

## بررسی خواص مکانیکی، حرارتی و رئولوژی نانوکامپوزیت‌های پلی لاکتیک اسید (PLA)

استادان راهنما: محمد عطایی، اسماعیل قاسمی

دانشجوی دکتری: محمد سبزی

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۹۲

نانوکامپوزیت‌های پلی لاکتیک اسید (PLA) بر پایه سیپولایت (SEP) و نانوکلسیم کربنات (NCC)، با مخلوط‌کن داخلی و قالب‌گیری تزریقی تهیه شد. نتایج SEM، آزمون‌های کشش، DMTA، رئولوژی، TGA و DSC نشان دادند، به دلیل نسبت منظر، مساحت سطح ویژه و خواص سطح متفاوت این دو نوع نانوپرکننده، اثر افزودن آنها روی شکل‌شناسی، خواص مکانیکی، مکانیکی پویا، رئولوژی و پایداری گرمایی PLA کاملاً متفاوت بود. NCC به سبب اصلاح سطح آن، پراکنش یکنواخت‌تر و سازگاری بیشتری با PLA نشان داد که منجر به افزایش بیشتر در استحکام و کرنش گسیختگی PLA شد. از سوی دیگر، SEP به دلیل نسبت منظر و مساحت سطح بیشتر منجر به گرانشی مذبذب بیشتر، رقیق شدن برشی بیشتر و اثر پایدارکنندگی گرمایی و هسته‌زایی قویتری در بستر PLA شد. ولی نکته جالب توجه این بود، هر دو نوع نانوذره در درصد‌های وزنی نسبتاً کم، منجر به افزایش همزمان استحکام کششی و کرنش گسیختگی نمونه‌ها شدند. به طوری که استحکام کششی نانوکامپوزیت‌های حاوی ۳ wt% SEP و NCC به ترتیب ۱/۲ و ۱/۷ برابر استحکام PLA خالص بود. در درصد‌های وزنی بیشتر به سبب کاهش مقدار پراکنش ذرات، چنین افزایشی مشاهده نشد. همچنین، به سبب نرسیدن در هر دو نانوکامپوزیت به آستانه شبکه هم‌پوشانی، افزایش تدریجی در مدول نانوکامپوزیت‌ها، مشاهده شد. داده‌های تجربی مدول با مقادیر پیش‌بینی شده با مدل میکرومکانیکی هالپین-تسای مقایسه و ارزیابی شد. با هدف تولید محصولات رسانای الکتریکی PLA، برای استفاده در کاربردهای نوین، دو نوع گرافن (xGn، NO<sub>2</sub>) با روش حل‌الی به PLA اضافه شد. نتایج آزمون‌های TEM و XRD نشان دادند، نانوغرافن‌های NO<sub>2</sub> در بستر PLA کاملاً میان‌افزوده شده‌اند. در حالی که، نانوغرافن‌های xGn پراکنش خوبی نشان ندادند. میزان پخش و ساختارهای شبکه‌ای نانوصفحات توسط داده‌های آزمون رویش فرکانس پویا در ناحیه خطی، ارزیابی شد. روش‌های نظری مختلفی نظیر مدل قانون نمائی، مدل دوفازی و مدل مقیاس‌بندی، برای درک سازوکار تحمل برشی شبکه نانوصفحات گرافنی و ماهیت شبکه هم‌پوشانی، روی نتایج تجربی اعمال شدند. با استفاده از قانون نمائی، مقادیر توان کشسانی، به ترتیب برابر با ۱/۵ و ۵/۵ برای نانوکامپوزیت‌های بر پایه xGn و NO<sub>2</sub> به دست آمد که به ترتیب بیانگر وجود شبکه‌ای از زنجیرهای پلیمری پل شده در میان آنها و شبکه‌ای حاصل از هم‌پوشانی مستقیم گرافن-گرافن در این نانوکامپوزیت‌هاست. همچنین با استفاده از مفهوم نظری هم‌پوشانی، مقادیر آستانه حجمی تشکیل شبکه هم‌پوشانی، CG، برای نانوکامپوزیت‌های xGn و NO<sub>2</sub>، به ترتیب ۰/۳۷ vol% (۶/۴ wt%) و ۰/۰۳ vol% (۰/۵۵ wt%) محاسبه شد. مقدار بیشتر و کمتر CG شبکه نانوصفحات NO<sub>2</sub> در مقایسه با شبکه xGn، ناشی از پراکنش بهتر و نسبت منظر بیشتر NO<sub>2</sub> است که نشانگر وجود شبکه‌ای از نانوصفحات NO<sub>2</sub> با قابلیت تحمل تنش، استحکام و کشسانی بیشتر است. نتایج آزمون رسانایی الکتریکی نمونه‌ها نشان داد، به محض اینکه کسر حجمی نانوذرات xGn و NO<sub>2</sub> به ترتیب به ۰/۵۹ و ۰/۰۱ می‌رسد، رسانایی الکتریکی PLA بیش از ۱۰<sup>۱۱</sup> مرتبه افزایش می‌یابد. نتایج نشان داد، نانوذرات گرافنی (به ویژه NO<sub>2</sub>) نسبت به سیپولایت و نانوذرات کلسیم کربنات، در درصد‌های وزنی خیلی کمتر افزایش قابل توجه مدول و تشکیل شبکه هم‌پوشانی دارند. این مسئله ناشی از نسبت منظر و سطح تماس بیشتر آنها با بستر است که قابلیت آنها را برای تشکیل شبکه سه‌بعدی به طور قابل توجهی افزایش داده است.

## تهیه و شناسایی پوشش‌های پلی‌یورتانی ضدباکتری بر پایه روغن سویای عامل‌دار شده

استاد راهنما: حمید یگانه، شهرام مهدی‌پور

دانشجوی دکتری: هادی بخشی

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۹۲

محور اصلی این پژوهش ساخت پوشش‌های پلی‌یورتانی ضدباکتری بر پایه روغن سویا با خواص فیزیکی، مکانیکی و گرمایی مناسب با زیست‌سازگاری و فعالیت ضدباکتری مطلوب است. از ترکیبات آمونیم چهارتایی و ۳،۲،۱-تری‌آزول که دارای فعالیت ضدباکتری نسبت به طیف وسیعی از میکروارگانیسم‌ها هستند، استفاده شد. برای این منظور، روغن سویای اپوکسیددار شده به روش‌های گوناگون با گروه‌های هیدروکسی، آمونیم چهارتایی و ۳،۲،۱-تری‌آزول عامل‌دار شد. از واکنش گروه‌های هیدروکسی، پلی‌ال‌های عامل‌دار تهیه و مونومرهای دی‌ایزوسیاناتی پوشش‌های پلی‌یورتانی ساخته شدند. ساختار شیمیایی پلی‌ال‌ها و پوشش‌های پلی‌یورتانی با روش‌های طیف‌سنجی بررسی شد. اثر گروه‌های آمونیم چهارتایی و ۳،۲،۱-تری‌آزول بر خواص فیزیکی، مکانیکی و گرمایی پوشش‌های ساخته شده بررسی شد. میزان زیست‌سازگاری پوشش پلی‌یورتانی از راه مطالعه شکل-شناسی و میزان زنده ماندن سلول‌های فیبروبلاست موشی L929 در تماس با آنها و عصاره استخراج شده مطالعه شد. فعالیت ضدباکتری پوشش ساخته شده نیز از دو روش بررسی ناحیه خاموشی اطراف آنها و کاهش تعداد باکتری‌های در تماس با آنها بررسی شد. در بخش اول، برای اولین بار، عامل‌دار کردن روغن سویای اپوکسیددار شده با گروه‌های هیدروکسی و آمونیم چهارتایی از راه واکنش حلقه‌گشایی گروه‌های اپوکسی آن با دی‌اتیل آمین و سپس واکنش گروه‌های آمینی نوع سوم با بنزیل کلرید و متیل یدید انجام شد. از واکنش پلی‌ال‌های حاصل با مونومرهای دی‌ایزوسیاناتی، پوشش‌های پلی‌یورتانی مجموعه XPU-A ساخته شدند. بازده کم واکنش حلقه‌گشایی گروه اپوکسی روغن سویای اپوکسیددار شده با دی‌اتیل آمین (۲۴/۸٪) منجر به غلظت کم گروه‌های هیدروکسی و آمونیم چهارتایی در پلی‌ال‌های عامل‌دار شد. بنابراین، در ادامه این پژوهش سعی در استفاده از آمین و کاتالیزوری با بازده حلقه‌گشایی بیشتر برای گروه اپوکسی روغن سویای اپوکسیددار شد. در بخش دوم، عامل‌دار کردن روغن سویای اپوکسیددار شده با گروه‌های هیدروکسی و آمونیم چهارتایی از راه واکنش حلقه‌گشایی گروه‌های اپوکسی آن با آنیلین و سپس واکنش گروه‌های آمینی نوع دوم با متیل یدید انجام شد. همچنین، یک پلی‌ال فاقد گروه‌های آمونیم چهارتایی با واکنش حلقه‌گشایی

گروه‌های اپوکسی روغن سویا اپوکسیددار شده با متانول تهیه شد. از واکنش مخلوط پلی‌ال‌های به دست آمده با مونومر ایزوفرون دی‌ایزوسیانات، پوشش‌های پلی‌یورتانی مجموعه XPU-B ساخته شدند. در بخش سوم، برای اولین بار، عامل‌دار کردن روغن سویای اپوکسید با گروه‌های هیدروکسی و ۳،۲،۱-تری‌آزول با واکنش حلقه‌گشایی گروه‌های اپوکسی آن با سدیم آزید و سپس واکنش حلقه-افزایشی گروه‌های آزیدی با فنیل استیلن، پروپارژیل الکل و  $N_4N$ -دی متیل پروپارژیل انجام شد. گروه آمینی نوع سوم موجود در  $N_4N$ -دی متیل پروپارژیل آمین نیز طی واکنش با متیل یدید به گروه آمونیوم چهارتایی تبدیل شدند. از واکنش پلی‌ال‌های به دست آمده با ایزوفرون دی‌ایزوسیانات، پوشش‌های پلی‌یورتانی مجموعه XPU-C ساخته شدند. برای بررسی اثر میزان آبدوستی پوشش‌ها بر خواص فیزیکی و ضدباکتری آنها، پوششی با استفاده از مخلوط پلی‌ال‌های عامل‌دار تهیه شده با پلی‌اتیلن گلیکول نیز (مجموعه XPU-D) ساخته شدند. نتایج نشان داد، روغن سویا به عنوان یک ماده ارزان، تجدیدپذیر و در دسترس می‌تواند طی واکنش‌های ساده و آسان عامل‌دار شده و برای ساخت پوشش‌های پلی‌یورتانی ضدباکتری استفاده شوند. افزایش غلظت گروه‌های آمونیوم چهارتایی در پوشش‌های پلی‌یورتانی موجب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای، مدول کششی، آبدوستی، سختی، استحکام چسبندگی و فعالیت ضدباکتری و کاهش پایداری گرمایی و زیست‌سازگاری آنها شد. بنابراین، تعدیل غلظت گروه‌های آمونیوم چهارتایی به منظور دستیابی به پوشش‌های پلی‌یورتانی ضدباکتری مناسب برای کاربردهای پزشکی درون‌تنی الزامی است. اگرچه خواص باکتری‌کشی و قارچ‌کشی مشتقات کوچک مولکول حلقه ۳،۲،۱-تری‌آزول گزارش شده است، پلی‌ال‌ها و پلی-یورتان‌های حاوی حلقه ۳،۲،۱-تری‌آزول تهیه شده در این پژوهش فعالیت ضدباکتری و ضدقارچ محسوسی از خود نشان ندادند. این امر ناشی از وجود زنجیرهای آبگریز روغن در کنار این گروه‌هاست.

## بررسی امکان به‌کارگیری یک نانوجارچوب فلز-آلی جدید در دارورسانی

استادان راهنما: سید عباس شجاع ساداتی

استاد مشاور: علی مرسلی

دانشجوی کارشناسی ارشد: مرضیه امیدی

دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، ۱۳۹۲

در پژوهش حاضر به معرفی اجمالی چارچوب‌های فلز-آلی و به طور اختصاصی، بررسی عملی پتانسیل یک ساختار آبیونی متعلق به این خانواده در جذب و رساندن داروی کاتیونی قلبی پروکاینامید هیدروکلرید پرداخته شده است. این دارو نیمه عمر کوتاهی در بدن داشته و باید هر ۳ تا ۴ ساعت مصرف شود. بنابراین، انتخاب مناسبی به منظور بررسی رهایش کنترل شده داروست. در مطالعه اولیه، چارچوب فلز-آلی با فرمول  $\{Zn_3(Benzenedicarboxylate)_4[Dimethylammonium]_2 \cdot 8Dimethylformamide\}$  انتخاب شد. این چارچوب آبیونی ساختاری پایدار و متخلخل دارد. کاتیون‌های دی‌متیل پامونیوم حبس شده درون حفره‌ها طی یک فرایند آهسته تبادل یون با مولکول‌های دارو تعویض شدند. آزمایش‌های انجام شده حاکی از آن است که پس از گذشت یک هفته ۷۳٪ دارو در ساختار بارگذاری شد. همچنین، رهایش پیوسته دارو در ۲۴ ساعت ابتدایی آزمایش رهایش، و آزادسازی بیش از ۷۰ درصد دارو پس از گذشت ۷۲ ساعت به دست آمد.

## بررسی تاثیر پرموتور کلردار بر کوپلیمریزاسیون اتیلن/۱-بوتن و اتیلن/۱-هگزن با استفاده از کاتالیزور زیگلر-ناتا

استادان راهنما: مهدی نکومش، حسین عابدینی

دانشجوی کارشناسی ارشد: شهاب منتظری

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۹۲

در این پروژه، اثر استفاده از پیش‌برنده‌ای از جنس هالوکربن، در سنتز کوپلیمرهای اتیلن/۱-بوتن و اتیلن/۱-هگزن بررسی شد. این کوپلیمرها، در درصد‌های وزنی ۰، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ از کومونومر در خوراک، در بود و نبود پیش‌برنده (غلظت ثابت) سنتز شدند. در کوپلیمر شدن اتیلن/۱-بوتن در نبود هالوکربن، با افزایش کومونومر در خوراک، فعالیت کاتالیزور از  $1.8/3 \text{ kg}_{\text{copolymer}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$  به  $0.2/2 \text{ kg}_{\text{copolymer}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$  گرانروی ذاتی از  $12/0$  به  $7/5 \text{ dL/g}$  و دمای ذوب کوپلیمر از  $135/0$  به  $125/7$  کاهش یافت. زمانی که در کوپلیمر شدن اتیلن/۱-بوتن از هالوکربن استفاده شد، فعالیت کاتالیزور حدود ۲ برابر برای همپلیمر شدن اتیلن و حدود  $0/7$  تا  $1/5$  برابر برای نسبت‌های ۳ تا ۱۰٪ وزنی از ۱-بوتن در خوراک افزایش یافت. همچنین، با افزایش ۱-بوتن در خوراک، فعالیت کاتالیزور از  $34/6$  به  $13/0 \text{ kg}_{\text{copolymer}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ ، گرانروی ذاتی از  $0/9$  به  $0/6 \text{ dL/g}$  و دمای ذوب کوپلیمر از  $135/3$  به  $125/7$  کاهش یافت. در کوپلیمر شدن اتیلن/۱-هگزن، تا ۳٪ از کومونومر در خوراک، در نبود هالوکربن، فعالیت کاتالیزور از  $17/8$  به  $16/3 \text{ kg}_{\text{copolymer}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$  افزایش یافت. با ازدیاد بیشتر کومونومر تزریقی در خوراک، فعالیت کاتالیزور کاهش یافته و از  $21/4$  به  $16/3 \text{ kg}_{\text{copolymer}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$  رسید. همچنین با افزایش کومونومر در خوراک، گرانروی ذاتی از  $11/0$  به  $7/7 \text{ dL/g}$  و دمای ذوب کوپلیمر از  $135/2$  به  $125/7$  کاهش یافت. در کوپلیمر شدن اتیلن/۱-هگزن با وجود هالوکربن، فعالیت کاتالیزور حدود ۲ برابر برای همپلیمر شدن اتیلن و در حدود  $1/1$  تا  $1/3$  برابر برای نسبت‌های ۳٪ تا ۱۰٪ وزنی ۱-هگزن در خوراک افزایش یافت. با افزایش ۱-هگزن در خوراک، فعالیت کاتالیزور از  $35/5$  به  $20/0 \text{ kg}_{\text{copolymer}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ ، گرانروی ذاتی از  $9/8$  به  $8/0 \text{ dL/g}$  و دمای ذوب کوپلیمر از  $135/4$  به  $130/5$  کاهش یافت. با مقایسه نتایج حاصل دیده شد، در کوپلیمرهای دارای هالوکربن، مقدار گرانروی ذاتی کمتر از کوپلیمرهای بدون آن است. همچنین، شیب کاهش گرانروی در کوپلیمرهای دارای هالوکربن با افزایش کومونومر در خوراک کمتر از کوپلیمرهای در نبود هالوکربن است. با افزایش کومونومر در خوراک برای کوپلیمرهای در بود و نبود هالوکربن دمای ذوب روند کاهش نشان می‌دهد. مشخص شد، هالوکربن اثر بسیار کمی روی دمای ذوب کوپلیمر دارد و منجر به افزایش بسیار کم دمای ذوب کوپلیمر می‌شود.