

بررسی اثر حضور ۱-پلی‌بوتن در ایجاد شاخه و مطالعه ساختار و خواص پلی پروپیلن به وسیله پرتوهای الکترونی

استادان راهنما: یوسف جهانی، جلیل مرشدیان
دانشجوی دکتری: فرزانه اردکانی
پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۹۱

پلی پروپیلن با خواص فیزیکی، مکانیکی و گرمایی بسیار خوب، کاربرد فراوانی در صنعت دارد. اما، استحکام مذاب کم این پلیمر کاربرد آن را محدود کرده است. راه حل رفع این مشکل شاخه‌دار کردن پلی پروپیلن از راه پرتودهی یا اصلاح شیمیایی است. افزایش استحکام مذاب شاخه‌دار کردن باعث کم شدن نرمی پلیمر می‌شود. در مقابل، ۱-پلی‌بوتن از نرمی و استحکام مذاب بیشتری برخوردار است و آلیاژ پلی پروپیلن/۱-پلی‌بوتن نسبت به پلی پروپیلن خالص خواص بهتری دارد. از این رو، با توجه به بهبود خواصی که آلیاژ پلی پروپیلن/۱-پلی‌بوتن نسبت به تک اجزای آلیاژ دارد و از سوی دیگر بهبود خواصی که بر اثر پرتودهی در تک‌تک این پلیمرها به تنهایی ایجاد می‌شود، بررسی خواص آلیاژ پلی پروپیلن/۱-پلی‌بوتن پرتودهی شده با پرتوهای الکترونی، به‌ویژه بررسی اثر ۱-پلی‌بوتن بر خواص پلی پروپیلن شاخه‌دار مفید خواهد بود. بنابراین، در این پروژه ابتدا آلیاژ این دو پلیمر در ترکیب درصدهای ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۱۰۰ از دو نوع ۱-پلی‌بوتن با گرانش‌های مختلف تهیه و رئولوژی، شکل‌شناسی و خواص آنها بررسی و در نهایت آلیاژ حاوی ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی ۱-پلی‌بوتن با گرانش‌های نزدیک پلی پروپیلن برای پرتودهی انتخاب شدند. در ادامه این دو ترکیب درصد آلیاژ در حضور مقادیر ۷۵/۰، ۵/۰ و ۲۵/۱ درصد وزنی از عامل شبکه‌ای کننده تری‌متیلول پروپان تری‌متاکریلات (TMPTMA) و در وجود و عدم وجود کمک‌افزودنی تترامیتیل تیورام دی‌سولفید (TMTD) (حذف کننده رادیکال‌های آزاد اضافی) تهیه و در شرایط مناسب، زیر تابش پرتوهای الکترونی با سرعت‌های تابش‌دهی ۵، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ kGy قرار گرفتند. نتایج بررسی‌های انجام شده با آزمون‌های رئولوژی برشی، رئولوژی کششی، آزمون‌های گرمایی و خواص مکانیکی، ایجاد شاخه‌های بلند را در ساختار آلیاژ PP/PB تأیید کرده است. شاخه‌های ایجاد شده ناشی از واکنش درشت‌رادیکال‌ها در هر جزء به‌تنهایی است و هیچ‌کدام از اجزا وارد ساختار دیگری نشده‌اند. همچنین ثابت شد، ۱-پلی‌بوتن به‌عنوان متحرک‌کننده عمل کرده و با تسریع تحرک زنجیر درشت‌رادیکال‌ها، تخریب پلی پروپیلن را کاهش می‌دهد. مقدار بهینه ۱-پلی‌بوتن برای دستیابی به بهترین نتایج ۱۰٪ وزنی است. بررسی خواص مکانیکی آلیاژها نیز بهبود خواص خزش و نرمی آنها را نشان می‌دهد. در نهایت، با نتایج حاصل از این طرح، می‌توان روشی جدید و مناسب برای رفع مشکل خزش و نرمی پلی پروپیلن شاخه دار ارائه کرد.

ساخت آلیاژ کاتالیزوری زیگلر-ناتا/متالوسن برای تولید آمیزه های پلیمری از پلی پروپیلن های تک آرایش و الاستومری درون راکتور پلیمریزاسیون

استادان راهنما: مهدی نکومنش، حمید صالحی
دانشجوی دکتری: غلامرضا نجابت
پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۹۱

هدف از انجام طرح، ساخت کاتالیزورهای هیبرید از دو کاتالیزور متالوسن $(2-PhInd)_2ZrCl_2$ و زیگلر-ناتا نسل چهارم و پلیمر کردن پروپیلن به وسیله آنها بوده است تا آمیزه‌ای از پلی پروپیلن‌های مختلف حاصل شود. از آنجا که هر یک از این کاتالیزورها، فعال کننده ویژه خود را دارد و معمولاً نوع آلکیل آلومینیمی (AIR3) کاتالیزور زیگلر-ناتا یعنی تری‌اتیل آلومینیم (TEA) یا تری‌ایزوبوتیل آلومینیم (TIBA) به عنوان مسموم‌کننده برای کاتالیزور متالوسن عمل می‌کند، در ابتدای کار رفتار کاتالیزور متالوسن با وجود مخلوط فعال کننده‌های زیگلر-ناتایی و متالوسنی (متیل آلومینوکسان، MAO) بررسی شد. این مخلوط‌ها شامل MAO/TEA و MAO/TEA در جزء‌های مولی ۹/۰ تا ۰/۰ $(x_{AIR3} = Al_{AIR3}/Al_{(MAO+AIR3)})$ بودند. نتایج بررسی واکنش‌های پلیمر شدن نشان می‌دهد، فرمول‌بندی فعال‌کننده‌ها روی فعالیت کاتالیزور، جرم مولکولی، توزیع جرم مولکولی، ریزساختار، ویژگی‌های گرمایی و دینامیکی-مکانیکی پلی پروپیلن حاصل اثر دارد. در هر دو سامانه مورد بررسی با افزایش آلکیل آلومینیم به محیط واکنش در ابتدا فعالیت کاتالیزور افت می‌کند. به طوری که در سامانه Al_{TEA}/Al_{MAO} فعالیت از $500 \text{ kg}_{PP}/\text{mol}_{Zr}$ به $170 \text{ kg}_{PP}/\text{mol}_{Zr}$ می‌رسد و در سامانه Al_{TIBA}/Al_{MAO} به $400 \text{ kg}_{PP}/\text{mol}_{Zr}$ می‌رسد. اما پس از اضافه شدن مقادیر بیشتر از آلکیل‌های آلومینیم به محیط واکنش، مقداری از فعالیت از دست رفته بازیابی می‌شود. به نحوی که در سامانه Al_{TEA}/Al_{MAO} در جزء مولی $x_{TEA} = 0/8$ فعالیت به $200 \text{ kg}_{PP}/\text{mol}_{Zr}$ و در سامانه Al_{TIBA}/Al_{MAO} در همین جزء مولی به $530 \text{ kg}_{PP}/\text{mol}_{Zr}$ می‌رسد. ادامه افزایش TEA به محیط واکنش منجر به غیرفعال شدن سامانه شده در حالی که افزایش بیشتر TIBA همچنان منجر به افزایش فعالیت می‌شود. بررسی جرم مولکولی و توزیع آن در پلیمرهای حاصل نیز نشان داد، در سامانه Al_{TEA}/Al_{MAO} با افزایش مقدار TEA جرم مولکولی پلیمر به شدت کاهش یافته و توزیع جرم مولکولی تغییرات کمی می‌یابد (۸۶/۱ تا ۹۶/۱). جرم مولکولی پلیمرهای حاصل از سامانه Al_{TIBA}/Al_{MAO} با افزایش مقدار TIBA پس از افزایش ابتدایی با سرعت ملایمی کاهش می‌یابد. به طوری که پس از افزایش ابتدایی از 49000 g/mol به 72000 g/mol روندی نزولی را آغاز می‌کند و از 72000 g/mol به 41000 g/mol می‌رسد. توزیع جرم مولکولی در این گروه از پلیمرها افزایش قابل توجهی نشان می‌دهد (۲/۲ تا ۱۸/۳). بررسی ریزساختار پلیمرهای حاصل از سامانه $x_{TEA} = 0/0$ به وسیله $^{13}C \text{ NMR}$ ساختاری کاملاً بی‌آرایش را نشان

می دهد. در حالی که پلیمرهای حاصل از جزءهای مولی بیشتر، ساختاری با میزان تک آرایشی بالاتری از خود نشان می دهند. DSC و DMTA نیز این افزایش T_m ، H_m و T_g را با نسبت مزبور تایید می کند. کمترین مقداریزان میرا شدن ضربه در پلیمرها در جزءهای $0/6-0/8 X_{AIR3}$ مشاهده می شود. در ادامه، کاتالیزورهای هیبرید متعددی با اختلاط کاتالیزورهای زیگلر- ناتای نسل چهارم، آلکیل آلومینیمهای مختلف و کاتالیزور متالوسن $(2-PhInd)_2ZrCl_2$ ساخته شدند. روش سطح پاسخ بر اساس طرح باکس- بنکن سه سطحی و سه متغیری برای بررسی اثر عوامل مقدار متالوسن، مقدار TEA و دما روی مقدار قرار گرفتن کاتالیزور متالوسن بر کاتالیزور زیگلر- ناتا استفاده شد. مقدار کمی و کیفی Al و Zr قرار گرفته روی کاتالیزور هیبرید با ICP و EDXA بررسی شد. نتایج نشان داد، دما نقشی بسیار حیاتی بر قرار گرفتن کاتالیزور متالوسن روی کاتالیزور زیگلر- ناتا ایفا می کند. تجزیه توده کاتالیزورها به وسیله ICP نشان داد، با افزایش غلظت Al، غلظت Zr از یک بیشینه عبور می کند. در حالی که تجزیه سطح (EDXA) کاتالیزورهای هیبرید ساخته شده نشان داد، همواره با افزایش غلظت Al، غلظت Zr افزایش می یابد. علاوه بر این، با انجام این واکنش ها در حضور TIBA و MAO نیز نتایج مشابه با TEA حاصل شد. در نهایت، پروپیلن با کاتالیزورهای هیبرید ساخته شده (شامل $0/10$ ، $0/12$ ، $0/15$ و $0/19$ درصد وزنی Zr و $1/8$ درصد وزنی Ti) پلیمر شد. پلیمرهای نهایی با DSC و DMTA شناسایی شدند. وجود سه نوع پلی پروپیلن با دماهای ذوب 130 و 160 °C (پیک پهن) و دمای بلوری شدن 100 ، 115 و 160 °C را نشان داد. DMTA نیز تنها یک T_g در 10 °C و مقادیر بیشتری از $\tan\delta$ ($0/28$ تا $0/32$) در مقایسه با $0/08$ (پلی پروپیلن کاملاً تک آرایش) و $0/19$ (پلی پروپیلن با میزان تک آرایشی 72%) را برای پلیمرهای حاصل از کاتالیزورهای هیبرید نشان داد.

ساخت پلیمر نانومتخلخل مولکول نگاری شده برای غنی سازی داروی ضدسرطان تاکسول

استاد راهنما: عباس موسوی

استاد مشاور: علی نعمت اله زاده

دانشجوی کارشناسی ارشد: احسان شیرزایی ثانی

دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، ۱۳۹۱

در این پژوهش، ابتدا به کمک دینامیک مولکولی فرایند پیش پلیمر شدن مولکول نگاری داروی ضدسرطان تاکسول شبیه سازی شده است. سپس، مونومر عامل دار مناسب برای مولکول نگاری این دارو انتخاب و نوع پیوند بین مولکولی میان مونومر عامل دار منتخب و مولکول تاکسول معین شده است. همچنین، پلیمرهای مولکول نگاری شده با داروی تاکسول سنتز شده و در نهایت کارایی و شکل شناسی این پلیمرها ارزیابی شده است. ارزیابی بدین نحو انجام شد که ابتدا کتابخانه ای مجازی از یازده مونومر عامل دار متداول در فناوری مولکول نگاری تشکیل داده شد. سپس، با بررسی انرژی پتانسیل پیوندی هر یک از این مونومرها با مولکول الگوی تاکسول، مونومر عاملی دارای حداقل انرژی پیوندی به عنوان مونومر عاملی بهینه انتخاب شده است. در این شبیه سازی ها، مونومر عامل دار متاکریلیک اسید با انرژی پتانسیل پیوندی $391/87$ kcal/mol، به عنوان بهترین مونومر عامل دار شناخته شد. از این مونومر در مراحل سنتز پلیمر مولکول نگاری شده استفاده شده است. پس از گزینش مونومر عاملی، به منظور شناخت بهتر نحوه برقراری پیوند بین این مونومر و مولکول تاکسول در ساختار پلیمر، با رسم تابع توزیع شعاعی برای گروه های عاملی مستعد برقراری پیوند هیدروژنی، گروه دارای بیشترین قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی پیش بینی شد. در ادامه و به عنوان بخش دوم این طرح، برای جذب و خالص سازی پلیمر مولکول نگاری شده داروی تاکسول، این پلیمر با دو روش پلیمر شدن توده ای و رسوبی در شرایط یکسان سنتز شد. پس از سنتز، پلیمرهای مشابه بدون وجود دارو (پلیمر مولکول نگاری نشده) به عنوان پلیمر مرجع کارایی همه گونه های سنتز شده با آزمون بازجذب ناپیوسته و به کمک کروماتوگرافی مایع کارآمد سنجیده شد. بر این اساس، مقدار جذب پلیمرهای مولکول نگاری شده با روش توده ای در حلال کلروفرم و استونیتریل به ترتیب برابر با $1/377$ و $0/633$ $\mu\text{g}/\text{mg}$ و ضریب مولکول نگاری (نسبت جذب پلیمر مولکول نگاری شده به پلیمر مرجع) $1/544$ و $1/642$ به دست آمد. پلیمر مولکول نگاری شده با روش رسوبی نیز جذب برابر با $1/851$ $\mu\text{g}/\text{mg}$ و ضریب مولکول نگاری $1/048$ نشان داد. تصاویر SEM نشان داد، پلیمرهای روش نخست دارای اندازه متوسط $42/64$ و $37/52$ μm و پلیمرهای دسته دوم دارای اندازه متوسط $50/2/45$ nm هستند.

تولید دیود نور گسیل پلیمری بر پایه پلیمر شدن پلاسمایی نفتالین

استاد راهنما: بابک شکری

دانشجوی کارشناسی ارشد: مجتبی رجبی

دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده علوم، ۱۳۹۰

در این پژوهش، تلاش برای تولید یک پلیمر با قابلیت گسیل نور انجام گرفته است. این پلیمر با روش پلیمر شدن پلاسمایی و در شرایط کنترل شده از مونومر اولیه نفتالین تولید شده است. این روش که شیوه ای جدید برای تولید دیویدهای نورگسیل پلیمری است، به تولید یک لایه یکنواخت، چگال، درهم تنیده و پایدار منجر می شود. لایه تولید شده با ساختاری مزدوج قابلیت رسانایی جریان و گسیل نور نشان می دهد. دیود تولید شده با ساختار ITO/PEDOT: PSS/Plasma Polymerized Naphthalene/Alq3/Al دارای نور مایل به سبز با یک قله در طول موج حدود 540 تا 570 nm از خود گسیل می کرد. پهنای قله الکترو لومینسانس محدود بین 450 تا 800 nm را در بر می گیرد که نشان دهنده تولید یک ماده پلیمری با طول زنجیرهای پلیمری مختلف است. برای بررسی ساختار و ترکیب لایه از طیف FTIR و رامان استفاده شده است. نشان داده شده است، پلیمری مزدوج درهم تنیده تولید شده است. خواص نوری این پلیمر به وسیله طیف سنجی UV-Visible و فوتولومینسانس بررسی شده است.