



اصلاح آبگریزی نشاسته سیب زمینی و ذرت

فرزانه فتحی

کارشناس ارشد شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز-ایران

farzan-fathi2000@yahoo.com

چکیده:

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 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 ¹HNMR تشکیل نشاسته استری شده توسط اسیدهای چرب را با درجه جانشینی های مختلف اثبات کردند. همچنین شکل ظاهری نشاسته های اصلاح شده توسط بررسی های میکروسکوپ الکترونی (SEM) مطالعه گردید. مقایسه واکنش پذیری و درجه جانشینی دو نوع نشاسته سیب زمینی و ذرت نیز انجام پذیرفت.

کلید واژه: تیونیل کلراید، نشاسته سیب زمینی، آبدوستی

مقدمه

در واحدهای گلوکزی نشاسته طبیعت آن را به شدت آبدوست کرده است که این یک محدودیت برای توسعه مواد بر پایه نشاسته است. از این رو اصلاح آبگریزی در این پلیمر ضروری به نظر می رسد. بعد از اصلاح آبگریزی خاصیت دو محیط دوستی نشاسته افزایش می یابد و آنها را دارای کاربردهای ویژه ای می کند. [۳]

واکنش با انیدرید اسیدهای آلی، اسیدهای چرب و برخی از عوامل مانند پلی اورتان، هگزامتیلن دی ایزو سیانات، آسپل

نشاسته یکی از انواع پلی ساکاریدها می باشد که از واحدهای گلوکزی تشکیل شده است. ساختار نشاسته بصورت گرانولهایی در اندازه ۵ تا ۳۰ میکرومتر و متشکل از دو فرم آمیلوز و آمیلو پکتین می باشد. پلیمر طبیعی نشاسته با توجه به قیمت ارزان، فراوانی، تخریب پذیر بودن و تجدیدپذیری از نظر صنعتی دارای اهمیت ویژه ای می باشد [۲و۱]. با این حال گروه های هیدروکسیل موجود

واکنش استری کردن شامل ۲ مرحله زیر است:

حل کردن نشاسته در دی متیل استامید (DMAC/LiCl)

در حدود ۱ گرم از نشاسته سیب زمینی در ۳۰ میلی لیتر دی-متیل استامید در دمای 160°C به مدت ۱ ساعت در حالی که توسط همزن مغناطیسی بهم خورده می شود حرارت داده می شود. بعد از ۱ ساعت دما تا 100°C پایین آورده شده و حدود ۱ گرم از نمک لیتیم کلرید به آن افزوده می گردد. در طول سرد شدن در دمای اتاق نشاسته بطور کامل در حلال DMAC حل می گردد. حل شدن نشاسته ذرت و سیب زمینی در حلال DMAC متفاوت از هم می باشد و نشاسته ذرت به دلیل ژلاتینی شدن به مقدار LiCl بیشتر و زمان بیشتری نیاز دارد.

واکنش کلرو اسیدها با نشاسته حل شده

برای این مرحله از واکنش مقدار کلرو اسیدهای مصرفی به نسبت مولی برابر ۱ به ۱ نسبت به نشاسته برای درجه جانشینی یک بکار می رود. در یک بالن دودهانه مجهز به ستون بازروانی و آمپول برم مقدار مشخصی از نشاسته حل شده ریخته ایم. سپس مقدار ۰/۹ میلی لیتر پیریدین و ۲ میلی لیتر آسیل کلراید (پالمیتول کلرید) به مخلوط واکنش می افزاییم. این واکنش به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 80°C ادامه می یابد. بعد از این زمان مخلوط واکنش را برای رسوب دادن محصول به داخل ۱۰۰ میلی لیتر از محلول متانول و آب به نسبت ۷/۷ v/v می ریزیم.

محصول ما که نشاسته استری شده می باشد و رسوب کرده است را چندین بار توسط متانول شسته شده و در دمای 40°C خشک شده و سپس وزن می گردد.

همچنین برای حذف کلرو اسید مازاد در محصول واکنش میتوان از سوکسله متانول استفاده کرد. به این نحو که پس از

کلریدها و گروه های دیگر منجر به تولید نشاسته های آبتگریز (هیدروفوب) می گردد. اصلاح نشاسته توسط واکنش های استری کردن با استفاده از واکنشگرهایی نظیر انیدرید اسیدهای آلی، کلرو اسیدها و اسیدهای چرب امکان پذیر است. خصوصیت آبتگریزی بوجود آمده در نشاسته اصلاح شده بسته به درجه جانشینی در این پلیمر متفاوت است. [۴-۶]

طبیعت آبدوستی نشاسته یک محدودیت اصلی برای توسعه مواد بر پایه نشاسته بشمار می رود. در واقع محصولات به شدت به آب حساسند از این رو معرفی گروه های هیدروفوبی بطور فاحشی خاصیت هیدروفیلی نشاسته را کم می کند و منجر به تولید محصولات هیدروفوبی می گردد به طوری که درجه جانشینی بالا منجر به افزایش خاصیت هیدروفوبی می گردد. [۷]

مواد و روش ها

دی متیل استامید، اتانول، دی متیل سولفوکسید، اکتانویل کلراید، تترا هیدرو فوران، کلرید لیتیم، پیریدین، نشاسته ذرت، نشاسته سیب زمینی که همگی از شرکت مرک خریداری شدند. کلیه طیفهای FT-IR توسط دستگاه Bruker، طیفهای NMR توسط دستگاه MHZ ۴۰۰ Bruker، عکسهای پویش میکروسکوب الکترونی با دستگاه LEO 440i.

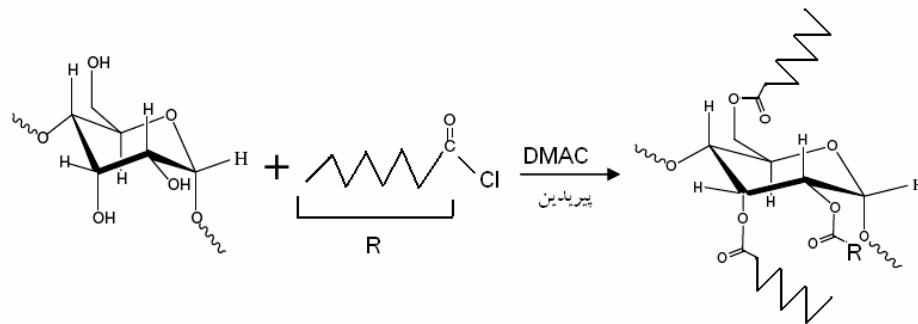
سنتز استرهای نشاسته

واکنش نشاسته ذرت و سیب زمینی با کلرو اسید در حلال دی متیل استامید و در حضور پیریدین قابل انجام است. برای اینکه نشاسته بتواند در واکنش استری کردن شرکت کند ابتدا باید بطور کامل حل شود.

درواکنش مذکور دی متیل استامید به عنوان حلال و نمک لیتیم کلراید برای افزایش نیروی یونی محیط برای حل کردن نشاسته می‌باشد. پیردین هم به عنوان حلال و هم نقش کاتالیست را بازی می‌کند (شکل ۱).

رسوب دادن محصول آنرا در داخل تیوپ سوکسله ریخته و به مدت ۱ شبانه روز با متانول داغ سوکسله می‌گردد.

نتایج



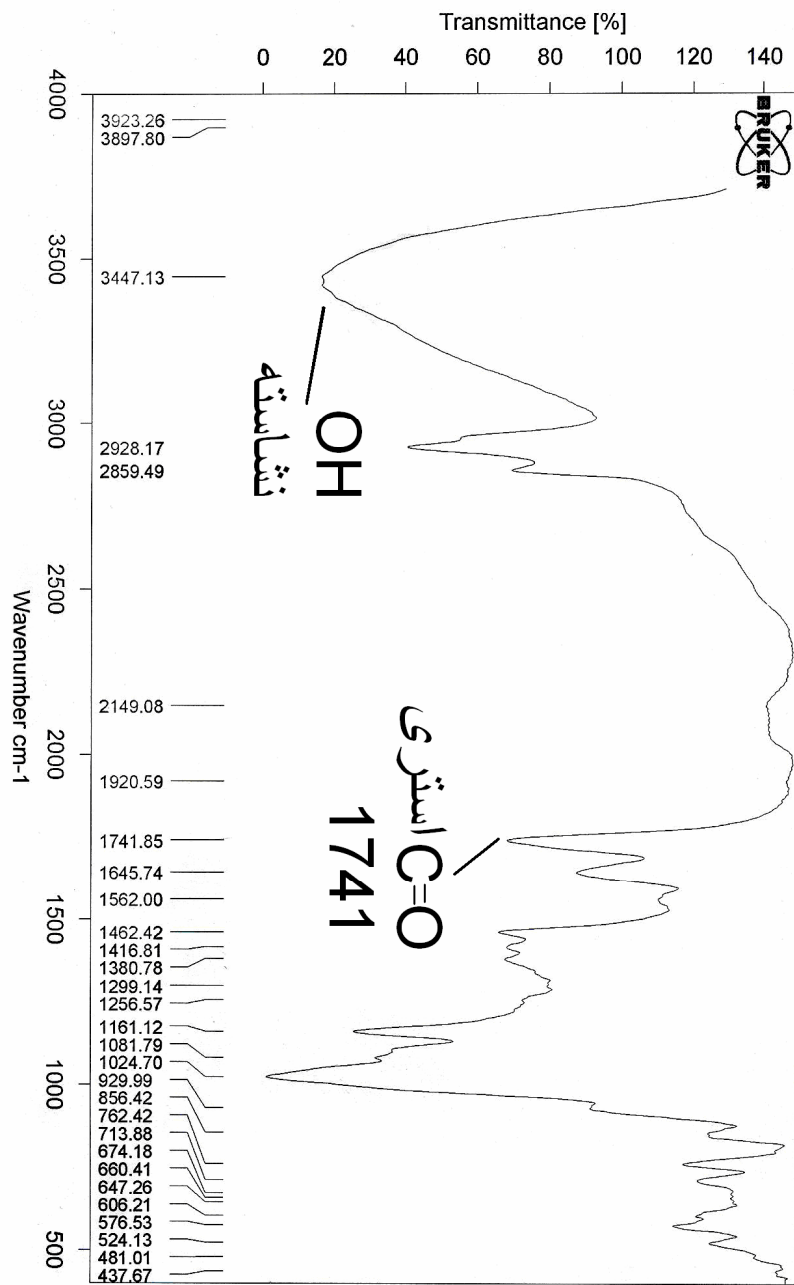
شکل ۱. واکنش استری شدن در حضور DMAC

می‌باشد. (شکل ۲) پیک مربوط به ارتعاش گروه کربونیل در ناحیه بالاتر از 1730 cm^{-1} ظاهر می‌گردد. پیک‌های موجود در ناحیه 2837 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H در گروه‌های آلیفاتیک زنجیر آسیلی می‌باشد. دو پیک با شدت قوی در ناحیه $2926 - 2860\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش پیوند C-H در گروه متیل و متیلن می‌باشد.

بررسی‌های طیف سنجی

FT-IR

طیف‌های FT-IR مربوط به نشاسته خالص و اصلاح شده با اکتانویل کلراید مورد بررسی قرار گرفت. در طیف‌های FT-IR مربوط به نشاسته‌های استری شده پیک کاملاً مشخصی در ناحیه $1745 - 1740\text{ cm}^{-1}$ وجود دارد که این پیک در طیف FT-IR نشاسته خالص موجود نمی‌باشد. وجود این پیک دلیلی بر تشکیل پیوند استری در شاسته اصلاح شده



شکل ۲. طیف FT-IR نشاسته سیب زمینی استری شده توسط اکتانوبیل کلراید

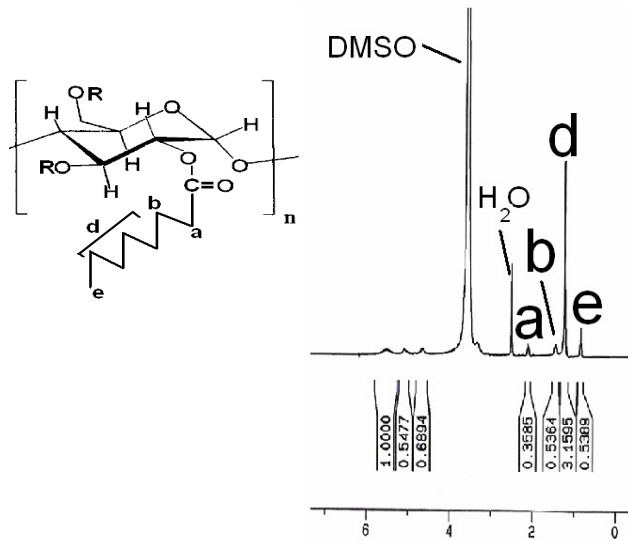
بررسی های طیف سنجی ^1H NMR نشاسته اصلاح شده

طیف های ^1H NMR مربوط به نشاسته ذرت و سیب زمینی اصلاح شده با کلرو اسید گرفته شد. شکل این طیف ها و اعداد مربوط به پیک های این طیف در جداول مربوطه آورده شده است. در تمامی این طیف ها پیک موجود در ناحیه ۰/۸۵ ppm موجود می باشد که مربوط به گروه متیلنی انتهای زنجیر می باشد. وجود پیک های موجود در ناحیه ۲ ppm - ۲/۴ و ناحیه ۱/۴ - ۱/۵ ppm دلیل بر استری شدن

گروه هیدروکسیل نشاسته توسط کلرو اسیدها می باشد که در تمامی طیف ها قابل مشهود است. دیگر گروه های متیلنی موجود در زنجیر آسیلی در ناحیه ۱/۲ ppm پیک می دهند.

در نشاسته استری شده به علت وجود گروه متیلی یک پیک ۳ تا ۳ در ناحیه ۰/۸۵ ppm دیده می شود (پروتون های کربن e).

پیک موجود در نواحی ۲ - ۲/۴، ۱/۴ - ۱/۵ و ۱/۲ به ترتیب مربوط به پروتون های کربن a، b و d نشان داده شده در شکل ۳ می باشند.

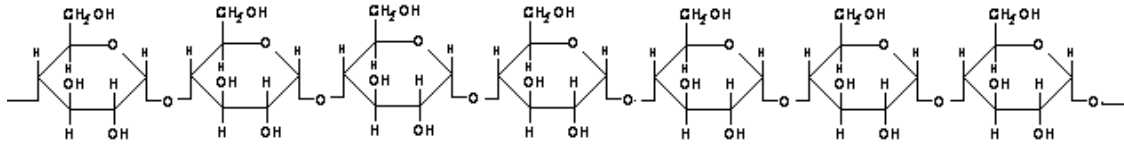


شکل ۳. طیف ^1H NMR نشاسته اصلاح شده در حلال d6-DMSO

اگر ۱۰۰ واحد گلوکزی در نشاسته را در نظر بگیریم میانگین تعداد گروه های هیدروکسیل جانشین شده را بعنوان درجه جانشینی در نظر می گیریم که از ۰-۳ تعریف می گردد و توسط طیف سنجی ^1H NMR قابل محاسبه است.

یکی از فاکتورهای که در واکنش های نشاسته بیشتر مطرح است درجه جانشینی (DS) در نشاسته می باشد که این گونه تعریف می گردد:

در شکل زیر گروه‌های هیدروکسیل قابل جانشین در نشاسته نشان داده شده است.



شکل ۴. گروه‌های هیدروکسیل قابل جانشین در نشاسته

ناحیه ۵/۱-۳/۱ را که مربوط به ۷ پروتون واحد گلوکوزی در نشاسته است تقسیم می‌کنیم. بطور کلی میتوان از رابطه زیر استفاده کرد:

برای محاسبه درجه جانشینی از طیف $^1\text{H NMR}$ هر یک از استرهای نشاسته استفاده کردیم. به این ترتیب که شدت پیک‌های ۳ پروتون گروه متیل انتهایی را بر شدت پیک‌های

$$DS = \frac{I \text{ Signal} / n}{IAGU / 7}$$

در این رابطه n برابر با ۳ می باشد که همان تعداد پروتون‌های گروه متیل است و AGU نیز واحد گلوکوزی می‌باشد.

حاکی از آن است که نشاسته ذرت نسبت به نشاسته سیب زمینی دارای واکنش پذیری بیشتری می‌باشد و دلیل آن به ساختار نشاسته ذرت و سیب زمینی مربوط می‌گردد. نشاسته ذرت نسبت به نشاسته سیب زمینی دارای شاخه‌های آمیلو پکتینی بیشتری می‌باشد و این ساختار شاخه‌ای در آن منجر به این می‌گردد که گروه‌های هیدروکسیلی در آن برای

محاسبه درجه جانشینی نشاسته های اصلاح شده

برای هر یک از محصولات بدست آمده از طیف $^1\text{HNMR}$ مربوطه استفاده گردید و درجه جانشینی آن محاسبه گردید. درجه جانشینی بدست آمده از واکنش نشاسته سیب زمینی و ذرت با کلرو اسید در جدول آورده شده است. این نتایج

واکنش با آسیلها در دسترس تر باشند.

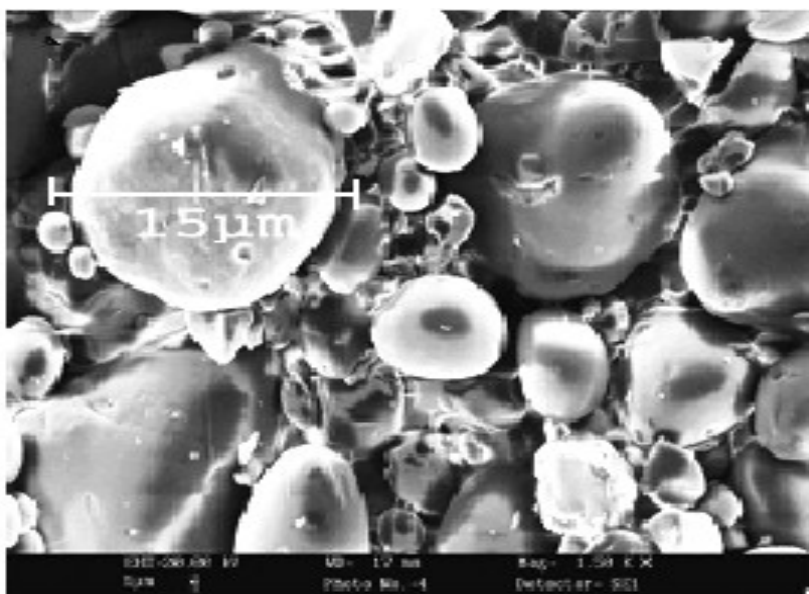
درجه جانشینی بدست آمده	نوع نشاسته	نوع کلرو اسید
۰/۴۱	سیب زمینی	اکتانوئیل کلرید
۰/۶۱	ذرت	اکتانوئیل کلرید

جدول ۱. درجه جانشینی نشاسته سیب زمینی و ذرت اصلاح شده

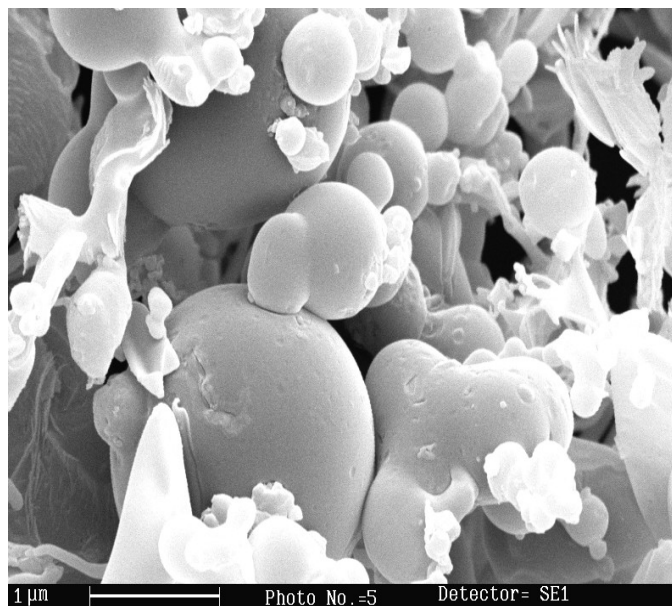
بررسی های مورفولوژی

تصاویر SEM مربوط به نشاسته سیب زمینی

تصویر میکروسکوپ الکترونی نشاسته سیب زمینی خالص (شکل ۵) و اصلاح شده (شکل ۶) نیز مورد آنالیز قرار گرفت که حاکی از تغییر ساختار گرانولی در نشاسته بود



شکل ۵. تصویر SEM نشاسته سیب زمینی خالص

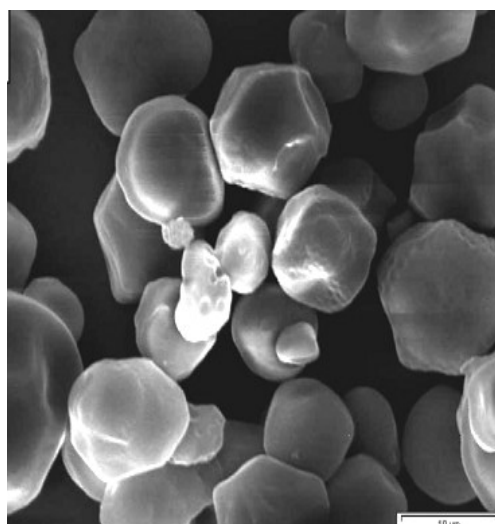


شکل ۶. تصویر SEM نشاسته سیب زمینی اصلاح شده

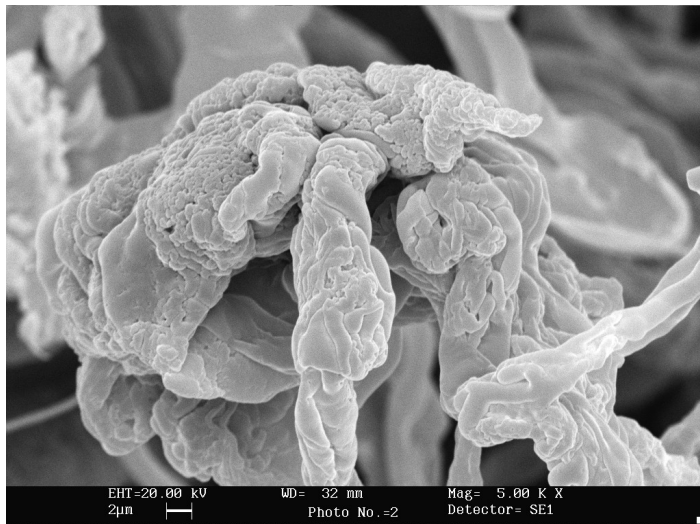
کرده‌اند. دلیل آن احتمالاً به ساختار متفاوت در نشاسته ذرت و سیب زمینی مربوط می‌گردد. (شکل ۵)

تصاویر SEM مربوط نشاسته ذرت

تصویر میکروسکوپ الکترونی نشاسته سیب زمینی خالص (شکل ۷) و اصلاح شده (شکل ۸) نیز مورد آنالیز قرار گرفت. تصاویر SEM گرفته شده از نشاسته ذرت کاملاً متفاوت از نشاسته سیب زمینی می‌باشد. در این ساختارها به نظر می‌آید که گرانول‌ها کاملاً با هم دیگر تجمع پیدا



شکل ۷. تصویر SEM نشاسته ذرت خالص



شکل ۸ تصویر SEM نشاسته ذرت اصلاح شده

به نشاسته اولیه دارای خاصیت آبگریزی است. واکنش اصلاح با استفاده از استری کردن نشاسته توسط اسیدهای چرب بعد از کلراسیون آنها توسط تیونیل کلراید انجام پذیرفت. همچنین شکل ظاهری نشاسته‌های اصلاح شده توسط بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی (SEM) مطالعه گردید. مقایسه واکنش پذیری و درجه جانشینی دو نوع نشاسته سیب زمینی و ذرت نیز انجام پذیرفت.

بحث و نتیجه گیری

در این کار پژوهشی دو نوع نشاسته ذرت و سیب زمینی توسط کلرو اسید استری شدند. بررسی‌های طیف‌های FT-IR و $^1\text{H NMR}$ ترکیبات مربوطه تشکیل پیوند استری را اثبات کرد. نشاسته ذرت و سیب زمینی اصلاح شده با کلرو اسید به دلیل داشتن زنجیر آلفاتیکی در ساختار خود نسبت

- [5]. H. Namazi, M. Mosadegh, A. Dadkhah^{۲۰۰۹}. New intercalated layer silicate nanocomposites based on synthesized starch-g-PCL prepared via solution intercalation and in situ polymerization methods: As a comparative study. *Carbohydrate Polymers*, 75 :665-669
- [6]. Chi a,H., Xu b,K., Xue,D., Song,C., Zhang,C., 2007. Synthesis of dodecyl succinic anhydride (DDSA) corn starch. *Food Research International*. 40: 232–238.
- [7]. Jong, K., Jae, H., Kwangmeyung, K.,Kuiwon, C., Hesson ,C., Seo ,Young, J., Rang, P., 2006. Hydrophobically modified glycol chitosan nanoparticles as carriers for paclitaxel *Journal of Controlled Release*. 111: 228–234
- [1]. Aminabhavi, T. M., Balundgi, R. H., & Cassidy, P. E. 1990. Biodegradable plastics. *Polymer-Plastics. Technology and Engineering*.,29: 235-245.
- [2]. Cao, X., Zhang, L., Huang, J., Yang, G., & Wang, Y., 2003. Structureproperties relationship of starch/waterborne polyurethane composites. *Journal of Applied Polymer Science*., 90: 3325–3332.
- [3]. Simi, C. K., Emilia.E., 2007. Hydrophobic grafted and cross-linked starch nanoparticles for drug delivery. *Bioprocess Biosyst Eng*. 30:173–180
- [4]. Kapusniak,J., Siemion,P., 2007. Thermal reactions of starch with long-chain unsaturated fatty acids. Part 2. Linoleic acid. *Journal of Food Engineering*, 78: 323–332.