۱۰۴

فهرست طیف ها

۵۸	طیف ۱-۳- FT-IR نشاسته خالص
۵۸	طیف ۲-۳- FT-IR نشاسته گرفت شده با لاکتیک اسید
۵۹	طیف ۳-۳- $^1\text{H-NMR}$ نشاسته خالص
۶۰	طیف ۴-۳- $^1\text{H-NMR}$ مربوط با بخش گرفت شده بر روی نشاسته در حلال DMSO
۶۶	طیف ۵-۳- نمودار DSC مربوط به نشاسته
۶۶	طیف ۶-۳- نمودار DSC مربوط به نشاسته اصلاح شده با لاکتیک اسید
۶۸	طیف ۷-۳- $^1\text{H-NMR}$ ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدآزولیوم کلراید
۷۰	طیف ۸-۳- طیف مادون قرمز نشاسته گرفت شده با لاکتیک اسید در حلال مایع یونی
۷۰	طیف ۹-۳- $^1\text{H-NMR}$ نشاسته گرفت شده با لاکتیک اسید در مایع یونی
۷۲	طیف ۱۰-۳- FT-IR گلیکولاید گرفت شده بر روی نشاسته
۷۵	طیف ۱۱-۳- XRD مربوط به مونتموریلونیت
۷۶	طیف ۱۲-۳- XRD مربوط به نشاسته
۷۶	طیف ۱۳-۳- XRD نانو کامپوزیت ۳ درصد
۷۷	طیف ۱۴-۳- XRD نانو کامپوزیت ۵ درصد
۷۸	طیف ۱۵-۳- XRD نانو کامپوزیت ۷ درصد
۷۸	طیف ۱۶-۳- الگوی پراش اشعه ایکس انواع نشاسته
۸۰	شکل ۳-۱۷- نمودار DTG نشاسته گرفت شده با لاکتیک اسید
۸۱	طیف ۱۸-۳- نمودار DTG نانو کامپوزیت ۳ درصد
۸۱	طیف ۱۹-۳- نمودار DTG نانو کامپوزیت ۵ درصد
۸۲	طیف ۲۰-۳- نمودار DTG نانو کامپوزیت ۷ درصد
۸۳	طیف ۲۱-۳- نمودار دمانگاشت TGA مربوط به نشاسته استیل شده با لاکتیک اسید
۸۳	طیف ۲۲-۳- نمودار دمانگاشت TGA مربوط به نانو کامپوزیت ۳ درصد
۸۴	طیف ۲۳-۳- نمودار دمانگاشت TGA مربوط به نانو کامپوزیت ۵ درصد
۸۴	طیف ۲۴-۳- نمودار دمانگاشت TGA مربوط به نانو کامپوزیت ۷ درصد
۸۶	طیف ۲۵-۳- XRD مربوط به مونتموریلونیت اصلاح شده با مایع یونی
۸۶	طیف ۲۶-۳- نمودار FT-IR مونتموریلونیت سدیم
۸۷	طیف ۲۷-۳- FT-IR مربوط به ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدآزولیوم

- ۸۸ طیف ۲۸-۳- طیف FT-IR مربوط به مونتموریلونیت اصلاح شده با مایع یونی
- ۸۹ طیف ۲۹-۳- طیف XRD مربوط به نانو کامپوزیت ۳ درصد در حلال مایع یونی
- ۹۰ طیف ۳۰-۳- طیف XRD مربوط به نانو کامپوزیت ۵ درصد در حلال مایع یونی
- ۹۰ طیف ۳۱-۳- طیف XRD مربوط به نانو کامپوزیت ۷ درصد مایع یونی
- ۹۲ نمودار ۳۲-۳- پارتیکل سایز مربوط به نانوحامل های نشاسته اصلاح شده با لاکتیک اسید با روش امولسیون
- ۹۲ نمودار ۳۳-۳- پارتیکل سایز مربوط به نانوحامل های تهیه شده از نشاسته اصلاح شده با لاکتیک اسید با روش دیالیزی
- ۹۳ نمودار ۳۴-۳- نمودار پارتیکل سایز مربوط به نانو کامپوزیت ۳ درصد تهیه شده با روش شبه امولسیونی
- ۹۳ نمودار ۳۵-۳- نمودار پارتیکل سایز مربوط به نانو کامپوزیت ۵ درصد تهیه شده با روش شبه امولسیونی
- ۹۴ نمودار ۳۶-۳- نمودار پارتیکل سایز مربوط به نانو کامپوزیت ۷ درصد تهیه شده با روش شبه امولسیونی
- ۹۴ نمودار ۳۷-۳- نمودار پارتیکل سایز مربوط به نانوپارتیکل های تهیه شده از نانو کامپوزیت ۵ درصد با روش دیالیزی
- ۹۹ نمودار ۳۸-۳- منحنی تعیین طول موج ماکسیمم داروی فلوکستین در $\text{pH} = 7.4$
- ۹۹ نمودار ۳۹-۳- منحنی کالیبراسیون در $\text{PH} = 7.4$
- ۱۰۰ نمودار ۴۰-۳- نمودار رهش دارو از نانو حامل های تهیه شده از نشاسته اصلاح شده با لاکتیک اسید
- ۱۰۱ نمودار ۴۱-۳- نمودار رهش دارو از نانوحامل های تهیه شده از نانو کامپوزیت

فهرست اختصارات

- [BMIM]Cl 1-Butyl-3-methylimidazolium chlorid
 ۱-بوتیل ۳-متیل ایمیدآزولیوم کلراید
- [BMIM][Tf₂N] 1-Butyl-3-methylimidazolium bis triflat amid
 ۱-بوتیل ۳-متیل ایمیدآزولیوم بیس تریفلات آمید
- [BMIM]BF₆ 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorobor
 ۱-بوتیل ۳-متیل ایمیدآزولیوم هگزا فلوئورو بور
- [BMIM] PF₆ 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluoro phosphat
 ۱-بوتیل ۳-متیل ایمیدآزولیوم هگزا فلوئورو فسفات
- [MOEMIm][Tf₂N] 1-methoxyethyl-3-methylimidazolium bis triflat amid
 متوکسی اتیل ایمیدآزولیوم بیس تریفلات آمید
- [MOEMIm][BF₄] 1-methoxyethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat
 ۱-متوکسی اتیل ۳-متیل ایمیدآزولیوم تترا فلوئورو بورات
- [MOEMIm][PF₆] 1-methoxyethyl-3-methylimidazolium hexafluoro phosphat
 ۱-متوکسی اتیل ۳-متیل ایمیدآزولیوم هگزا فلوئورو فسفات
- [MOEMIm][dca] 1-methoxyethyl-3-methylimidazolium dicyanamide
 ۱-متوکسی اتیل ۳-متیل ایمیدآزولیوم دی سینامید
- [BMIm][dca] 1-Butyl-3-methylimidazolium dicyanamide
 ۱-بوتیل ۳-متیل ایمیدآزولیوم دی سینامید

SEM Scanning Electron Microscopy

میکروسکوب الکترونی روبشی

TEM. Transition Electron Microscopy

میکروسب الکترونی عبوری

XRD. X-ray diffraction

پراش اشعه ایکس

DSC. Differential scanning calorimetry

گرماسنجی کاهشی

فصل اول

بررسی منابع

۱-۱- پلیمرهای تجزیه پذیر

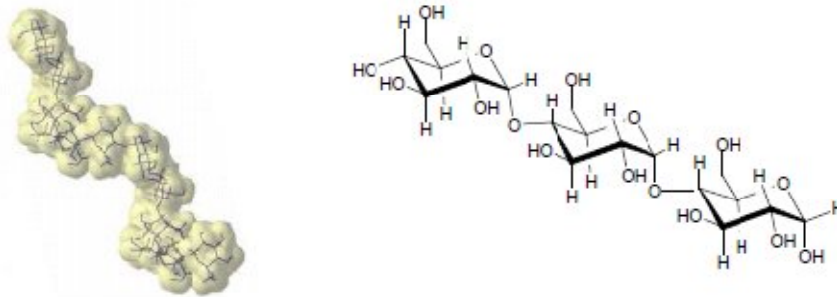
بسیاری از پلیمرهای تجزیه پذیر خواص عالی را در مقایسه با پلاستیکهای بر پایه نفت دارند و به راحتی تجزیه پذیرند و امروزه تقریباً با پلاستیکهای روز دنیا رقابت می کنند. چون پتانسل تجزیه پذیر بودن را دارند ولی خواصی مانند بی دوام بودن، هدایت گازی بالا و ویسکوزیته ذوب پایین را دارند که همین معایب کاربرد آنها را به مقدار وسیعی محدود می کند. بنابراین اصلاح پلیمرهای تجزیه پذیر با استفاده از روش های مختلف و از جمله بکارگیری نانو تقویت کننده ها یک راه موثر برای بهبود خواص آنها است [۱].

یکی از مهمترین کاربردهای پلیمرهای تجزیه پذیر استفاده از آنها در بسته بندی است ولی به دلیل نفوذ پذیری آنها نسبت به آب، الکل و دی اکسید کربن فاکتوری است که کاربردهای آنها را محدود کرده است. از طرف دیگر برای کاربردهای کشاورزی و ساختمانی تجزیه پذیری آنها یک فاکتور دیکته شده است. کاربرد این بیوپلیمرها از نظر تجاری می تواند با استفاده از آنها در ماتریکس کامپوزیت که با فیبرها یا صفحات و یا ذرات تقویت شده باشد افزایش یابد. انتقال فشار از ماتریکس به پرکننده بر روی خواص مکانیکی کامپوزیت تاثیر دارد که این نیز به درجه برهمکنش بین دو فاز بستگی دارد. در سالهای اخیر کشف شده که کامپوزیت هایی که با لایه های سیلیکات تقویت می شوند بهبودهای قابل توجهی را در خواص فیزیکی، شیمیایی، گرمایی و مکانیکی در مقایسه با ماتریکس پلیمری خالص حتی در غلظت های پایین دارند که این به دلیل برهمکنش های در سطح نانو با ماتریکس پلیمری است. نانو کامپوزیت های لایه های سیلیکات به دلیل قیمت پایین، دسترسی آسان و نسبت منظر بالا توجه زیادی را به خود جلب کرده اند و خواص بهتری را در مقایسه با پلیمر خالص دارند [۲].

۱-۱-۱- نشاسته

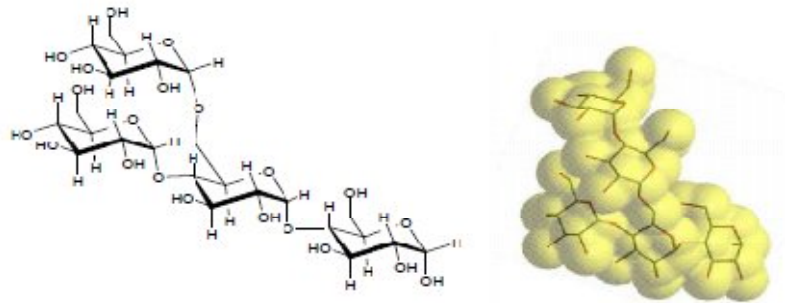
نشاسته یکی از مهمترین پلیمرهای طبیعی است بعد از سلولز فراوانترین پلیمر طبیعی است. نشاسته به عنوان منبع غذایی برای موجودات زنده و هم از نظر بیولوژیکی و هم از نظر فناوری اهمیت دارد و با قیمت پایین در دسترس است و همچنین تخریب پذیر هست که به دلیل محدود بودن و تجدید ناپذیر بودن منابع نفتی از نظر صنعتی اهمیت ویژه ای پیدا کرده است. منبع اصلی نشاسته گیاهانی چون ذرت، گندم و سیب زمینی، برنج و سایر غلات اند که نشاسته موجود در آنها حاوی آمیلوز، آمیلو پکتین، لیپید و پروتئین است. نشاسته یکی از پیچیده ترین ساختارهای شیمیایی را در بین مولکولهای موجود در طبیعت را دارد و از نظر ساختار شبیه گلیکوژن (نشاسته حیوانی) است. پلیمر نشاسته دارای ساختار پلی

ساکاریدی اصلی بر پایه گلوکز در گیاهان است. گلوکز واحد سازنده نشاسته است. پلیمر نشاسته از اتصال واحدهای گلوکزی به صورت سر به دم ساخته می شود. اختلاف در چگونگی اتصال واحدهای گلوکزی در رفتار و خصوصیات پلیمرها تاثیر بسزایی دارد در نشاسته پیوندهای α گلیکوزیدی منجر به انعطاف پذیری بیشتر پلیمر می شود و به ساختاری مارپیچی در محلول با کمک پیوندهای هیدروژنی ثابت منجر می شود. نشاسته در طبیعت به شکل دانه با اندازه های در حدود $175-0.5 \mu\text{m}$ یافت می شود. دانه ها از نظر اندازه و شکل بسته به منبع مورد استخراج متفاوت اند. آمیلوز جزء خطی نشاسته که از اتصال پیوندهای $(\alpha-1 \rightarrow 4)$ تشکیل شده است. و جرم مولکولی آمیلوز در گستره $10^5 - 10^6$ DP و آن (تعداد واحدهای گلوکزی در مولکول) بین $4920 - 9300$ متغیر است.



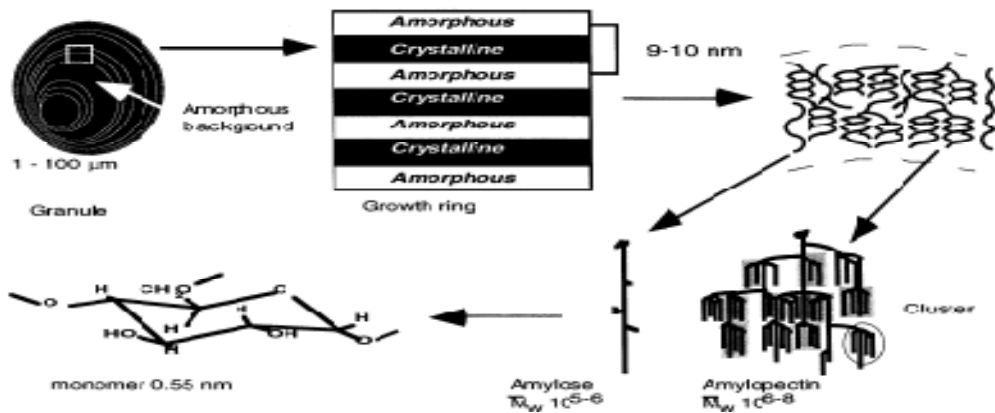
شکل ۱-۲: بخشی از ساختار شیمیایی آمیلوز

آمیلوپکتین یکی از بزرگترین مولکولهاست که در طبیعت وجود دارد و وزن مولکولی متوسط آن از چند هزار تا 10^9 D گزارش شده است. آمیلوپکتین مولکولی بسیار پر شاخه و ترکیب اصلی اغلب نشاسته ها به حساب می آید. و این پلیمر نیز مانند آمیلوز از واحدهای گلوکزی تشکیل شده که با پیوندهای $(\alpha-1 \rightarrow 4)$ به همدیگر متصل شده اند واحدهای گلوکزی با پیوندهای $(\alpha-1 \rightarrow 6)$ شاخه های جانبی را می سازند که در حدود $4-5\%$ کل واحدهای گلوکزی را به خود اختصاص می دهند [۳].



شکل ۱-۳: بخشی از ساختار شیمیایی آمیلوپکتین

محل اتصال زنجیرهای جانبی به زنجیر اصلی تصادفی نیست و از نظم خاصی پیروی می‌کند و این امر باعث ایجاد ساختاری نیمه‌بلوری در دانه‌ها می‌شود. همچنین صورتبندی زنجیرهای جانبی به صورت زنجیرهای مارپیچ دوتایی و تجمع آنها در کنار همدیگر به منظور ایجاد خوشه‌های فشرده به ایجاد ساختاری مرکب از لایه‌های بلوری و بی‌شکل منجر می‌گردد که به صورت یک در میان تکرار می‌شوند. پیوندهای (α-۱→۶) که عامل اتصال زنجیرهای جانبی بلوری به زنجیر اصلی است خود در فاز بی-شکل واقع شده است. نشاسته یک ماده نیمه‌بلوری است که از لایه‌های بی‌شکل و بلوری تشکیل شده است.



شکل ۱-۴: شمایی از ساختار نیمه‌بلوری نشاسته

در قسمت بلوری زنجیرهای جانبی در اثر تجمع به صورت مارپیچهای دو تایی در کنار یکدیگر خوشه‌ها را به وجود می‌آورند. و این در حالی است که محل اتصال شاخه‌ها با زنجیر اصلی قسمت بی‌شکل فاز بلوری را تشکیل می‌دهند.

۱-۱-۲- ویژگیهای نشاسته

دانه‌های نشاسته به دلیل داشتن پیوندهای هیدروژنی قوی در آب سرد غیر قابل حل اند و در محیط آبی به دلیل جذب و نفوذ آب در فاز بی‌شکل دانه‌ها تحت تاثیر تورم دانه برگشت پذیر قرار می‌گیرند. و این فرایند را پدیده تورم می‌نامند. وقتی دانه‌های نشاسته در آب سرد در معرض حرارت قرار می‌گیرند به تدریج تورم برگشت‌ناپذیر را آغاز می‌کنند و به این ترتیب قسمت‌های بلوری نشاسته ذوب می‌شوند. این عمل پدیده ژلاتینی نامیده می‌شود. تجمع دوباره مولکولهای نشاسته از طریق ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای آمیلوز و آمیلوپکتین ژلاتینی شده و دوباره بلوری شدن محصولات بی‌شکل حاصل، رسوب‌سازی اطلاق می‌شود. که این پدیده باعث خراب شدن و بیات شدن محصولات غذایی بر پایه نشاسته و شکنندگی پلاستیکها و چسبهای بر پایه نشاسته می‌شود. در این حالت سامانه به طور معمول از حالت حل شده و یکنواخت بی‌شکل به حالت نظم یافته‌تر بلوری که از نظر ترمودینامیکی پایدارتر هست تبدیل می‌شود. و بنابراین مقداری آب از سامانه به بیرون تراوش می‌کند. برخلاف ساختار دانه نشاسته، در نشاسته رسوب‌سازی شده قسمت بلوری به طور عمده از جنس آمیلوز است این موضوع به دلیل وجود زنجیرهای جانبی بر روی آمیلوپکتینو در نتیجه ممانعت آنها از ایجاد قسمت‌های بلوری به شکل مارپیچهای دوگانه ناشی می‌شود [۳].

