

## بررسی خواص مکانیکی، رئولوژی و زیست تخریب پذیری پلی اتیلن با چگالی کم / نشاسته گرمانرم / نانوکلی

استادان راهنما: عبدالرسول ارومیه‌ای، اسماعیل قاسمی  
دانشجوی دکتری: سعید مرتضوی  
پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۹۲

در این مطالعه، آمیزه‌های پلی اتیلن سبک (LDPE) و نشاسته گرمانرم (TPS) در مجاورت سازگارکننده واکنشی پلی اتیلن پیوندزنی شده با اندرید مالئیک (LDPE-g-MA) و همچنین نانوکامپوزیت‌های سه‌جزئی آنها با افزودن نانوذرات اصلاح شده Closite 30B در ترکیب درصدی متفاوت نانوذرات و TPS با فرایند اختلاط واکنشی تهیه شد. سپس، برای بررسی ریزساختار نمونه‌ها، به‌ویژه نانوکامپوزیت‌ها، آزمون‌های مختلف مانند میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM)، پراش پرتو ایکس در زاویه کم (SAXS) و استخراج به کمک حلال انجام شد. در ادامه سایر خواص نمونه‌ها مانند خواص کششی، دینامیکی-مکانیکی-گرمايي و رئولوژیکی معین شد. در نهایت نیز زیست تخریب‌پذیری نمونه‌ها با آزمون‌های مختلف مطالعه شد. هدف اصلی از انجام این پژوهش یافتن ارتباط بین ریزساختار نمونه‌ها و خواص مکانیکی، گرانروکشسانی و زیست تخریب‌پذیری آمیزه‌ها و نانوکامپوزیت‌هاست. نتایج آزمون‌های شناسایی اولیه نشان داد، نانوذرات عمدتاً در فاز TPS و قسمتی از آنها هم در سطح مشترک بین دو فاز قرار می‌گیرند. محاسبات براساس کشش بین‌سطحی و ضریب خیس شونده‌گی نیز این نتایج را تایید می‌کند. تصاویر SEM نشان داد، در غلظت‌های کم TPS شکل‌شناسی آمیزه‌ها به شکل قطره - ماتریس است و این روند تا غلظت‌های زیاد نیز حفظ می‌شود. اما، در ترکیب درصد ۷۵ wt% از TPS شکل‌شناسی به هم پیوسته شکل می‌گیرد که نشان‌دهنده نزدیک شدن به نقطه وارونگی فازی است. آزمون استخراج حلال نیز نشان داد، افزودن نانوذرات باعث افزایش محسوس پیوستگی TPS می‌شود که می‌تواند نشان‌دهنده افزایش سازگاری بین دو فاز به خاطر وجود نانوذرات باشد. همچنین، نتایج خواص کششی نشان داد، آمیزه پلی اتیلن و نشاسته گرمانرم حتی در غلظت‌های زیاد TPS نیز قابلیت بروز خواص مکانیکی مناسب را دارد. در عین حال، افزودن نانوذرات نیز باعث افزایش استحکام نمونه‌ها می‌شود و در عین حال انعطاف‌پذیری آنها را نیز تا حدود زیادی حفظ می‌کند. آزمون‌های دینامیکی نیز افزایش مدول و دمای آسودگی فاز غنی از نشاسته را برای نانوکامپوزیت‌ها نشان داد. همچنین، وجود نانوذرات باعث نزدیک شدن دماهای آسودگی دو فاز به یکدیگر می‌شود که نشان‌دهنده افزایش سازگاری بین دو فاز به خاطر قرار گرفتن گروهی از نانوذرات در سطح مشترک است. خواص رئولوژیکی نمونه‌ها نیز افزایش شدید کشسانی مذاب نمونه‌ها را به دلیل ایجاد شبکه‌ای از قطرات TPS در اثر وجود سازگارکننده واکنشی است. آزمون‌های زیست تخریب‌پذیری نشان‌دهنده افزایش قابل توجه زیست تخریب‌پذیری با افزایش غلظت TPS و بهبود محسوس آن در اثر وجود نانوذرات است. آزمون‌های جذب آب نشان داد، در نزدیکی نقطه وارونگی فازی، تراوایی و جذب آب به شدت افزایش می‌یابد. وجود نانوذرات می‌تواند به طور محسوس جذب آب را کاهش دهد. در تمام موارد سعی شد تا بر مبنای ریزساختار نمونه‌ها نتایج به‌دست آمده از آزمون‌ها مطالعه و بررسی شود. نتایج تا حد امکان با استفاده از مدل‌های مختلف پیش‌بینی شود. نتایج نشان داد، با استفاده از مدل‌های مناسب می‌توان خواص متفاوت نانوکامپوزیت‌ها را با دقت نسبتاً خوبی پیش‌بینی کرد.

## تهیه و ارزیابی خواص گونه‌های جدید زخم‌پوش‌های ضد میکروب حاوی ساختارهای گوانیدینیوم هیدروکلرید

استاد راهنما: حمید یگانه  
دانشجوی کارشناسی ارشد: مریم صحراوی  
پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۹۲

محور اصلی این طرح، تهیه زخم‌پوش‌های پلی‌یورتانی دارای گروه‌های گوانیدینیوم هیدروکلرید است که قابلیت جذب ترشحات زخم را دارند، محیط اطراف زخم را مرطوب نگه می‌دارند، از خواص مکانیکی مناسب برخوردار بوده و نهایتاً بتوانند با ویژگی ضد میکروبی خود از رشد و نمو میکروب‌ها در محل زخم جلوگیری کنند. در این کار، استفاده از پیش‌پلیمرهای یورتانی با گروه انتهایی اپوکسی به علت مزایای بسیار آنها مورد توجه قرار گرفت. همچنین، از پلی‌هگزامتیلن گوانیدین هیدروکلرید به عنوان عامل ضد میکروب و عامل پخت به طور همزمان استفاده شد. گروه گوانیدینیوم هیدروکلرید دارای خواص ضد میکروب در برابر انواع بسیاری از میکرواورگانسیم‌هاست. به علاوه از زیست‌سازگاری مناسب و انحلال‌پذیری زیادی در آب برخوردار است. پیش‌پلیمرهای آب‌دوست بر پایه پلی (اتیلن گلیکول) با مقادیر مختلف از عامل پخت گوانیدینی پخت شده و زخم‌پوش‌های مورد نظر تهیه شدند. از روش‌های اسپکتروسکوپی NMR و FT-IR برای بررسی و تایید ساختار پیش‌پلیمرها و فیلم‌های تهیه شده استفاده شد. فیلم‌های با فرمول‌بندی‌های مختلف به منظور ارزیابی نقش هریک از اجزا در خواص مکانیکی، خواص گرانروکشسانی و مقدار آب‌دوستی تهیه شد. درجه زیست‌سازگاری فیلم‌های تهیه شده نیز با استفاده از روش کیفی تماس مستقیم برای سلول‌های فیبروبلاست و روش کمی شمارش سلولی MTT بررسی شد. ارزیابی خواص ضدباکتری زخم‌پوش‌های تهیه شده در برابر باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس آئوروس و باکتری گرم منفی اشرشیاکلائی با دو روش و نفوذ در صفحه و بررسی باکتری‌های افشانه شده روی نمونه انجام شد. نتایج نشان دهنده زیست‌سازگاری و فعالیت ضدباکتری مناسب نمونه‌هاست که استفاده از آنها را به عنوان زخم‌پوش مناسب می‌کند.

## سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی بر پایه سیلوکسان، بررسی اثر زنجیرافزاینده‌های آمینی و نانولوله کربن بر خواص

استادان راهنما: مهدی باریکانی، محمد برمر  
دانشجوی دکتری: فهیمه عسکری  
پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۹۲

پلی‌یورتان‌ها گروه متنوعی از پلیمرها هستند که دارای خواص کشسانی و مکانیکی عالی، سختی خوب، مقاومت سایشی زیاد و مقاومت در برابر مواد شیمیایی هستند. پلی‌یورتان‌ها این قابلیت ویژه را دارند که با طراحی فرمول‌بندی و انتخاب اجزای مناسب، خواص فیزیکی و شیمیایی آنها تنظیم شود. هیبرید آلی-معدنی با پیوندهای کووالانسی برای بهبود مقاومت گرمایی پلی‌یورتان‌ها (PU) تهیه می‌شود. در پژوهش حاضر تلاش شد تا ضعف خواص مکانیکی ناشی از وجود پلی‌دی‌متیل سیلوکسان در ساختار پلی‌یورتان، با استفاده از زنجیرافزاینده آمینی با ساختار آروماتیک جبران شده و به دلیل افزایش پیوند هیدروژنی، پلی‌یورتان-اوره قطعه‌ای با خواص مکانیکی و خواص گرمایی بهبود یافته تهیه شود. همچنین، اثر کومونومر سیلوکسان در سنتز پلی‌یورتان-اوره همراه با پلی‌تترامیلن اتر گلیکول و پلی‌کاپرولاکتون مقایسه شد. در این راستا، پلی‌یورتان‌های متنوعی بر پایه سیلوکسان با استفاده از مخلوط زنجیرافزاینده ۴،۴-متیلن بیس-۳- (کلرو-۶،۲-دی‌اتیل آنیلین)، M-CDEA، با ساختار هالوژن‌دار و قابلیت القای رفتار خوداطفایی و ۱،۴-بوتان دی‌ال، تهیه و خواص آنها بررسی شد و روشی بهینه برای سنتز دومرحله‌ای ارائه شد. بر اساس اطلاعات حاصل، با افزایش مقدار سیلوکسان در قطعه نرم، پایداری گرمایی و آبگریزی سطح پلیمر افزایش می‌ابد. بدین ترتیب، خواص مکانیکی و گرمایی ساختارهای پلی‌یورتان-اوره بهبود یافت. همچنین نتایج نشان داد، پایداری گرمایی نمونه بر پایه کومونومر پلی‌اتر بیشتر از پلی‌استر مشاهده شد. از طرفی، سینتیک تخریب پلی‌یورتان-اوره همراه با زنجیرافزاینده M-CDEA بررسی و تغییرات انرژی فعال‌سازی در مراحل مختلف تخریب با روش‌های هم‌درجه تبدیلی معین و مقایسه شد. از آنجا که استفاده از نانولوله کربن در تهیه کامپوزیت‌های پلی‌یورتان-نانولوله کربن علاوه بر بهبود خواص گرمایی، خواص مکانیکی را نیز بهبود می‌بخشد، از این نانو ساختارها برای بهبود خواص مکانیکی پلی‌یورتان-اوره سنتز شده استفاده شد. نیروهای قوی و اندروالس در برهم‌کنش‌های بین نانولوله‌های کربن باعث تجمع آنها شده و در نتیجه پراکنش یکنواخت این نانو ساختارها در ماتریس پلی‌یورتانی مشکل‌ساز است. پراکنش یکنواخت نانولوله‌های کربن در ماتریس پلیمری و عامل‌دار کردن آنها برای ایجاد اتصال شیمیایی با پلی‌یورتان کلیدی برای توسعه هدفمند خواص نهایی نانوکامپوزیت‌های حاصل از آنهاست. بنابراین، تلاش شد تا از روش‌های مختلف اکسایش برای اصلاح نانولوله کربن چندجداره، بسته به زمان اکسایش و نوع اکسنده اجرا شود و پس از بررسی خواص نمونه‌های اکسید شده، سطح نانولوله کربن با آمین اصلاح شده و شرایط لازم برای پراکنش مناسب بهینه شد. سپس، نانوکامپوزیت‌هایی از پلی‌یورتان‌های بر پایه سیلوکسان و پلی‌تترامیلن اتر گلیکول و نانولوله کربن با استفاده از دو زنجیرافزاینده آمینی، دی‌الی و مخلوط آنها به روش پلیمر شدن درجا سنتز شد. نتایج نشان داد، در همه نانوکامپوزیت‌های سنتز شده با افزایش نانولوله کربن مدول و پایداری گرمایی افزایش می‌یابد. در نانوکامپوزیت تهیه شده با افزایش ۲٪ وزنی نانولوله اصلاح شده با موکا، دمای شروع تخریب حدود C6 و همچنین مدول ذخیره در ناحیه کشسان حدود ۲۰۰٪ افزایش می‌یابد. برای نانوکامپوزیت تهیه شده از پلی‌یورتان دارای ۰/۸ مول سیلوکسان اصلاح نشده، رفتار جامدگونه نانوکامپوزیت مشاهده شد. همچنین مدول ذخیره، اتلاف و گرانیوی مختلط پلی‌یورتان خالص دارای ۰/۲ مول سیلوکسان با مقدار نانولوله کربن اصلاح شده با آمین بهینه و در ۰/۳ درصد نانولوله بیشترین برهم‌کنش مشاهده شد.

## مدل‌سازی الگوی رهایش هم‌زمان پروژسترون و استرادیول بنزوات از یک سامانه دارورسانی پراکنشی مونولیتیک بر پایه لاستیک سیلیکون

استادان راهنما: فرهید فرهمند، محمد ایمانی  
استاد مشاور: حسین عابدینی  
دانشجوی کارشناسی ارشد: محمد حسینی  
پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۹۲

هدف از این پژوهش، طراحی یک سامانه دارورسانی تک‌لایه، حاوی دو داروی هورمونی پروژسترون و استرادیول بنزوات بر پایه لاستیک سیلیکون به شکل یک ابزار قابل کاشت در بدن دام، بررسی رهایش بلندمدت و هم‌زمان دو دارو، ارزیابی الگوی رهایش دارو با مدل‌های ریاضی با هدف بررسی سازوکار دخیل در رهایش داروها و توسعه یک مدل ریاضی بر پایه فیزیک نفوذ برای پیش‌بینی رهایش داروست. بدین منظور، سه فرمول‌بندی متفاوت از لاستیک سیلیکون دوجزبی به نسبت ۱:۱ حاوی ۱ و ۱/۱ و ۳ و ۳/۳ و ۵ و ۵/۵ درصد (وزنی/وزنی) پروژسترون و استرادیول بنزوات و ۹ درصد (وزنی/وزنی) روغن سیلیکون انتخاب شد. دمای بهینه ۱۱۰°C برای پخت لاستیک سیلیکون (حاوی درصد‌های مختلف دارو و روغن) با استفاده از آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) معین شد. با استفاده از آزمون‌های DSC به طور هم‌دما و دینامیک، سینتیک پخت لاستیک سیلیکون حاوی درصد‌های مختلف از داروها و روغن سیلیکون بررسی و مشخص شد، با افزایش غلظت دارو در سامانه، سرعت پخت لاستیک سیلیکون کاهش یافته و زمان پخت افزایش می‌یابد. برای انجام آزمون‌های رهایش، ۱۵ نمونه متفاوت از نظر مساحت سطح ابزار، ضخامت پوشش حاوی دارو و درصد‌های متفاوت از بارگذاری داروها تهیه شد. ترکیب آب و اتانول با نسبت ۶۰:۴۰ به عنوان محیط رهایش بهینه انتخاب شد. نتایج آزمون‌های رهایش حاکی از آن است که با افزایش مساحت سطح ابزار قرارگرفته در محیط رهایش، ضخامت پوشش حاوی دارو و درصد بارگذاری داروها، مقدار داروی رهایش یافته افزایش پیدا می‌کند. برای کنترل رهایش دارو، مقدار آن در بلندمدت اندازه‌گیری و با مدل‌های سینتیکی مختلف (مرتب‌ه صفر، مرتبه اول، کورسمیر-پاس، پاس-سهاولین، و بیول، گومپرتز، هیگچی (پراکنش مونولیتیک)، محلول مونولیتیک، مدل دوجزبی نعمتی) برازش شد. مدل ریاضی جدیدی بر پایه فیزیک نفوذ نیز برای پیش‌بینی مقدار رهایش دارو توسعه داده شد.