



انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال سوم، شماره ۳
شماره پیاپی ۱۱، پاییز ۱۳۹۷، بها، ۲۵۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



شناسنامه |

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوکبی

سردبیر:

دکتر فاطمه گوهرپی

دبیر اجرایی:

مهندس سیده آرزو میرقاسمی

ویراستار:

دکتر زهره دلجوی کجاباد

نشانی دفتر نشریه:

تهران، صندوق پستی ۱۱۲ - ۱۴۹۷۵

تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰

پست الکترونیکی: irdpt.ips@gmail.com

پایگاه اینترنتی: www.irdpt.ir

چاپ و صحافی:

کانون تبلیغات معاصر

فهرست مطالب |

۳ ... سخن نخست «

... مقالات علمی «

مروری بر پیوندزنی پلی‌اولفین‌ها با اکستروژن واکنشی ۵

محمدشهبازی، یوسف جهانی

معرفی برخی از مهم‌ترین چالش‌های تشکیل فیلم ۱۵

رضا شیری، سمیه قاسمی راد

بررسی اثر نانوذرات بر ریزساختار، خواص مکانیکی و ۲۵

حمیدرضا حیدری، عزیزه جوادی

کاربردهای نوین نشاسته در برخی محصولات صنعتی ۳۷

محمد هادی آریائی منفرد، الهام پیری، علی قاسمیان، مینا سالاری

شبیه‌سازی مولکولی خواص فیزیکی پلی‌کاپرولاکتون ۴۹

هما عیسی‌وند، محمود رحمتی، داریوش افضلی، سینا مدیری

پلیمرهای سنتزی زیست‌تخریب‌پذیر مورد استفاده ۶۳

علی مرادیان، جعفر خادم زاده یگانه

... معرفی انجمن‌ها «

آموزش پلیمر در آلمان ۷۹

هوری میوه‌چی

... تبلیغات «

..... ۸۵

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

اعضای هیئت تحریریه

شروین احمدی

استادیار پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
Sh.Ahmadi@ippi.ac.ir

فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Afshar@aut.ac.ir

محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mhkish@aut.ac.ir

رامین خسروخاور

رئیس انجمن صنفی مهندسين پلیمر و شیمی ایران
Ramin@khosrokhavar.com

اعظم رحیمی

استاد پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
A.rahimi@ippi.ac.ir

مهدی رزاقی کاشانی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس
Mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

فاطمه رفیع منزلت

استادیار دانشگاه اصفهان
Frafiamanzelat@sci.ui.ac.ir

احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Ramazani@sharif.edu

اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Akbar.shojaei@sharif.edu

محمد حسین نوید فامیلی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Nfamili@modares.ac.ir

فرهنگ عباسی

استاد دانشگاه صنعتی سهند تبریز
F.abbasi@sut.ac.ir

مجید غیاث

استادیار پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
M.Ghiass@ippi.ac.ir

مهرداد کوبکی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Mehrir@modares.ac.ir

نادره گلشن ابراهیمی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس
Ebrahimn@modares.ac.ir

فاطمه گوهری

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Goharpey@aut.ac.ir

محمد رضا مقبلی

استاد دانشگاه علم و صنعت
Mr_moghbeli@iust.ac.ir

حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mirzadeh@aut.ac.ir

مهدی نکومنش حقیقی

استاد پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
M.Nekoomanesh@ippi.ac.ir

ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Evf@modares.ac.ir



عنوان و چکیده مقاله های این نشریه در پایگاه استنادی علوم جهان اسلام (ISC) درج می شود.

سخن نخست ...

با توجه به رشد جمعیت فارغ‌التحصیلان جویای کار، موضوع آموزش‌های مهارت‌افزا در مهندسی پلیمر و البته سایر رشته‌های مهندسی امروزه در بین دانشگاهیان به یک گفتمان ملی تبدیل شده است. شناخت دقیق مطالبات جامعه و صنعت و تنظیم آموزش‌های دانشگاهی در رشته مهندسی پلیمر بر اساس نیازهای واقعی جامعه در کنار رصد تحولات علمی مهم‌ترین عاملی است که این رشته را از خطر سقوط کیفی ناشی از تنزل سطح کیفی دانشجویان ورودی و انباشت فارغ‌التحصیلان غیر مولد می‌تواند برهاند.

در کنار بازنگری و روزآمد کردن سرفصل‌های دروس مهندسی پلیمر، استفاده از بسته‌های آموزشی صنعت محور، برگزاری استارت‌آپها و دوره‌های توانمندسازی و ...، جهت‌گیری مقالات علمی می‌تواند نقش بسیار اساسی در این زمینه ایفا بکند. ناگفته پیداست که در بین مجلات مختلف مجلات علمی ترویجی از آزادی عمل بیشتری برای پرداختن به موضوعاتی چون نقد و بررسی آموزش‌های دانشگاهی، موضوع اشتغال فارغ‌التحصیلان و توسعه کسب و کار برخوردارند. به نظر می‌رسد وقت آن رسیده باشد که ما در نشریه علمی و ترویجی پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران به این مسایل مهم و مبتلابه کشورمان بیش از پیش بپردازیم.

دکتر فرهنگ عباسی

عضو هیئت تحریریه

واژه‌های کلیدی:

فرایند اکستروژن واکنشی
پلی‌اولفین‌ها
مونومر قطبی
آغازگر

مروری بر پیوندزنی پلی‌اولفین‌ها با اکستروژن واکنشی

محمد شهبازی، یوسف جهانی*

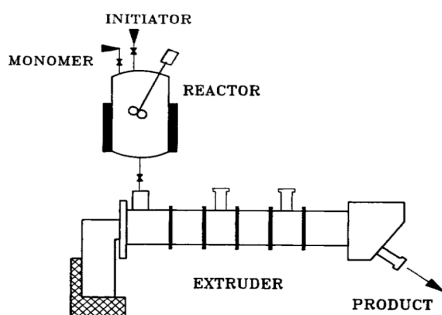
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده ...

از آنجا که پلی‌اولفین‌ها ساختاری غیرقطبی دارند و آب‌گریز هستند، استفاده از اکستروژن واکنشی به‌صرفه‌ترین روش چه از لحاظ اقتصادی و چه از لحاظ زمانی برای حل این مشکل است. در واقع اکستروژن واکنشی روشی برای ارتقای خواص پلیمر و اصلاح ساختار آن است. در این میان استفاده از مونومرهای قطبی نظیر مالئیک‌انیدرید یا ترکیبات اکریلاتی، روش مرسوم محققان دانشگاهی و صنعتی برای قطبی کردن پلی‌اولفین‌ها است. در این پژوهش اصلاح شیمیایی پلی‌اولفین‌ها از طریق عوامل قطبی مورد بررسی قرار گرفته است. در بخش اول به سازوکار کلی واکنش پرداخته شده است. سپس واکنش‌های جانبی و شرایط کلی مورد نیاز واکنش مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه انواع مونومرهای معمول برای فرایند پیوندزنی و روش‌های آزمایشگاهی مرسوم برای ارزیابی مونومر پیوند زده شده به پلی‌اولفین مورد بحث قرار گرفته است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

y.jahani@ippi.ac.ir



شکل ۱ یکی از روش‌های مرسوم افزودن مواد اولیه در سامانه‌های اکستروژن واکنشی [۲]

۱ مقدمه

پیشرفت علم همواره در سیر تاریخی خود شاهد نقاط عطف و روبه‌رشدی بوده است که باعث شتاب گرفتن پژوهش‌ها و آزمایش‌های گوناگون در زمینه‌های مختلف شده است. علم پلیمر نیز به عنوان علمی جدید و روبه‌رشد از این قاعده مستثنی نیست؛ چرا که با پیشرفت علم پلیمر، لزوم فراوری موادی با ویژگی منحصر به فرد یا لااقل با ویژگی بهتر نسبت به پلیمرهای موجود، امری اجتناب‌ناپذیر قلمداد می‌شود. از آنجا که نمی‌توان برای تولید و سنتز مواد پلیمری، تنها متکی به روش‌های موجود در پتروشیمی‌ها شد، بنابراین همواره لزوم ابداع روشی که بتوان با استفاده از مواد موجود به مواد با ویژگی بهتر رسید احساس می‌شود. حدوداً ۵۰ سال پیش با اتکا به همین واقعیات استفاده از اکستروژن واکنشی (Reactive Extrusion) به عنوان روشی کم‌هزینه و البته اقتصادی پیشنهاد شد [۱]. بعد از آن اکستروژن واکنشی به یکی از مباحث داغ در محافل علمی و دانشگاهی تبدیل شد؛ به نحوی که در چندین مطالعه، محققان سعی بر آن داشتند که با استفاده از این روش موجبات اصلاح ساختار و در نتیجه بهبود خواص برخی از پلیمرها را فراهم آورند. باین حال در میان پلیمرها پلی‌اولفین‌ها به دلیل جذابیت‌های خاصی که در زمینه‌های مختلف صنعتی و کاربردی دارند بیش‌تر از بقیه پلیمرها برای اصلاح با فرایند اکستروژن واکنشی مورد توجه محققان قرار گرفت. در این میان می‌توان به پیوند زدن (Grafting) پلی‌اولفین‌ها با مونومرهای غیراشباع که در حضور پراکسیدها انجام می‌شود اشاره کرد. شایان گفتن است که واکنش‌های اکستروژن واکنشی، عموماً به حلال نیاز ندارند [۲]. شکل (۱) طرح‌واره کلی یکی از انواع این واکنش‌ها را نشان می‌دهد که در آن مواد مورد نیاز این فرایند، به صورت یک جا در قیف تغذیه وارد شده است؛ البته باید خاطر نشان کرد که مطابق برخی پژوهش‌ها، ترتیب ورود مواد نیز روی نتیجه نهایی مؤثر خواهد بود [۳]. از دیگر عوامل مؤثر می‌توان به نوع پراکسید و زمان اقامت آن در اکستروژر، زمان نیمه عمر پراکسید که برابر مدت زمانی است که نصف مقدار پراکسید مورد استفاده مصرف می‌شود و شرایط فرایندی واکنش، نظیر دما و فشار اشاره کرد [۴].

۲ پلی‌اولفین‌ها

بی‌تردید پلی‌اولفین‌ها به عنوان مهم‌ترین و پرمصرف‌ترین پلیمرها نقش بی‌بدیلی در صنعت ایفا می‌کنند که همین مهم محققان را با شناخت هرچه بیش‌تر این پلیمرها ترغیب کرده است. در حقیقت پلی‌اولفین‌ها، پلیمرهایی هستند که از پلیمری شدن مونومرهای رادیکالی نظیر اتیلن و پروپیلن با سازوکارهایی مانند کئوردیناسیونی (Coordination) یا سازوکارهای مشابه مانند رادیکالی (Addition) سنتز می‌شوند. پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن پرمصرف‌ترین پلی‌اولفین‌ها محسوب می‌شوند که برخی از خواص این دو را مرور می‌کنیم.

۲-۱ پلی‌اتیلن

پلی‌اتیلن به گروهی از پلیمرها اطلاق می‌شود که از پلیمری شدن مونومر اتیلن به دست می‌آیند. HDPE، LDPE، MLDPE و LLDPE از پلیمرهای پرکاربرد این گروه به حساب می‌آیند. تفاوت این نوع پلیمرها در ویژگی‌های فیزیکی مانند درصد بلورینگی، چگالی و جرم مولکولی است که هرکدام از تفاوت در نوع فرایند نشأت می‌گیرند (جدول ۱).

HDPE ساختاری خطی دارد، در حالی که LDPE شاخه‌ای است که همین مسأله منشأ تفاوت این دو پلیمر در میزان بلورینگی (Crystallinity) و انعطاف‌پذیری (Flexibility) دو پلیمر است. در مورد LLDPE باید گفت که میزان شاخه‌ای بودن آن کمتر از LDPE است. در حقیقت LLDPE از پلیمری شدن مونومر اتیلن با مونومرهایی نظیر بوتن-۱، هگزن-۱ و اکتن-۱ که

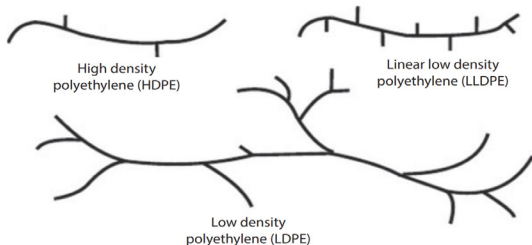
جدول ۱ انواع پلی اتیلن [۲۲]

Material	Chain Structure	Density (g/cm ³)	Crystallinity (%)	Process
LDPE	Branched	0.912-0.94	50	High pressure
LLDPE	Linear/less branched	0.92-0.94	50	Low pressure
HDPE	Linear	0.958	90	Low pressure

پلی اولفین شود. البته این روش راهی برای کاهش میزان تخریب زنجیرهایی می‌شود که عموماً با سازوکار شکست زنجیرها تخریب می‌شوند. به همین دلیل در فرایندهایی که تخریب، سازوکار غالب است از فشار بیشتری استفاده می‌شود.

(۴) زمان اقامت (Residence Time): این متغیر به نرخ خروجی، سرعت پیچ، طراحی پیچ و نسبت طول به قطر پیچ بستگی دارد. (۵) گاززدایی (Venting): باتوجه به این که همه مواد حاضر در واکنش نمی‌توانند به صورت صددرصد واکنش دهند؛ لازم است موادی که به صورت واکنش نداده در محیط واکنش هستند به منظور افزایش بازده واکنش مورد نظر از محیط واکنش خارج شوند. امری که تحت عنوان گاززدایی شناخته می‌شود. موادی که در حین واکنش از سامانه خارج می‌شوند عموماً به صورت گاز هستند.

(۶) پلی اولفین (Polyolefin): نوع پلی اولفین به کار رفته (PP, EP, LDPE, LLDPE, HDPE) وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی و خواص رئولوژیکی آن همگی باید برای رسیدن به واکنش پیوندزنی مساعد و مطلوب، مد نظر قرار بگیرند. همچنین باید عنوان کرد که واکنش‌های جانبی نیز وابستگی تنگاتنگی با نوع پلی اولفین مورد نظر دارند.



طرح ۱ تفاوت ساختاری LDPE و LLDPE، HDPE

هرکدام منجر به خواص متفاوتی می‌شوند، به دست می‌آید (طرح ۱).

۲-۲ پلی پروپیلن

پلی پروپیلن یکی دیگر از پرمصرف‌ترین پلی اولفین‌ها است که از پلیمری شدن مونومر پروپیلن در فشار ۳۰۰-۵ اتمسفر و دمای ۵۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد در محفظه واکنش پلیمری شدن انجام می‌شود. تفاوت در نوع فرایند منجر به محصولات متنوع می‌شود در جدول ۲ خواص مهم پلی پروپیلن درج شده است.

۳ شرایط واکنش

عوامل مؤثر زیادی می‌توانند بر بهینه کردن شرایط واکنش به منظور رسیدن به حداکثرسازی میزان پیوندزنی و کمینه کردن واکنش‌های جانبی، تأثیرگذار باشند که از بین این عوامل می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۱، ۴-۷]:

(۱) بازده اختلاط (Mixing Efficiency): میزان اختلاط مونومر و آغازگر با ماتریس پلی اولفین، عاملی حیاتی برای انجام موفق واکنش است. درحالت کلی بازده واکنش به عواملی همچون طراحی پیچ، دمای مذاب، فشار، خواص رئولوژیکی پلی اولفین و میزان حلالیت مونومر و آغازگر در پلی اولفین بستگی دارد.

(۲) دما (Temperature): به طور کلی افزایش دما موجب کاهش زمان نیمه‌عمر، افزایش ثابت واکنش و افزایش میزان حلالیت مونومر در پلیمر می‌شود. همچنین این متغیر می‌تواند بر خواص رئولوژیکی پلیمر تأثیر قابل ملاحظه‌ای داشته باشد. البته باید توجه داشت که افزایش دما به مقدار زیاد منجر به تخریب پلی اولفین می‌شود. به همین دلیل باید حد بهینه‌ای در نظر گرفته شود (جدول ۳).

(۳) فشار (Pressure): افزایش میزان فشار می‌تواند باعث افزایش میزان حلالیت مونومر و آغازگر در

جدول ۲ خواص پلی پروپیلن [۲۳]

Properties	Value	Unit
Density	0.90	g/cm ³
Melt temperature (T _m)	168-172	°C
Glass transition temperature (T _g)	-16	°C
Elongation	10-700	%
Heat of combustion	46.0	kJ g ⁻¹
Thermal linear expansivity	6-10	10 ⁻⁵ K ⁻¹
Specific heat capacity	1.93	kJ kg ⁻¹ K ⁻¹
Solid heat capacity (Cp)	2.81	kJ/kg °C
Thermal conductivity	0.24	Wm ⁻¹ K ⁻¹

(۱۰) طراحی پیچ اکسترودر (Screw Design): از آنجا که در این فرایندها بیش تر از اکسترودر دو پیچه استفاده می شود و طراحی این اکسترودرها عموماً به نحوی است که قسمت های مختلف آن قابل جدا کردن هستند، می توان با استفاده از این قابلیت بهترین چیدمان عناصر پیچ را از میان چیدمان های مختلف به منظور دست یابی به حداکثر میزان پیوندزنی انتخاب کرد. چرا که چیدمان این عناصر بر متغیرهای مختلف واکنش نظیر بازده اختلاط، زمان اقامت، میزان گرمای واکنش، فشار و در نهایت بازده واکنش تأثیر مستقیم خواهد داشت.

۴ سازوکار واکنش

سازوکاری که می توان آن را برای واکنش پیوندزنی عنوان کرد در واقع شامل تولید رادیکال آزاد حین فرایند می شود. این رادیکال ها که عموماً توسط آغازگرهایی مانند پروکسیدها تولید می شوند مونومر مورد نظر را قادر به ایجاد پیوند با پلی اولفین می کنند، مونومرهای مرسوم، ترکیبات غیراشباع مانند مالیک انیدرید و مشتقات آن هستند. همان طور که در شکل (۲) مشهود است واکنش پیوندزنی به پلی اولفین ها با واکنش های جانبی متعددی همراه است که مهم ترین آن ها به شرح زیر است. شایان گفتن است که این واکنش ها با واکنش مطلوب همواره در رقابت هستند:

(۱) واکنش شبکه ای شدن پلی اولفین

(۲) ترکیب درشت رادیکال ها که منجر به کاهش

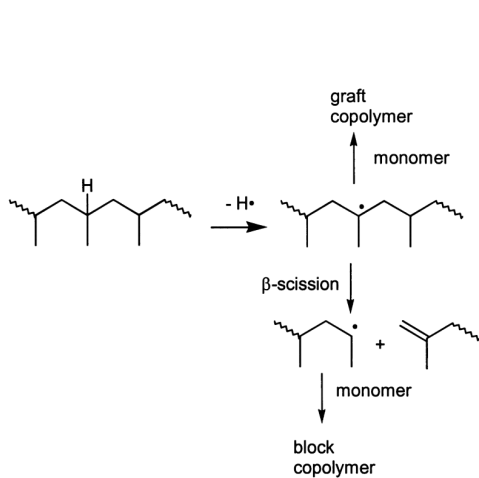
پیشروی واکنش می شود

(۷) مونومر (Monomer): مونومر در حقیقت عامل فعالی است که طی واکنش شیمیایی به پلی اولفین مورد نظر پیوند زده می شود. واکنشی که با عنوان (Grafting) شناخته می شود و در حقیقت از مهم ترین عامل در این واکنش محسوب می شود؛ به طوری که میزان حلالیت مونومر در پلی اولفین مذاب، توانایی واکنش پذیری مونومر با آغازگر و استعداد شرکت آن در واکنش های جانبی، هریک جزء عوامل تأثیرگذار بر محصول نهایی هستند.

(۸) آغازگر (Initiator): متغیرهای مرتبط با آغازگر از جمله زمان نیمه عمر، غلظت آن، میزان حلالیت آن در پلی اولفین، میزان فعالیت آن، واکنش های جانبی و ماهیت آغازگر همگی عوامل مؤثر بر میزان پیوندزنی هستند. (۹) عامل کمکی (Coagent): این عواملی به منظور بهبود میزان پیوندزنی یا کاهش اتصالات عرضی و واکنش های جانبی با مواد اولیه افزوده می شود.

جدول ۳ مقایسه دمای ذوب پلی اولفین های متداول [۲۴]

Polymer	T _m (°C)
Polyethylene	135
Polypropylene	165
Polybutene-1	128
Polybutene-1	70
Polyhexene-1	-55
Polyheptene-1	-40
Polyoctene-1	-38
Polydodecene-1	45
Polyoctadecene-1	70



شکل ۳ واکنش پلی‌پروپیلن با پروکسید [۴]

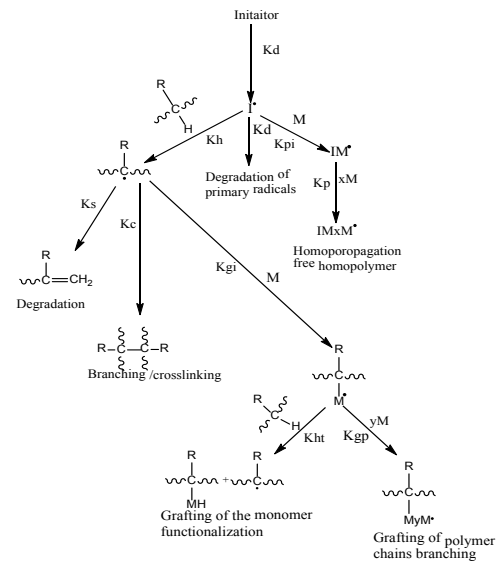
است که برای رسیدن به حداکثر میزان پیوندزنی باید تمام عوامل مؤثر بر اکستروژن واکنشی را تا حد ممکن کنترل یا بهینه کرد.

۵ مونومرها

تاکنون مونومرهای بسیاری با موفقیت به پلی‌اولفین‌ها پیوندزده شده‌اند که از میان آن‌ها می‌توان به مالئیک انیدرید، فومارات، متاکریلات‌ها، وینیل سیلان و استایرن اشاره کرد. غلظت مونومر، میزان حلالیت مونومر در مذاب پلیمر، فراریت مونومر، روشی که برای وارد کردن مونومر به مذاب پلیمر انتخاب می‌شود، میزان واکنش‌پذیری مونومر با پلیمر و آغازگر و همچنین استعداد مونومر برای هموپلیمر شدن، همگی عواملی کلیدی برای انتخاب مونومر برای اکستروژن واکنشی مورد نظر است. البته شرایط واکنش نیز از عوامل مؤثر بر روند واکنش است. برای مثال حداکثر دمای مجاز واکنش برای مالئیک انیدرید، متاکریلات به ترتیب ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است [۸-۱۱]. البته باید عنوان کرد که سقف دمای واکنش با افزایش غلظت مونومر یا افزایش فشار افزایش می‌یابد.

۵-۱ پلی‌اولفین‌های اصلاح شده با مالئیک انیدرید

پیوند زدن مالئیک انیدرید به پلی‌اولفین دارای سابقه‌ای ۴۰ ساله است به گونه‌ای که تاکنون توانسته‌اند آن را با موفقیت به پلیمرهایی نظیر LDPE, HDPE, LLDPE



شکل ۲ طرح‌واره کلی واکنش مونومر با پلی‌اولفین [۵]

(۳) تخریب ماده پلیمری در حین فرایند در اثر تنش برشی وارده به آن

(۴) هموپلیمر شدن مونومر در حین فرایند

یکی از چالش‌های اساسی در کاهش میزان واکنش‌های جانبی، کنترل شرایط دستگاهی عملیات است تا بتوان شرایط را به نحوی بهینه کرد که واکنش‌های جانبی در حداقل میزان خود باشند. برای مثال باید اشاره کرد پلیمرهایی نظیر LDPE, HDPE, LLDPE در حین فرایند اکستروژن به دلیل ترکیب رادیکال‌ها با هم، مستعد شاخه‌ای شدن یا شبکه‌ای شدن هستند (شکل ۲)، که در اثر پیش‌روی این نوع واکنش‌ها شاهد ایجاد ژل در محیط واکنش و به تبع آن افزایش گشتاور دستگاه خواهیم بود که مطلوب نیست؛ چرا که موجب صرف انرژی بیشتر و نیز تولید محصول بی کیفیت‌تر خواهد شد. البته باید عنوان کرد که خود پدیده پیوندزنی موجب افزایش گرانی مذاب و در نتیجه مستلزم ایجاد گشتاوری بیش‌تر برای اختلاط خواهد بود. بنابراین باید محتاطانه با افزایش میزان گشتاور روبه‌رو شد. در حالی که پلی‌پروپیلن (PP) بیش‌تر از آن که متحمل واکنش‌های شاخه‌ای شدن یا شبکه‌ای شدن شود، مستعد واکنش تخریبی است که در آن رادیکال‌های ایجاد شده در حین واکنش با شکست بتا (β -scission) مواجه می‌شوند که تحت عنوان "کنترل رئولوژی" شناخته می‌شود (شکل ۳). بدیهی

همچنین محققان دریافته‌اند که با افزایش استایرن، علاوه بر افزایش درصد پیوندزنی شاخص جریان مذاب نیز روندی کاهشی از خود نشان می‌دهد که به نوبه خود صرفه‌جویی در انرژی محسوب می‌شود [۱۴، ۱۵]. تحقیق مشابه نشان داده که در صورت استفاده از یک درصد به نسبت زیاد مالئیک‌انیدرید، افزایش میزان دور پیچ (Screw) منجر به افزایش درصد پیوندزنی و کاهش میزان شاخص جریان مذاب (MFI) خواهد شد. این در حالی است که در همین تحقیق، محققان نتایج معکوس همین گزارش را در صورت استفاده از میزان کمی مالئیک‌انیدرید استنتاج کرده‌اند [۱۶]. باید خاطر نشان کرد که میزان درصد آغازگر مورد استفاده و مونومر مورد نظر هر دو روی خواصی نظیر شاخص جریان مذاب (MFI) و میزان پیوند تشکیل شده در محصول اثر مستقیم دارند که این مورد در اشکال ۴ و ۵ مشهود است.

(ب) پلی‌اتیلن

پیوند زدن مالئیک‌انیدرید به انواع پلی‌اتیلن همواره یکی از علایق محققان و مهندسان در دهه‌های اخیر بوده است، چرا که با توجه به کاربرد روز افزون این پلیمر و همچنین خاصیت ضد قطبی آن این نیاز احساس می‌شود که باید به طریقی خاصیت قطبی به این پلیمر بخشید. از طرفی با مقایسه پلی‌اتیلن با سایر پلی‌اولفین‌ها نظیر پلی‌پروپیلن شاهد پدیده ایجاد اتصالات عرضی (Crosslink)، به عنوان واکنش جانبی غالب هستیم؛ چرا که در واکنش مربوط به پلی‌پروپیلن واکنش جانبی غالب، شکست زنجیر (Chain Scission)

و PP پیوند بزنند؛ به نحوی که این واکنش هم در سامانه‌های پیوسته (Extruder) و هم در سامانه‌های ناپیوسته (Internal Mixer) قابل انجام است.

فرایند پیوندزنی مالئیک‌انیدرید به پلی‌اولفین از سه جنبه قابل بررسی است:

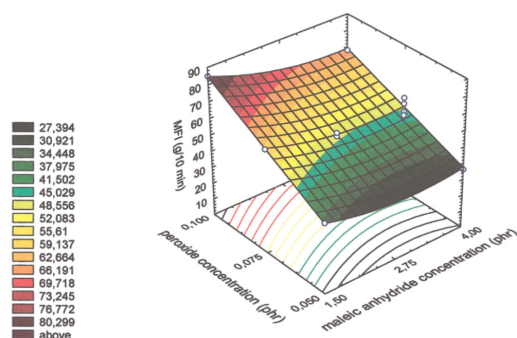
(۱) عاملیت مالئیک‌انیدرید و امکان تشکیل الیگو-مالئیک‌انیدرید: در ابتدا تصور می‌شد که ذرات مالئیک‌انیدرید به صورت جداگانه بر روی زنجیرهای پلی‌اولفین قرار می‌گیرند؛ اما با بررسی بیش‌تر این دیدگاه تغییر کرد.

(۲) توزیع مالئیک‌انیدرید در طول زنجیرهای پلیمری

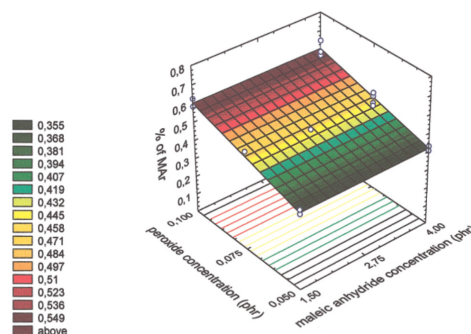
(۳) ارتباط بین ماهیت، میزان پیوندزنی و بقیه جنبه‌های ساختاری پلی‌اولفین (مانند وزن مولکولی، چندتوزیعی و میزان شاخه‌ای بودن)

(الف) پلی‌پروپیلن

پیوند زدن پلی‌پروپیلن نسبت به بقیه پلی‌اولفین‌ها دارای سابقه طولانی‌تری است [۱۲، ۱۳]. این امر مانند بقیه پلی‌اولفین‌ها نیازمند پروکسید است. پلی‌پروپیلن در حضور پروکسید متحمل شکست زنجیر می‌شود (Chain Scission)، پس باید شرایط واکنش و نوع پروکسید را به گونه‌ای انتخاب کرد که واکنش جانبی کمتر دخیل باشد. عموماً پروکسیدهایی مانند دی‌کیومیل‌پرکسید (DCP) به دلیل زمان نیمه‌عمر مناسب واکنش انتخاب می‌شوند. برخی از تحقیقات نشان داده‌اند که برای افزایش درصد پیوندزنی می‌توان از کمک عامل (Coagent) استایرن که الکترون‌دهنده است (Electron Donor) استفاده کرد،



شکل ۵ بررسی اثر میزان مالئیک‌انیدرید و پروکسید بر میزان شاخص جریان مذاب [۱۵]



شکل ۴ اثر درصد مالئیک‌انیدرید و پروکسید بر میزان پیوندزنی [۱۵]

جدول ۴ اثر شرایط فرایند مختلف بر میزان پیوندزنی و واکنش‌های جانبی [۴]

شرایط	حداقل سازی			حداکثر سازی
	اتصالات عرضی	شکست زنجیر	جور پلیمر شدن	پیوندزنی
بازده اختلاط	افزایش	افزایش	افزایش	افزایش
دما	افزایش	کاهش	----	افزایش
فشار	افزایش	کاهش	افزایش	افزایش
غلظت مونومر	----	افزایش	افزایش	افزایش
غلظت رادیکال	کاهش	کاهش	کاهش	افزایش
غلظت عامل ثانویه	----	افزایش	----	افزایش

شده معمولاً در محدوده ۳-۱ درصد گزارش شده است؛ اندازه‌گیری همین مقدار کم، چالش محسوب می‌شود. در ثانی بیش‌تر پلی‌اولفین‌ها علی‌رغم داشتن حلال، حلالیت کمی دارند که این خود عملاً انجام برخی آزمایش‌های شناسایی دقیق مانند تیتراژ را سخت‌تر خواهد کرد [۴]. با این حال در ادامه به برخی از روش‌های مرسوم اشاره می‌شود.

۵-۳-۱ روش شیمیایی

در این روش ابتدا پلیمر مورد نظر را در حلال مناسب حل می‌کنیم تا میزان مونومر آزاد موجود ته‌نشین شود، سپس با حرارت دادن و تیتراژ کردن آن، می‌توان در مورد میزان مونومر پیوند زده شده به ارزیابی نهایی رسید [۴، ۲۰].

۵-۳-۲ طیف سنجی مادون قرمز

طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)، روشی مرسوم برای ارزیابی میزان پیوند انجام شده به ساختار پلی‌اولفین است. در بیشتر پژوهش‌ها از این طیف‌سنجی به عنوان معیاری برای نتیجه‌گیری نهایی استفاده شده است [۴، ۱۵، ۱۹-۲۱]. در این روش هر پیوند متناسب با ماهیتی که دارد قله منحصر به فرد خود را نشان می‌دهد (جدول ۵).

۵-۳-۳ روش رزونانس مغناطیسی هسته

مزیت روش رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) نسبت به بقیه روش‌ها بالاتر بودن میزان دقت آن است که به دو روش قابل انجام است. ۱- هیدروژنی (H NMR) ۲- کربنی (C NMR). اما همان‌طور که عنوان شد این روش به دلیل پایین بودن محدوده میزان پیوندزنی با

است [۱، ۴، ۵]. با این تفاسیر باید شرایطی را برای اکستروژن واکنشی در پلی‌اتیلن به وجود آورد که حداقل میزان اتصالات عرضی را داشته باشیم [۱۷، ۱۸].

۵-۲ پلی‌اولفین‌های اصلاح شده با ترکیبات اکریلاتی

ترکیبات اکریلاتی نیز یکی از مونومرهای شناخته شده برای پیوند زدن به پلی‌اولفین‌ها به شمار می‌آیند. در بیش‌تر پژوهش‌ها، محققان از ترکیب‌های ساده این خانواده نظیر متاکریلات‌ها برای پیوند زدن به پلی‌اولفین مورد نظر استفاده کرده‌اند. در این واکنش‌ها همانند واکنش‌های مشابه از آغازگر برای شروع و پیشروی واکنش‌ها استفاده می‌شود. آغازگرهای مورد استفاده عموماً ترکیب‌های پروکسیدی مانند دی‌کیومیل پروکسید یا ترکیب‌های مشابه هستند [۴]. برخی محققان برآنند که با استفاده از سامانه اکستروژن واکنشی، شرایطی را فراهم آورند که پیوند زدن و آلیاژ کردن را به صورت هم‌زمان انجام دهند. مزیت این کار علاوه بر صرفه اقتصادی و سرعت انجام کار، قابلیت پیوند زدن ترکیبات پیچیده‌تر به پلی‌اولفین است [۱۲، ۱۹].

۵-۳ روش‌های مشخصه‌یابی

روش‌های مشخصه‌یابی (Characterization) عموماً با محدودیت‌های خاصی همراه هستند. اندازه‌گیری میزان مونومر پیوند زده شده نیز از این قاعده مستثنی نیست. به صورت کلی در اندازه‌گیری میزان مونومر پیوند زده شده در حین اکستروژن واکنشی با چند چالش مهم برخورد خواهیم کرد. در مرحله اول چون میزان مونومر پیوند زده شده با توجه به پژوهش‌های انجام

جدول ۵ قله FTIR مربوط به مواد مرسوم پیوندزده شده به پلی‌اولفین‌ها [۴]

Grafted monomer	Functional group	Comment	IR band(s) cm^{-1} ^a
MAH	C=O	Single unit	1792 ^b , 1860
MAH	C=O	Attributed to oligo(MAH), also α , β -unsaturated anhydride	1784 ^b , 1860
Maleic acid	C=O		1713
DBM	C=O		1736
GMA	C=O		1730
HEMA	C=O, OH		1730, 3420
AA	C=O		1710
VTMS	C-OSiMe ₃		799, 1088, 1192
IPO	-C(O-)(=N-)		1658
Oxazoline (2)	-C(O-)(=N-), C=O		1671, 1734

۶ نتیجه‌گیری

پیوند زدن مونومر قطبی، روشی مناسب برای بهبود ضعف پلی‌اولفین‌های غیرقطبی است که می‌تواند قابلیت‌هایی نظیر ۱- امکان آلیاژ شدن با پلیمرهای قطبی نظیر نایلون‌ها، ۲- افزایش میزان چسبندگی به سطوح فلزی و ۳- استفاده به عنوان سازگارکننده (Compatibilizer) در آلیاژهای پلیمری را فراهم آورد.

محدودیت‌هایی همراه است؛ چرا که برخی پیوندهای موجود در ماده یا ساختار بلوری موجود در ماهیت پلیمر، ممکن است منجر به نشان دادن قله‌هایی شود که نتیجه آن ایجاد اشتباه در تفسیر قله‌های موجود است [۴].

مراجع

- Xanthos M., *Reactive Extrusion: Principles and Practice*, Hanser Publishers (Germany), **1992**.
- Tzoganakis C., *Reactive Extrusion of Polymers: A Review*, *Advances in Polymer Technology*, 4, 321-330, **1989**.
- Razavi Aghjeh M., Nazockdast H., Assempour H., Parameters Affecting the Free-radical Melt Grafting of Maleic Anhydride onto Linear Low-density Polyethylene in an Internal Mixer, *Journal of Applied Polymer Science*, 1, 141-149, **2006**.
- Moad G., *The Synthesis of Polyolefin Graft Copolymers by Reactive Extrusion*, TCI, **1998**.
- Passaglia E., Coiai S., and Augier S., Control of Macromolecular Architecture During the Reactive Functionalization in the Melt of Olefin Polymers, *Progress in Polymer Science*, 9, 911-947, **2009**.
- Janssen L., *Reactive Extrusion Systems*, Marcel Dekker, New York, **2004**.
- Chung T M., *Functionalization of Polyolefins*, 1st Edition, U.S.A, **2002**.
- Zhu Y., An L., and Jiang W. Monte Carlo Simulation of the Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene at Higher Temperature, *Macromolecules*, 10, 3714-3720, **2003**.
- Wu W., *Mechanistic Studies of Radical-mediated Polyolefin Modifications*, Queen's University, Canada, **2009**.
- Moad G., Solomon D H., *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2nd Edition, U.S.A, **2006**.
- Brandrup, J., Immergut, E.H., *Handbook Polymer*, Eds. Wiley, 3rd Edition, New York, **1989**.
- Oromehie A, Hashemi S. A., Meldrum I. G., Waters D. N ., Functionalisation of Polypropylene with Maleic Anhydride and Acrylic Acid for Compatibilising Blends of Polypropylene with Poly (Ethylene Terephthalate), *Polymer International*, 1, 117-120, **1997**.
- Krause-Sammartino L., Lucas J. C., Reboredo M. M., Aranguren M. I., Maleic Anhydride Grafting of Polypropylene: Peroxide and Solvent Effects, *Plastics, Rubber and Composites*, 3, 117-123, **2006**.
- Li Y., Xie X-M., Guo B-H., Study on Styrene-assisted Melt Free-radical Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene, *Polymer*, 8, 3419-3425, **2001**.
- Bettini S., Ruvolo Filho A., Styrene-assisted Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Processing, *Journal of Applied Polymer Science*, 3, 1430-1438, **2008**.
- Bettini S., Agnelli J., Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Processing. II. Effect of Rotor Speed and Reaction Time, *Journal of Applied Polymer Science*, 2, 256-263, **1999**.
- Samay G., Nagy T., White J L., Grafting Maleic Anhydride and Comonomers onto Polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 11, 1423-1433, **1995**.
- Li C., Zhang Y., Zhang Y., Melt Grafting of Maleic Anhydride onto Low-density Polyethylene/polypropylene Blends, *Polymer Testing*, 2, 191-195, **2003**.
- Jahani Y., Goudarzian N., Rheology and Morphology of Polypropylene in Situ Grafted and Blended with Methyl Methacrylate/n-buthylacrylate Copolymer, **2015**.
- Gaylord N. G., Kumar V., Mehta R., Tazi M., High Density Polyethylene-g-maleic Anhydride Preparation in Presence of Electron Donors, *Journal of Applied Polymer Science*, 2, 359-371, **1989**.
- Bettini S., Agnelli J., Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Extrusion, *Journal of Applied Polymer Science*, 13, 2706-2717, **2002**.
- Chanda M., Roy S. K., *Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications*, CRC press, Chanda, **2008**.
- Subramanian M. N., *Polymer Blends and Composites: Chemistry and Technology*, John Wiley & Sons, U.S.A, **2017**.
- Kaminsky W., Polyolefins, in *Handbook of Polymer Synthesis*, CRC Press, 11-82, U.S.A, **2004**.

واژه‌های کلیدی:

لاتکس پلیمری
تشکیل فیلم
ماده فعال سطحی
ریز ساختار سطح

معرفی برخی از مهم‌ترین چالش‌های تشکیل فیلم لاتکسی پلیمری

رضا شیری، سمیه قاسمی‌راد*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

لاتکس، پراکنه کلوئیدی ذرات پایدارشده به کمک ماده فعال سطحی در آب است. فیلم‌های لاتکسی در اثر وجود چهار نوع تنش عمده هیدرودینامیکی، موئینگی کشسان، موئینگی و جمع‌شدگی پس از طی سه مرحله تغلیظ، هجوم هوا و تغییر شکل موئینگی تشکیل می‌شوند. در تشکیل فیلم از لاتکس پلیمری، سرعت تبخیر بستر تأثیر چشمگیری بر یکپارچگی و مشخصات نهایی فیلم دارد؛ به طوری که با افزایش سرعت تبخیر بستر، یکپارچگی فیلم نهایی کاهش می‌یابد. در این سامانه‌ها، ماده فعال سطحی با وجود تأثیر مثبت بر پایداری ذرات کلوئیدی و جلوگیری از تجمع خودبه‌خودی آن‌ها، ضخامت فیلم را در لبه‌ها افزایش می‌دهد. چالش دیگر در تشکیل فیلم‌های لاتکسی اندازه و شکل هندسی فیلم است؛ به طوری که سرعت خشک شدن در هندسه دایره‌ای از لبه دایره به سمت مرکز در نقاط مختلف واقع بر محیط، یکسان و در هندسه مستطیلی در راستای دو ضلع، متفاوت است. چالش دیگر تشکیل فیلم لاتکسی، ایجاد طرح‌های همرفتی سطحی در اثر مصرف گرمای نهان حین تبخیر بستر در فصل مشترک مایع - هوا و ایجاد اختلاف دما یا غلظت از کف به سطح است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

ghasemirad@modares.ac.ir

۱ مقدمه

لاتکس، پراکنه کلوئیدی ذرات پلیمری با قطر چند صد نانومتر در آب است که در صورت پایداری، باوجود حرکات براونی (Brownian Motion) در اثر عدم تعادل نیرو بین ذرات کلوئیدی و مولکول‌های حلال محیط، در درازمدت ته‌نشین نمی‌شود [۱]. مصرف لاتکس در سراسر جهان به طور چشمگیری افزایش یافته است. تولید لاتکس در سال ۱۹۹۵، ۶ میلیون تن بوده و امروزه به ۲۵ میلیون تن در سال رسیده است [۲]. لاتکس را می‌توان از طریق پلیمری شدن امولسیون طیف وسیعی از مونومرها مانند اکریلات (متیل متاکریلات، بوتیل اکریلات، اتیل هگزیل اکریلات)، استایرن، وینیل استات، بوتادیان و همچنین کوپلیمرها تهیه کرد. بهره‌گیری از سامانه‌های پایه آبی به دلیل رفع مشکل اشتعال‌پذیری و سمیت ناشی از حلال‌های فرار آلی از یک سو و کاهش هزینه از سوی دیگر، توجه محققان و صنعتگران را به خود جلب کرده است. لاتکس‌ها در زمینه‌های متنوع همچون داروسازی، رنگ، پوشش، جوهرچاپ، درزگیر و افزودنی ساختمانی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳]. به علاوه، به دلیل گرانی کم پراکنه‌های لاتکسی، می‌توان از مقدار بیشتری جامد استفاده کرد. این امر به کاهش زمان فرآیند پوشش‌دهی زیرآیند می‌انجامد. این ذرات معمولاً حدود ۵۰ درصد از وزن پراکنه را تشکیل می‌دهند [۴]. به منظور بهبود خواص این پوشش‌ها، عموماً از دو پلیمر با دمای انتقال شیشه‌ای (Glass Transition)، T_g ، پایین و بالا استفاده می‌شود که جزء دارای T_g پایین مسئولیت جلوگیری از رشد ترک و اتلاف انرژی ضربه به صورت گرما و جزء دارای T_g بالا مسئولیت حفظ خواص مکانیکی فیلم را بر عهده دارد [۵]. به منظور تشکیل فیلم یکپارچه لاتکسی کنترل عواملی همچون پایداری، قابلیت تغییر شکل، مدول و قابلیت ائتلاف ذرات ضروری است [۶]. در غیر این صورت، احتمال ایجاد شکست‌هایی نظیر ترک‌خوردگی، خرد شدن و چروکیدگی در سطح وجود دارد. با طراحی مناسب اجزا و شرایط خشک شدن این سامانه‌ها می‌توان از مزایای متعدد آن‌ها بهره برد. در این مقاله، برخی از چالش‌های تشکیل فیلم سامانه‌های لاتکسی پلیمری معرفی می‌شود. به دلیل اهمیت پایداری کلوئید پیش از استفاده، ابتدا نظریه DLVO (Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeek Theory)

و سپس مراحل خشک شدن لاتکس تبیین شده، در ادامه به عواملی نظیر توزیع ماده فعال سطحی، هندسه خشک شدن، چین خوردگی و ریزساختار سطح فیلم پرداخته می‌شود.

۲ پایداری سامانه کلوئیدی طبق نظریه DLVO کلاسیک و اصلاح شده

پایداری پراکنه کلوئیدی اولین بار توسط شولتز (Schultz) و هاردی (Hardy) مطالعه شد [۴]. پایداری کلوئیدی را می‌توان با بررسی انرژی برهم‌کنش جاذبه وان‌دروالسی و دافعه الکترواستاتیک بین دو ذره منفک تعیین کرد. ابرهای الکترونی اتم‌ها و مولکول‌های ذره کلوئیدی به علت اثرات کوانتومی، نوسان می‌کنند. عدم تقارن بار الکتریکی حتی در اتم‌ها و مولکول‌های غیر قطبی خنثی در اثر نوسان لحظه‌ای به تولید دو قطبی می‌انجامد. دو قطبی الکتریکی منجر به ایجاد میدان الکتریکی و تأثیر بر مولکول‌های مجاور از طریق تغییر توزیع الکترون و ایجاد قطبیت در آن‌ها می‌شود. قدرت دوقطبی به قطبش‌پذیری الکترون‌ها وابسته است. جاذبه وان‌دروالسی میان دو مولکول، کوچک اما بین دو جسم ماکروسکوپی قابل توجه است. جاذبه وان‌دروالسی بین دو کره هم‌اندازه با شعاع R و فاصله دو مرکز r طبق رابطه ۱ بدست می‌آید:

$$U_{vdw} = -\frac{AR}{12(r-2R)} \quad (1)$$

A ثابت همکر (Hamaker) است که از رابطه $A = \pi^2 C_{vdw} \rho_1 \rho_2$ به دست می‌آید. C_{vdw} ثابت وان‌دروالس و وابسته به ثابت دی الکتریک و چگالی مولکولی جزء i است. مقدار دافعه الکترواستاتیک به بار یا پتانسیل روی سطح ذره و بستر بستگی دارد. اثر متقابل انرژی برهم‌کنش الکترواستاتیک بین دو ذره با استفاده از رابطه ۲ تعیین می‌شود:

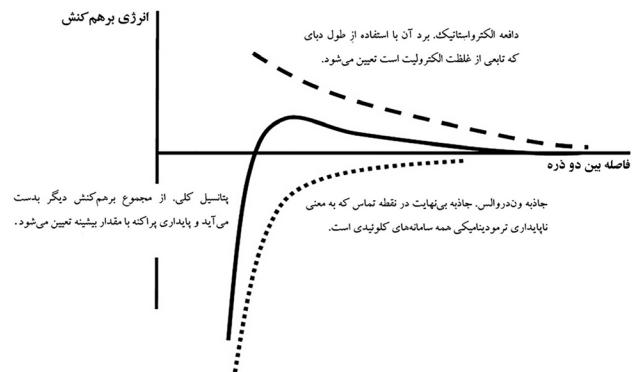
$$U_{elec} = 2\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi^2 \exp(-\kappa(r-2R)) \quad (2)$$

که ϵ ، ϵ_0 ، ψ ، κ به ترتیب نفوذپذیری محیط و خلا، پتانسیل سطح ذرات و وارون طول دبای هستند. طول دبای معیاری از محدوده فواصلی است که بارهای الکترواستاتیک در آن قابل توجهند. این مشخصه، تابعی

سپری شدن زمان طولانی می‌شود. نظریه اصلاح شده DLVO، نیروهای ساختاری را نیز در نظر گرفته است [۷]. به طوری که برای سطوح آب دوست و آب گریز به ترتیب نیروهای دافعه آب دوستی و نیروهای جاذبه آب گریز لحاظ شده است [۸].

۳ نحوه تشکیل فیلم لاتکسی

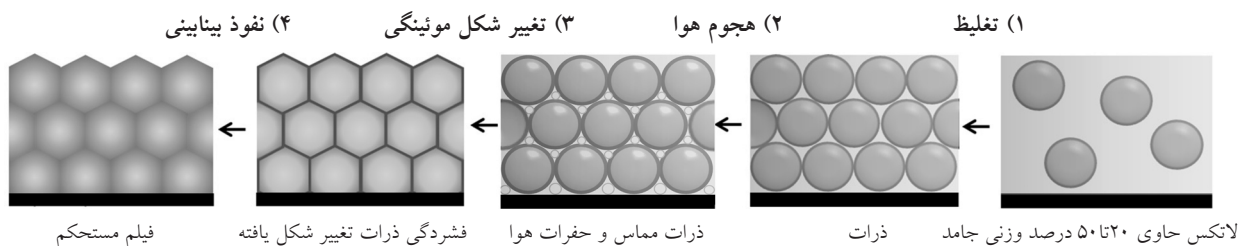
به منظور شرح نحوه تشکیل فیلم لاتکسی، مراحل اصلی خشک شدن و تنش‌های مؤثر در این فرایند مورد بررسی قرار می‌گیرد. این مراحل شامل تغلیظ، هجوم هوا، تغییر شکل موئینگی و نفوذ بینابینی است (شکل ۲) [۶]. در مرحله اول، آب توده تبخیر شده، لاتکس به صورت ذرات کاملاً فشرده در آب تغییر می‌یابد. کاهش کسر حجمی آب، ϕ_w ، معادل با افزایش کسر حجمی هوا، ϕ_a ، است (شکل ۳) [۶]. در این حالت، با تبخیر بیشتر آب، هوا به فیلم نسبتاً یکپارچه هجوم آورده، منجر به ایجاد شکاف‌هایی در فیلم می‌شود (شکل ۲). هجوم هوا سبب افزایش فشار و تغییر شکل تدریجی ذرات به صورت چند وجهی می‌شود. این تغییر شکل، به نرمی ذرات وابسته است به طوری که با افزایش نرمی ذرات، تغییر شکل سریع‌تر و بیش‌تر خواهد بود. ذرات نرم با گذشت زمان تدریجاً تغییر شکل یافته، تنش موئینگی را آزاد می‌کنند (شکل ۳ الف). اما ذرات سخت در مقیاس زمانی آزمون قادر به تغییر شکل چندان نبوده، پل‌های موئینگی با تبخیر از بین می‌روند (شکل ۳ ب). به عبارت دیگر، چنانچه T_g پلیمر در حضور آب کمتر از دمای اتاق و بیشتر از حداقل دمای تشکیل فیلم (Minimum Film Formation Temperature) باشد، ذرات تغییر شکل داده، سلول‌های چندوجهی ایجاد می‌کنند [۹]. اما فیلم



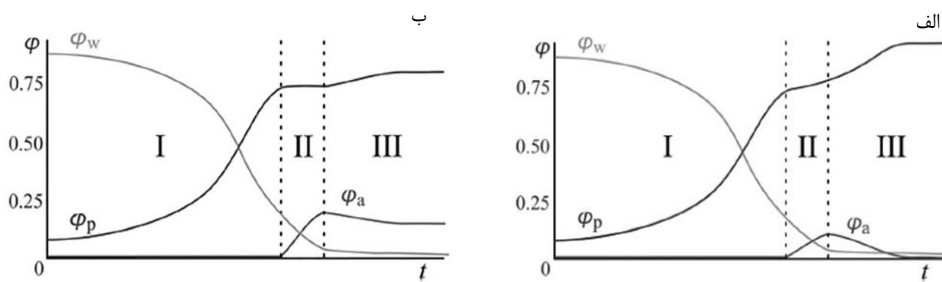
شکل ۱ پتانسیل برهم‌کنش کلی حاصل از جمع پتانسیل‌های دافعه الکترواستاتیک و جاذبه وان‌دروالسی. بیشینه پتانسیل کلی معیاری از پایداری کلویید است [۴].

از غلظت الکتروولیت است، زیرا یون‌های باردار مانع از اثرات الکترواستاتیک و موجب کاهش دافعه بین دو ذره باردار می‌شوند.

مفهوم نظریه کلاسیک DLVO جمع‌پذیری پتانسیل‌های برهم‌کنش سامانه به صورت حاصل جمع جاذبه وان‌دروالسی و دافعه الکترواستاتیک است (شکل ۱). در فواصل کم، پتانسیل واگرایی وان‌دروالسی حاکم بوده اما به دلیل عملکرد دافعه الکترواستاتیک در بُرد بلندتر نسبت به جاذبه وان‌دروالسی، اثر آن بر کل پتانسیل مشهود است. در صورتی که مقدار بیشینه پتانسیل بیشتر از انرژی حرارتی سامانه باشد، پراکنه به طور سینتیکی پایدار است. اضافه کردن الکتروولیت منجر به کاهش دافعه الکترواستاتیک و افزایش جاذبه وان‌دروالسی می‌شود. بنابراین، افزودن نمک به پراکنه کلوییدی منجر به تجمع ذرات و ناپایداری سامانه با



شکل ۲ مراحل اصلی تشکیل فیلم لاتکسی ذرات قابل تغییر شکل، اصلاح شده با استفاده از مراجع [۶ و ۹].



شکل ۳ تخمین کسر حجمی آب، ϕ_w ، کسر حجمی هوا، ϕ_a ، و کسر حجمی پلیمر، ϕ_p ، برای ذرات نرم و (ب) ذرات سخت [۶].

هیدرودینامیکی ناشی از جریان آب بوده، باعث انتقال ذرات به لبه می‌شود. در تنش موئینگی کشسان، ناحیه مرکزی سیال تمایل به کمینه‌سازی انرژی خود داشته، به یکپارچگی ذرات در لبه خارجی فیلم می‌انجامد. این فرایند سبب چروکیدگی (Wrinkling) سطح فیلم می‌شود. مقدار این تنش را می‌توان از رابطه ۴ به دست آورد:

$$\sigma_{ec} = \frac{\gamma \cos \theta}{d} \quad (۴)$$

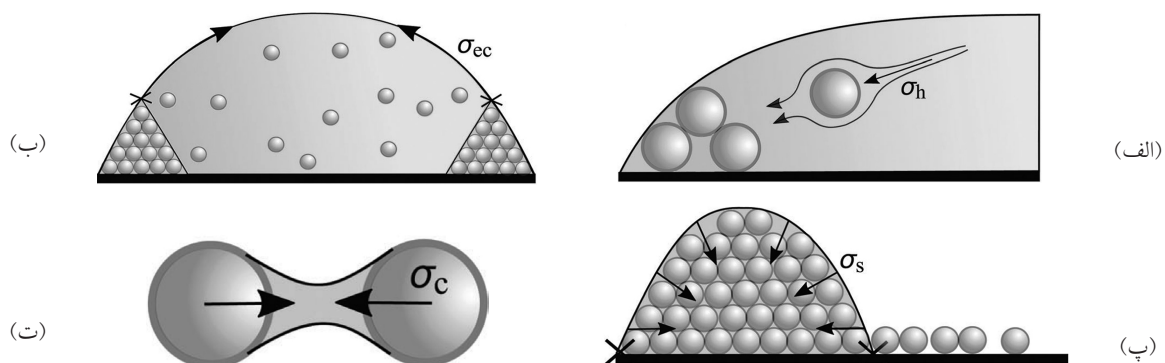
که در آن γ ، θ و d به ترتیب کشش سطحی مایع، زاویه بین قطره و زیرآیند و ضخامت لایه بالایی است. تنش جمع‌شدگی (Shrinkage) (شکل ۴ پ) و تنش موئینگی (Capillary) (شکل ۴ ت) در آخرین مرحله خشک شدن غالب می‌شوند. در تنش موئینگی، پل

حاصل از نظر مکانیکی ضعیف بوده، استحکام مکانیکی با گذشت زمان یا عملیات حرارتی و نفوذ پلیمرها در فصل مشترک ذرات مجاور افزایش می‌یابد.

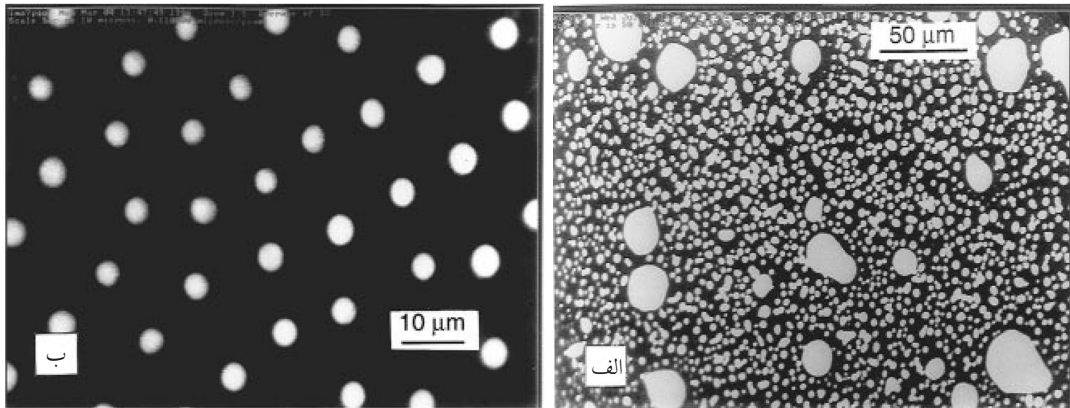
این مراحل تحت تأثیر چهار نوع تنش اصلی رخ می‌دهد. تنش هیدرودینامیکی (Hydrodynamic) (شکل ۴ الف) و تنش موئینگی کشسان (Elasto-capillary) (شکل ۴ ب) که در آغاز فرایند خشک شدن ایفای نقش می‌کنند [۶]. تنش هیدرودینامیکی برای ذرات کروی از نسبت نیروی استوکس به سطح ذره به دست می‌آید، رابطه ۳:

$$\sigma_h = \frac{\xi u}{R^2} = \frac{6\pi\eta u}{R} \quad (۳)$$

که در آن u ، ξ و η به ترتیب ضریب اصطکاک استوکس، سرعت ذرات و گرانیروی سیال است. تنش



شکل ۴ تصاویر چهار تنش اصلی مؤثر در فرایند خشک شدن لاتکس: تنش هیدرودینامیکی، σ_h ، تنش موئینگی کشسان، σ_{ec} ، تنش جمع‌شدگی، σ_c ، و تنش موئینگی، σ_s [۶].



شکل ۵ ریزساختار سطح فیلم خشک شده PMMA/PS در تولوئن با نرخ تبخیر (الف) ۰/۵۲ و (ب) ۰/۰۲۲ گرم بر ساعت [۱۰].

دست یافت (شکل ۵ ب).
واکشش بین سطحی (Interfacial Tension) اجزای
سامانه، پلیمر متمایل به تشکیل نواحی سطحی را تعیین
می‌کند (شکل ۶)، روابط ۷ تا ۹.

$$\gamma_{P_1-air} + \gamma_{P_2-air} + \gamma_{P_2-P_1} = 0 \quad (7)$$

$$\gamma_{P_1-air} \sin \theta_1 = \gamma_{P_2-P_1} \sin \theta_2 \quad (8)$$

$$\gamma_{P_1-P_2} \cos \theta_1 + \gamma_{P_2-P_1} \cos \theta_2 = \gamma_{P_2-air} \quad (9)$$

۵ توزیع ماده فعال سطحی

مواد فعال سطحی نقش مهمی در تعیین ساختار پراکنه
غلیظ دارند [۱۱]. هنگامی که ذرات لاتکس با لایه‌ای از
مواد فعال سطحی پوشیده می‌شوند، پراکنه می‌تواند تا

آبی بین ذرات شکسته شده، ذرات به یکدیگر نزدیک
می‌شوند. بیشینه تنش موئینگی را می‌توان از تقسیم
بیشینه نیروی موئینگی بین دو کره مشابه بر سطح
تماس محاسبه کرد، رابطه ۵.

$$\sigma_c = \frac{4\pi\gamma \cos \theta}{3R} \quad (5)$$

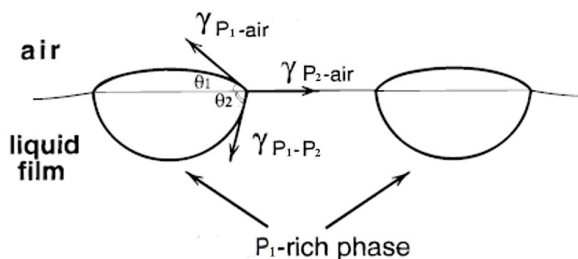
تنش جمع‌شدگی در آخرین مرحله تبخیر توده آب رخ
داده، با افزایش فشار باعث فشردگی و تغییر شکل ذرات
در کنار یکدیگر می‌شود. توانایی ذرات برای تغییر شکل
و پرکردن حفره‌ها ضامن تشکیل فیلم بدون نقص
خواهد بود [۹]. در فیلم‌های بدون حفره، این ذرات به
وسیله فشار لاپلاس ناشی از کشش سطحی بین هوا و
پلیمر در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. فشار لاپلاس را
می‌توان از رابطه ۶ به دست آورد:

$$p_{Lap} = \alpha \gamma_{p/a} / R \quad (6)$$

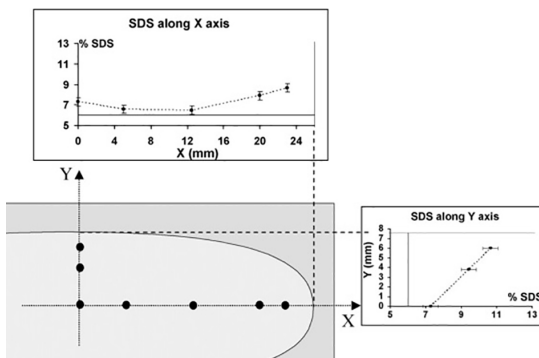
که α عدد ثابت است.

۴ ریزساختار سطح فیلم

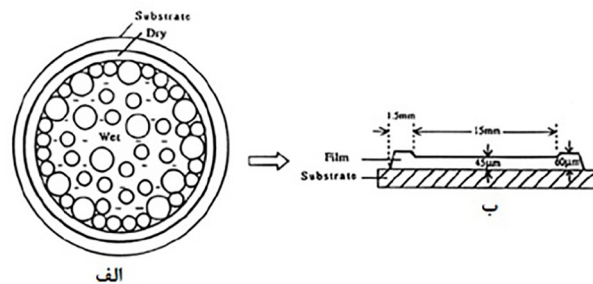
نرخ تبخیر حلال، تأثیر بسزایی بر ریزساختار سطحی
فیلم ریخته‌گری شده از محلول مشترک دو پلیمر و
اثر ناچیزی بر ریزساختار عمقی آن دارد. تبخیر سریع
حلال باعث ایجاد توزیع غیریکنواخت از نواحی بزرگ
و کوچک غنی از یک پلیمر در سطح می‌شود (شکل ۵
الف) [۱۰]. با کاهش نرخ تبخیر می‌توان به توزیع
منظمی از نواحی تک اندازه غنی از یک پلیمر در سطح



شکل ۶ طرح‌واره قطرات P1 در سیال فصل مشترک فیلم مایع P2-P1 در
سرعت تبخیر پایین [۱۰].



شکل ۸ غلظت SDS در سطح فیلم به عنوان تابعی از موقعیت از لبه و مرکز [۱۲].



شکل ۷ (الف) خشک شدن قطره از لبه به مرکز. ناحیه مرکزی دارای تراکم ذرات پایین تر نسبت به لبه است. (ب) وجود حلقه ضخیم در اطراف مرکز نازک در فیلم‌های حاصل از پراکنه‌های حاوی سطح فعال [۱۱].

یکسان نبوده، فیلم لاتکسی در راستای ضلع بزرگ‌تر، سریع‌تر خشک می‌شود (شکل‌های ۹ پ و ت). خشک شدن فیلم لاتکسی تحت تأثیر اندازه و شکل هندسی آن است.

۷ چین خوردگی

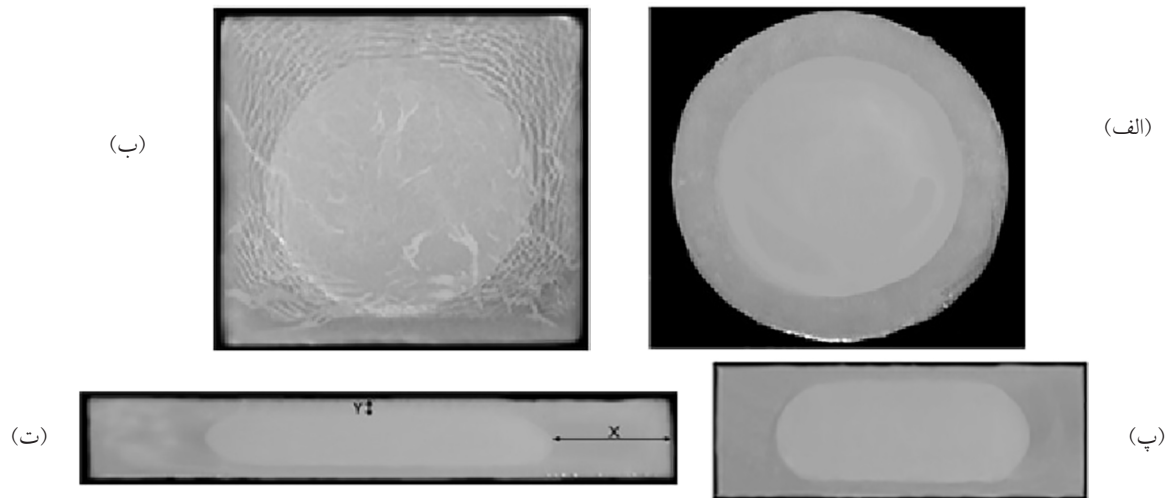
فرایند تجمع موضعی ذرات یا اجزای حل شده در حین خشک شدن سبب بروز پدیده‌های نامطلوب مانند نایکنواختی ناشی از جریان مارانگونی (Marangoni) می‌شود [۱۴]. فیلم‌های متشکل از محلول‌های پلیمری دو جزئی در طول فرایند تشکیل، تحت تأثیر تغییرات غلظت حلال قرار دارند. در صورت طولانی بودن زمان تشکیل فیلم، عوامل مؤثر بر ریزساختار افزایش می‌یابد. در این شرایط، در بازه زمانی مشخص، غلظت حلال در فصل مشترک هوا-مایع و لایه مجاور نسبت به توده کمتر است. جدایی فازی می‌تواند از سطح آغاز شده، در توده ادامه یابد. با تنظیم سرعت تبخیر و نسبت اجزای پلیمری در حلال مشترک می‌توان طرح‌های مقارنی به دست آورد. این روش، اساس تهیه فیزیکی فیلم‌های پلیمری ریزمتخلخل بر مبنای جدایی فازی ترمودینامیکی دو ماده امتزاج‌ناپذیر از حلال مشترک با کنترل دما یا تبخیر حلال است [۱۵]. با اعمال اختلاف عمودی دما و فراتر از آستانه ناپایداری، جریان همرفتی ناشی از کشش سطحی و/یا شناوری (Bouyancy) در لایه اتفاق افتاده، در فیلم سیال در حال خشک شدن با فصل مشترک افقی هوا-مایع به تشکیل سطح موج دو بعدی منظم و مقارن می‌انجامد. در سیالات ساده،

درصد بالایی از جامد پایدار باقی بماند. شست و شوی سامانه از مواد فعال سطحی سبب تغییر کشش سطحی ذرات و کاهش دافعه کولومبی (Coulombic) و در نتیجه ایجاد دلمه می‌شود. این جزء علاوه بر اثرگذاری بر پایداری کلئیدی، بر فرایند تشکیل فیلم و ریزساختار آن مؤثر است. خشک شدن لاتکس حاوی ماده فعال سطحی از لبه به مرکز اتفاق می‌افتد. در نزدیکی لبه، خشک شدن سریع‌تر رخ داده، نزدیک به مرکز، لاتکس به صورت پراکنه کلئیدی درآمده، دیرتر خشک می‌شود. به علاوه، معمولاً لبه فیلم حاصل ضخیم‌تر و مرکز آن نازک‌تر خواهد بود (شکل ۷).

شکل ۸ سطحی غنی از ماده فعال سطحی سدیم دودسیل سولفات (SDS) را در لاتکس کوپلیمری اکریلیکی نشان می‌دهد [۱۲]. مقدار ماده فعال سطحی در امتداد محور Y نسبت به امتداد محور X بیشتر بوده، از مرکز به لبه افزایش می‌یابد. غلظت بالاتر ماده فعال سطحی در لبه ناشی از جریان آب از مرکز برای جبران نرخ تبخیر بالاتر نواحی نازک‌تر است. در این حالت، ماده فعال سطحی همراه با ذرات به سمت بیرون هدایت می‌شود.

۶ هندسه خشک شدن

در هندسه دایره‌ای سرعت خشک شدن لبه به سمت مرکز در تمام نقاط محیط لبه یکسان است (شکل ۹ الف) [۱۳]. در هندسه مربعی سرعت خشک شدن لبه در راستای قطر بیشتر بوده، به ایجاد ناحیه‌ای دایره‌ای از سیال در مرکز می‌انجامد، (شکل ۹ ب). در هندسه مستطیلی، سرعت خشک شدن لبه‌ها در راستای اضلاع،



شکل ۹ تصاویر خشک شدن فیلم‌های کلونیدی با هندسه‌ها و اندازه‌های متفاوت [۱۳].

گرمای نهان را مصرف و اختلاف دما از کف به سطح ایجاد می‌کند. نوسانات دمایی موضعی در فصل مشترک مایع- هوا به ایجاد نقاط داغ (Hot spot) گذرا می‌انجامد. نقطه داغ گذرا در سطح باعث کاهش کشش سطحی موضعی در فصل مشترک مایع- هوا می‌شود [۱۵]. بنابراین در محل نقطه داغ، دره (Valley) شکل می‌گیرد. با افزایش دما دره به زیرآیند نزدیک شده، کشش سطحی کاهش می‌یابد. بنابراین این ناپایداری تشدید شده و به افزایش فاصله بین دره و قله می‌انجامد.

جریان همرفتی ناشی از شناوری (همرفت ریلی- بنارد) از اختلاف چگالی سیال وابسته به دما حاصل شده و با عدد ریلی (Rayleigh) توصیف می‌شود، رابطه ۱۱.

$$Ra = g\beta\Delta Td^3 / \nu k \quad (11)$$

که β و g به ترتیب ضریب انبساط حرارتی و شتاب جاذبه هستند. عدد ریلی بحرانی برای فیلم‌های سیال دارای سطح بالایی آزاد برابر با ۶۶۹ است. از آنجایی که $Ma \propto d$ و $Ra \propto d^3$ است، جریان همرفتی ناشی از شناوری در فیلم‌های ضخیم حاکم بوده در حالی که در فیلم‌های نازک‌تر از تقریباً ۱ میلی‌متر، مارانگونی از ریلی بزرگتر بوده، جریان همرفتی ناشی از اختلاف کشش سطحی، ایفای نقش می‌کند. اما، در فیلم‌های نسبتاً ضخیم چند میلی‌متری هر دو نوع جریان همرفتی رخ داده و شرط ناپایداری فیلم از رابطه ۱۲ به دست می‌آید:

طرح‌های همرفتی با کاهش اختلاف دما در ضخامت فیلم از بین رفته، سامانه به رژیم انتقال حرارت هدایتی برمی‌گردد. اما در سیالات پلیمری، در حداقل دو مورد، طرح‌های منظم در اثر جریان همرفتی ایجاد می‌شود: (۱) حین تبخیر حلال از فیلم‌های مایع ریخته‌گری شده از محلول‌های پلیمری، طرح‌های همرفتی در سرعت مشخصی از تبخیر حلال ظاهر شده، با انتقال ماده به حالت شیشه‌ای منجمد می‌شوند (۲) در اثر گرمایش سطح زیرین فیلم بدون حلال، مونومر یا الیگومر و سرمایش سطح بالایی آن که در این سامانه‌ها عامل محدودکننده گرانشی سیال است؛ زیرا با افزایش آن جریان همرفتی کاهش می‌یابد [۱۴].

جریان همرفتی ناشی از کشش سطحی (همرفت بنارد- مارانگونی) از اختلاف کشش سطحی وابسته به دما در لایه نازک سیال حاصل می‌شود. تعادل بین نیروهای تحت حاکمیت کشش سطحی و اتلاف ناشی از اصطکاک گرانشی و نفوذ حرارتی با عدد بی‌بعد مارانگونی نشان داده می‌شود، رابطه ۱۰:

$$Ma = [-(d\gamma / dT)\Delta Td] / \rho\nu k \quad (10)$$

که T ، k و ν به ترتیب، دما، ضریب نفوذ حرارتی و گرانشی سینماتیک سیال هستند. آغاز جریان همرفتی در مارانگونی بحرانی ۸۰ است. در فیلم‌های ریخته‌گری شده از محلول، تبخیر حلال در فصل مشترک مایع- هوا

۸ نتیجه گیری

فیلم یکپارچه و مستحکم از لاتکس پلیمری پس از ریخته‌گری، تغلیظ، هجوم هوا و تغییر شکل موئینگی و نفوذ بینابینی ذرات شکل می‌گیرد. این فرایند پیچیده تحت تأثیر عوامل متعدد از جمله نرخ تبخیر بستر، حضور ماده فعال سطحی و هندسه خشک شدن است. اختلاف دما و غلظت از کف به سطح نیز عامل تشکیل فیلم موج در اثر نوسانات کشش سطحی ناشی از انتقال حرارت و/یا انتقال جرم است.

$$Ra / Ra_c + Ma / Ma_c = 1 \quad (12)$$

به علاوه، دمای بحرانی جریان همرفتی، ΔT_c ، را می‌توان از رابطه ۱۰ محاسبه کرد:

(۱۳)

$$\Delta T_c = (\nu k) \{ [d\gamma / dT] d / (Ma_c \rho) + g\beta d^3 / Ra_c \}^{-1}$$

مراجع

1. Boteroa J., Láineza M., Acostab D., Martínezc J., Water-Based Adhesive Formulations for Rubber to Metal Bonding Developed by Statistical Design of Experiments, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 53, 58-65, **2017**.
2. Leung D.Y., Szeffler S.J., Akdis C.A., Sampson H., Bonilla F.A., Pediatric Allergy: Principles and Practice, Elsevier Health Sciences, USA, **2015**.
3. Zheng W., Sauer D., McGinity J.W., Influence of Hydroxyethylcellulose on the Drug Release Properties of Theophylline Pellets Coated with Eudragit RS 30 D, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 59, 147-154, **2004**.
4. Keddie J., Routh A.F., Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Properties, Springer Science & Business Media, London, **2010**.
5. Feng J., Winnik M., Shivers R., Clubb B., Polymer Blend Latex Films: Morphology and Transparency, *Macromolecules*, 28, 7671-7682, **1995**.
6. Kooij H., Kerkhof G., Sprakel J., A Mechanistic View of Drying Suspension Droplets, *Soft Matter*, 12, 2807-2978, **2016**.
7. Laskowski J., Coal Flotation and Fine Coal Utilization, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
8. Han Y., Hwang G., Park S., Flores A., Jo E., Eom I., Tong M., Kim H., Kim H., Stability of Carboxyl-Functionalized Carbon Black Nanoparticles: The Role of Solution Chemistry and Humic Acid, *Environ. Sci. Nano*, 4, 800-810, **2017**.
9. Nawaz Q., Rharbi Y, Various Modes of Void Closure During Dry Sintering of Close-Packed Nanoparticles, *Langmuir*, 26, 1226-1231, **2010**.
10. Kumacheva E., Li L., Winnik M., Shinozaki D., Direct Imaging of Surface and Bulk Structure in Solvent Cast Polymer Blend Films, *Langmuir*, 13, 2483-2489, **1997**.
11. Feng J., Winnik M., Shivers R., Clubb B., Polymer Blend Latex Films: Morphology and Transparency, *Macromolecules*, 28, 7671-7682, **1995**.
12. Arnold C., Klein G., Maaloum M., Ernstsson M., Larsson A., Marie P., Holl Y., Surfactant Distribution in Waterborne Acrylic Films: 2. Surface Investigation, *Colloid Surf. A*, 25, 58-68, **2011**.
13. Nassar M., Gromer A., Thalmann F., Hébraud P., Holl Y., Velocity of Lateral Drying Fronts in Film Formation by Drying of Colloidal Dispersions. A 2D Simulation, *Polymer*, 511, 424-433, **2018**.
14. Sun X., Yan H., Lieberwirth I., Pattern Formation and Morphology in the Course of Drying a Droplet of a Ternary Polymer Solution, *J. Appl. Polym. Sci.*, 129, 1784-1792, **2012**.
15. Song M., Hourston D., Pang Y., Surface Dynamics during Latex Film Formation, *Prog. Org. Coat.*, 40, 167-173, **2000**.

واژه‌های کلیدی:

اسفنج
بلورینگی
نانوذره
عامل حباب‌زا
نانوکامپوزیت

بررسی اثر نانوذرات بر ریزساختار، خواص مکانیکی و رفتار رئولوژیکی مذاب اسفنج‌های پلیمری

حمیدرضا حیدری، عزیزه جوادی*

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

چکیده ...

در این مقاله، تأثیر نانوذرات کربنات کلسیم، رس و سیلیکا بر بلورینگی و خواص فیزیکی و مکانیکی سه نوع اسفنج پلیمری، مورد بررسی قرار گرفته است. این سامانه‌ها شامل پلی‌پروپیلن/نانوکلسیم کربنات، پلی‌لاکتیک اسید/تالک-نانورس-نانوسیلیکا و پلی‌پورتان گرمانرم/نانورس است. در همه این سامانه‌ها، از گاز کربن‌دی‌اکسید به‌عنوان عامل حباب‌زا برای تولید اسفنج استفاده شده است. همچنین اثر غلظت‌های مختلف از این نانوذرات بر بلورینگی اسفنج‌ها بررسی شده و مشاهده شده که هرچه مقدار نانوذره بیشتر شود، بلورینگی نیز افزایش می‌یابد. ریزساختار این اسفنج‌ها نشان داده است که نانوذرات باعث ایجاد ساختارهای ریزی از سلول و بلور می‌شوند. نتایج نشان می‌دهد که محدوده دمایی اسفنج‌شدن بعد از اضافه کردن نانوذره، به دلیل تبلور هم‌دما و غیر هم‌دما در دمای بالاتر، کاهش یافته است. به‌علاوه، نانوذرات می‌توانند اسفنج‌های میکروسلولی با ساختار سلول یکنواخت تولید کنند. در حضور نانوذرات، می‌توان از رشد سلول‌ها در مقابل هسته‌گذاری سلول‌ها صرف‌نظر کرد. همچنین نانوذرات می‌توانند به‌عنوان عامل هسته‌زا و عامل حباب‌زا عمل کنند و بلورینگی را افزایش دهند که این امر منجر به افزایش خواص فیزیکی و مکانیکی اسفنج‌ها می‌شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

ajavadi@aut.ac.ir

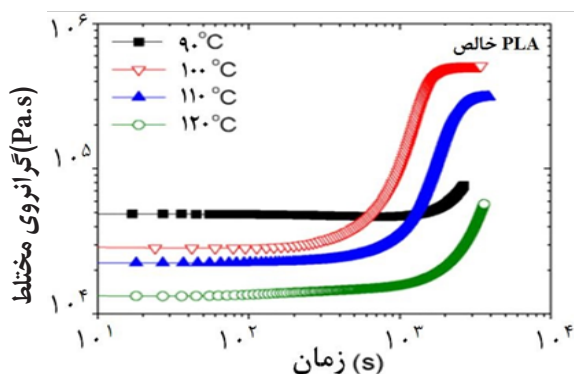
۱ مقدمه

دامنه کوتاه (Small Amplitude Oscillatory Shearing) یا به اختصار SAOS که در شکل (۱) نشان داده شده است، بررسی کردند. به این ترتیب مشاهده شد که اعمال سرعت های کرنش کم بر روی PLA خالص، میکرو و نانوکامپوزیت های آن تأثیر چشمگیری ندارد. در این نمودار، افزایش η^* به علت تبلور همدمای مذاب رخ می دهد. همان طور که در شکل (۱) مشخص است، بیشترین افزایش گرانیوی در دمای $T_{iso} = 100^\circ C$ رخ می دهد که نشان دهنده سریع ترین بلورینگی است؛ در حالی که در بالا و پایین این دما سرعت تبلور کاهش یافته است [۴].

با توجه به بیشینه سرعت بلورینگی PLA در دمای $100^\circ C$ ، بلورینگی همدمای مذاب نانو و میکروکامپوزیت های PLA تحت آزمون SAOS بررسی و در شکل (۲) نشان داده شده اند. نتایج نشان می دهد که افزودن تنها ۱٪ از نانوذرات به خصوص ذرات میکروتالک، موجب کاهش زمان لازم برای بلورینگی کامل نانوکامپوزیت PLA و تالک/PLA می شود [۴].

گرانیوی مذاب پلیمرهای مورد استفاده در تهیه اسفنج های پلیمری، تأثیر زیادی بر روی رشد سلول ها، ادغام آن ها و در نهایت ساختار میکروسلولی اسفنج دارد [۴، ۵، ۶].

در تحقیق دیگری که توسط زین چائو وانگ و همکارانش انجام شد، رفتار بلورینگی، ساختار میکروسلولی و خواص فیزیکی-مکانیکی نانوکامپوزیت پلی یورتان گرمانرم (TPU) و نانورس گزارش شد.



شکل ۱ تبلور همدمای مذاب PLA خالص در دماهای مختلف تحت آزمون SAOS در بسامد ۱ Hz [۴]

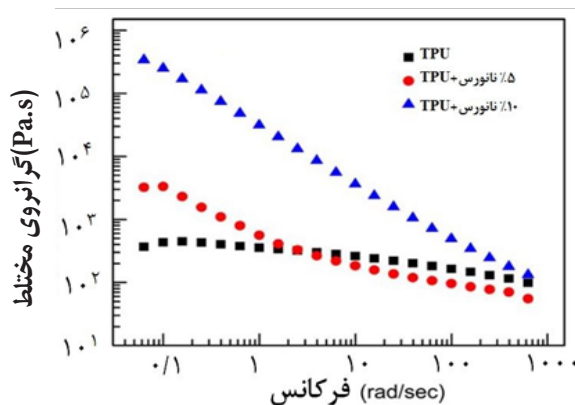
اسفنج پلیمری، کامپوزیتی متشکل از دو فاز مختلف شامل فاز گاز و پلیمر است. به طور کلی می توان اسفنج ها را موادی با ساختار سلولی نامید که چگالی آن ها به دلیل حضور فاز گازی کاهش یافته است. ساختار سلول های موجود در توده اسفنج، می تواند به شکل سلول باز یا بسته باشد. در اسفنج های سلول باز، فاز گازی پیوسته است در حالی که در اسفنج های سلول بسته فاز های گازی با یکدیگر در ارتباط نیستند. خواص مکانیکی و حرارتی اسفنج های پلیمری شدیداً وابسته به نوع ساختار سلولی است [۱].

فاز گازی را می توان از راه های مختلف مانند روش های فیزیکی، مکانیکی یا به واسطه واکنش های شیمیایی وارد فاز پلیمر کرد. همچنین با توجه به نوع پلیمر به کار رفته در تهیه اسفنج، می توان آن ها را به اسفنج گرماسخت و گرمانرم تقسیم بندی کرد. اسفنج های منعطف و سخت می توانند به عنوان عایق های گرمایی و صوتی مورد استفاده قرار گیرند یا در صنایع بسته بندی، نظامی، لرزه گیرها و ... به کار برده شوند. کاربرد اسفنج ها به دلایل مختلفی مانند چگالی کم و در عین حال داشتن خواص مکانیکی بالا، قیمت پایین، هدایت حرارتی کم، تنوع در ارائه فرمول بندی از اسفنج های سخت تا اسفنج منعطف، روش های مختلف تولید آسان، عدم نیاز به استفاده از فشار در بعضی از روش های تولید، پخت سریع و آسان در دمای محیط، خاصیت ضربه گیری عالی و غیره رو به افزایش است [۱-۳].

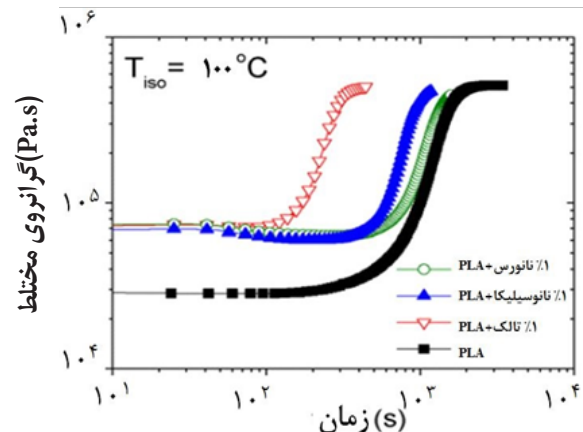
در این مقاله، تأثیر اعمال نانوذرات مختلف بر ریزساختار، خواص مکانیکی و رئولوژی مذاب اسفنج های گرمانرم پلیمری که تحت فرایندهای متفاوت تولید می شوند، بررسی شده است. همچنین اثر دمای فرایند و مقدار فشار گاز بر رفتار بلورینگی و دمای تبلور اسفنج مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲ بررسی خواص رئولوژیکی مذاب پلیمر

نوفرو همکارانش [۴]، تأثیر نانسیلیکا (NSi) و نانورس (NC) و میکروتالک (TalC) را بر رفتار مذاب اسفنج پلی لاکتیک اسید (PLA) مورد مطالعه قرار دادند. آن ها تأثیر دماهای مختلف بر تغییرات گرانیوی مختلط PLA (η^*) را با استفاده از آزمون برش تناوبی



شکل ۳ تغییرات گرانروی مختلط اسفنج‌های TPU خالص، TPU حاوی ۵٪ نانورس و TPU حاوی ۱۰٪ نانورس [۵]

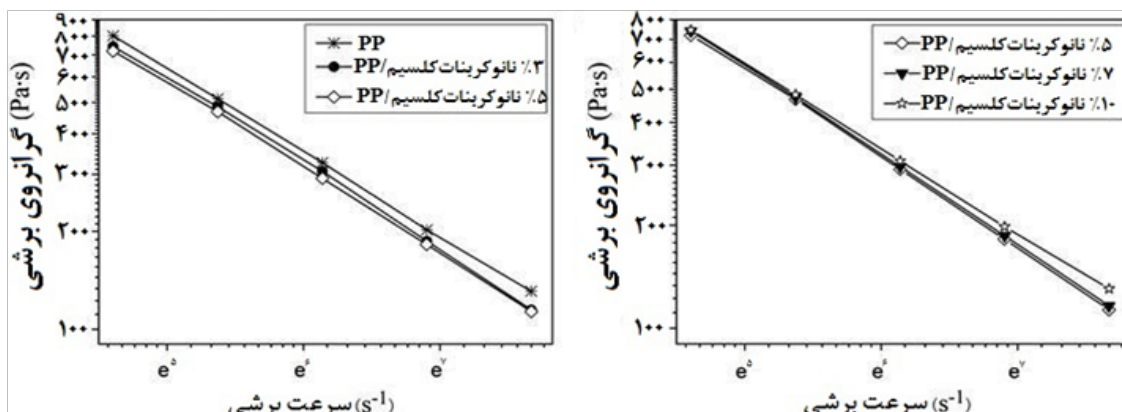


شکل ۲ تبلور هم‌دمای مذاب میکرو و نانوکامپوزیت‌های PLA در دمای ۱۰۰°C تحت آزمون SAOS در بسامد ۱ Hz [۴]

۵٪ است، کاهش می‌یابد وقتی که مقدار NCC به بیشتر از ۵٪ درصد می‌رسد، اندکی افزایش در گرانروی برشی دیده می‌شود [۱۰].

بر اساس مطالعات صورت گرفته، افزایش گرانروی مذاب می‌تواند به علت گره‌خوردگی‌های قطعه‌هایی از زنجیر باشد. همچنین، جذب نانوذرات بر روی این قطعه‌ها می‌تواند نقاط گره‌خوردگی را افزایش دهد که این جذب بیشتر به شکل فیزیکی بوده که بسیار ضعیف است و از این رو زمانی که تنش‌های بالا به مذاب نانوکامپوزیت اعمال می‌شود، جذب فیزیکی می‌تواند به راحتی از هم گسیخته شود. نانوذرات به دلیل اندازه بسیار کوچک، پس از از هم گسیختگی جذب فیزیکی، می‌توانند در میان توده زنجیره‌ها به عنوان روان‌کننده عمل کنند و گرانروی مذاب را کاهش دهند. در صورتی که مقدار NCC بیشتر از ۵٪ شود، این ذرات، تجمع (Agglomeration) می‌کنند و ذرات بزرگتری را تشکیل می‌دهند که اثر روان‌کنندگی نداشته و در نهایت گرانروی مذاب را افزایش می‌دهند. با وجود آن که برخی از مقالات [۱، ۱۰، ۸] گزارش کرده‌اند که نانوذرات می‌توانند گرانروی مذاب را کاهش دهند اما برخی مقالات دیگر [۲۵، ۱۹] حاکی از آن هستند که مقدار کمتر از ۵٪ نانوذرات می‌تواند در تنش‌های برشی کم (معمولاً کمتر از 10^2 s^{-1}) گرانروی مذاب را افزایش دهد. این امر عمدتاً به این دلیل است که در سرعت‌های برشی کم، جذب فیزیکی از هم گسیخته

گرانروی مختلط (η^*) نانوکامپوزیت‌های نانورس/TPU اندازه‌گیری و نتایج آن در نمودار شکل (۳) گزارش شد [۵]. همان‌طور که در شکل (۳) مشخص است، η^* نانوکامپوزیت‌های مختلف به‌طور عمده با افزایش میزان نانورس در بسامدهای پایین افزایش یافته‌است و این نانوکامپوزیت‌ها در سرعت‌های ۰/۰۰۱ تا ۱۰۰۰ رادیان بر ثانیه از خود رفتار رقیق‌شوندگی در اثر برش (Shear Thinning) نشان داده‌اند [۲۵]. زمانی که بسامد کمتر از ۱ رادیان بر ثانیه است، نانوکامپوزیت‌ها گرانروی بالاتری نسبت به TPU خالص از خود نشان داده، در حالی که در بسامدهای بالاتر از ۱، مقدار η^* برای TPU حاوی ۵٪ نانورس نسبت به TPU خالص کمتر است که این می‌تواند به توزیع نانورس‌ها در زمینه پلیمری ارتباط داشته باشد؛ به طوری که بنا بر گزارش سایر محققان، توزیع خوب صفحات نانورس آرایش یافته در میان زنجیره‌های پلیمر، می‌تواند اثر نرم‌کنندگی داشته باشند و حرکت زنجیره‌ها را تسهیل کنند [۷-۹، ۵]. به این ترتیب، نانوکامپوزیت‌ها رفتار رقیق‌شوندگی بر اثر برش بیشتری در بسامدهای بالا از خود نشان می‌دهند. دینگ جی و همکارانش [۱۰]، تأثیر اعمال نانوکربنات کلسیم (NCC) روی رئولوژی مذاب اسفنج‌های پلی‌پروپیلن (PP) را بررسی کردند. شکل (۴) گرانروی برشی مذاب PP و نانوکامپوزیت‌های آن را در مقابل سرعت برشی نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که گرانروی برشی مذاب PP زمانی که مقدار NCC کمتر از



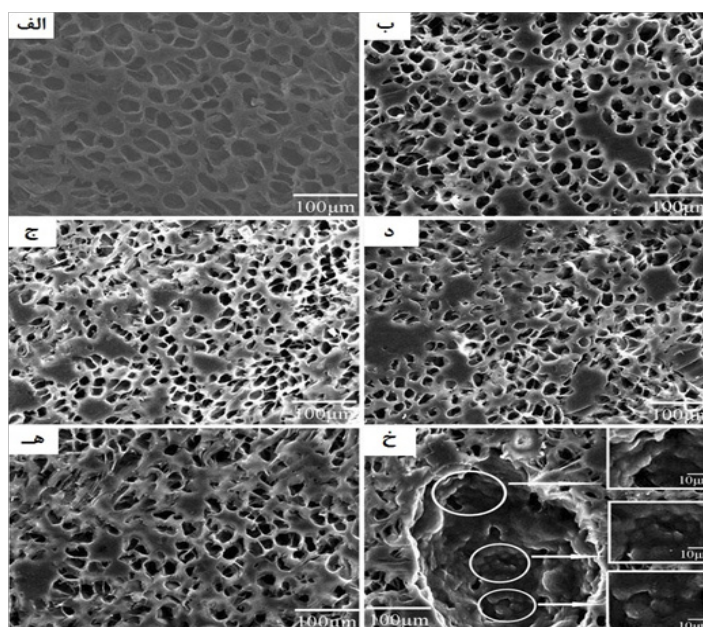
شکل ۴ تغییرات گرانیروی برشی مذاب PP و نانوکامپوزیت‌های آن به‌عنوان تابعی از سرعت برشی در دمای ۱۰۰ °C [۱۰]

خالص و نانوکامپوزیت‌های آن با درصدهای وزنی مختلف از NCC برگرفته از کار دینگ جی و همکارانش در شکل (۵) ارائه شده‌اند. برای تشکیل نمونه‌های اسفنج PP، باید مذاب آن از دمای ۱۷۰ °C تا دمای اسفنج‌شدن (تقریباً ۱۲۵ °C) طی مدت یک ساعت سرد شوند. هسته‌گذاری سلول‌ها در سطح مشترک میان محمل پلیمری و NCC پخش شده به‌وجود می‌آید. همان‌طور که در تصاویر

نشده و بیشتر نانوذرات، نقاط گره‌خوردگی را تشکیل می‌دهند و باعث افزایش گرانیروی مذاب می‌شوند. مطابق با شکل (۴) استفاده از ۷ و ۱۰ درصد NCC به احتمال زیاد به تجمع ذرات می‌انجامد [۱۰، ۱۱، ۱۲].

۳ بررسی ریزساختار

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) اسفنج PP



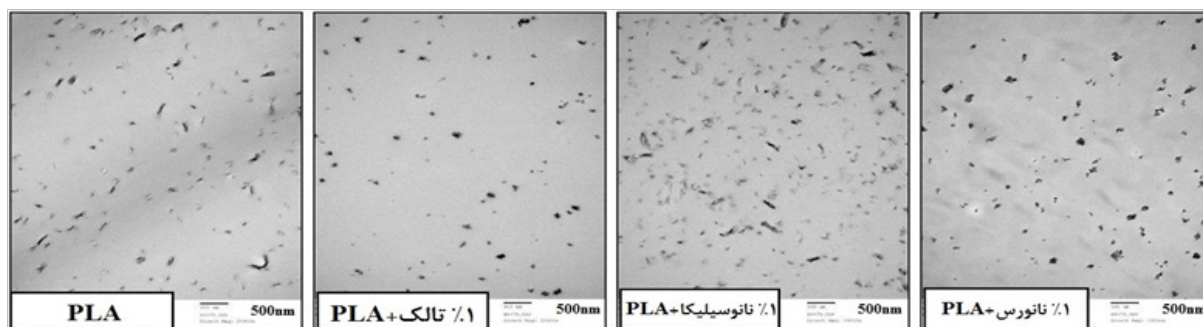
شکل ۵ تصاویر SEM اسفنج PP و نانوکامپوزیت‌های آن با مقادیر مختلفی از NCC که در دمای ۱۲۵ °C و فشار اشباع ۲۵ مگاپاسکال اسفنج‌شده‌اند. الف) اسفنج PP خالص، ب) اسفنج PP/NCC ۳٪، ج) اسفنج PP/NCC ۵٪، د) اسفنج PP/NCC ۷٪، ه) اسفنج PP/NCC ۱۰٪، خ) اسفنج PP/NCC ۵٪ [۱۰]

سلول‌ها رادر طول فرایند اسفنج‌شدن PLA خالص و نانو و میکروکامپوزیت‌های PLA حاوی ۱٪ ذرات مختلف نشان می‌دهد. در PLA خالص، به دلیل کمبود مراکز فعال برای هسته‌گذاری، حداقل تعداد سلول‌ها وجود دارد. به علاوه، ادغام سریع سلول‌های گازی در PLA خالص به علت استحکام مذاب پایین این پلیمر، در کمتر از ۳ ثانیه رخ می‌دهد. زمانی که PLA حاوی ۱٪ تالک باشد، هسته‌گذاری‌های غیریکنواخت اطراف ذرات میکروتالک توسعه می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود که اعمال ۱٪ نانو ذره، هسته‌گذاری سلولی را به شکل قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد، از اینرو ذرات میکرو تالک، در زمینه هسته‌گذاری سلولی رفتار میانه‌ای بین PLA خالص و نانوکامپوزیت PLA و سیلیکا از خود بروز می‌دهند. همان‌طور که در تصاویر مشهود است، در نانوکامپوزیت نانوسیلیکا/PLA، رفتار ادغام سلولی بیشتری نسبت به نمونه نانورس/PLA مشاهده می‌شود، چرا که سلول‌های موجود در نانورس/PLA بسیار پایدارتر هستند [۴].

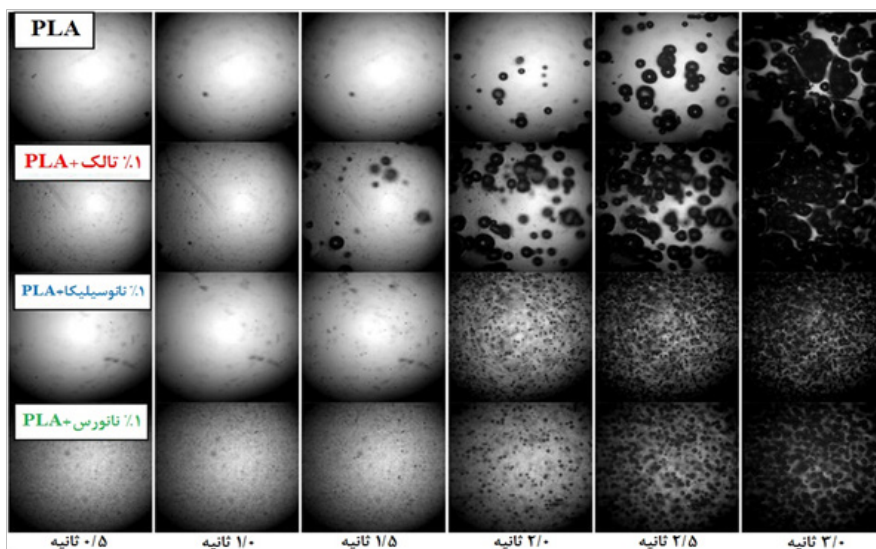
تصاویر SEM مربوط به اسفنج PLA خالص و نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف نانوذرات در دمای ۱۱۵ °C در شکل (۸) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اسفنج PLA خالص دارای بیشترین نسبت انبساط با چگالی سلولی بین (۳/۱۰^۷ سلول/cm^۳ - ۱۰^۶) و میانگین اندازه سلولی ۲۰۰ میکرونی است. در اسفنج‌های میکرو/نانو کامپوزیت، با افزودن فقط ۵٪ از هر یکی از این ذرات، چگالی سلولی اسفنج‌های PLA به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. این افزایش چگالی سلولی، ناشی از بیشتر شدن هسته‌گذاری سلولی

الف تا د مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانوذرات تا ۵٪ در نانوکامپوزیت‌های PP/NCC، اندازه سلول‌ها در مقایسه با PP خالص به‌طور قابل توجهی ریزتر و توزیع اندازه آن‌ها یکنواخت‌تر شده است؛ درحالی‌که در اسفنج PP/NCC با افزایش غلظت نانوذرات NCC از ۷ تا ۱۰٪ (شکل‌های ه و خ)، توزیع غیریکنواخت‌تری از اندازه سلول‌ها به دست می‌آید. دلیل این امر نقش نانوذرات در به وجود آمدن مراکز فعال هسته‌گذاری برای ایجاد و رشد سلول‌هاست که با تجمع بیش از حد NCC در مقادیر بالا، کلوخه‌های نانوذرات با قطر بزرگ‌تر به وجود می‌آیند. به‌طور کلی سلول‌های بزرگ‌تری اطراف کلوخه‌های نانوذرات ایجاد می‌شوند و نانوذرات پخش شده با اندازه کوچک‌تر، سلول‌هایی با قطرهای کوچک‌تر را می‌سازند [۱۰]؛ از این رو، با افزایش مقدار نانوذرات از مقدار بهینه، پراکندگی اندازه سلول‌ها بیشتر شده و منحنی فراوانی اندازه سلول‌های اسفنج، پهن می‌شود؛ بنابراین برای رسیدن به اندازه سلولی ریز و توزیع یکنواخت سلول‌ها، باید از مقدار بهینه‌ای از نانوذره استفاده کرد که این مقدار بهینه برای نانوکامپوزیت PP/NCC، ۵٪ از NCC گزارش شده است [۴، ۵، ۱۰].

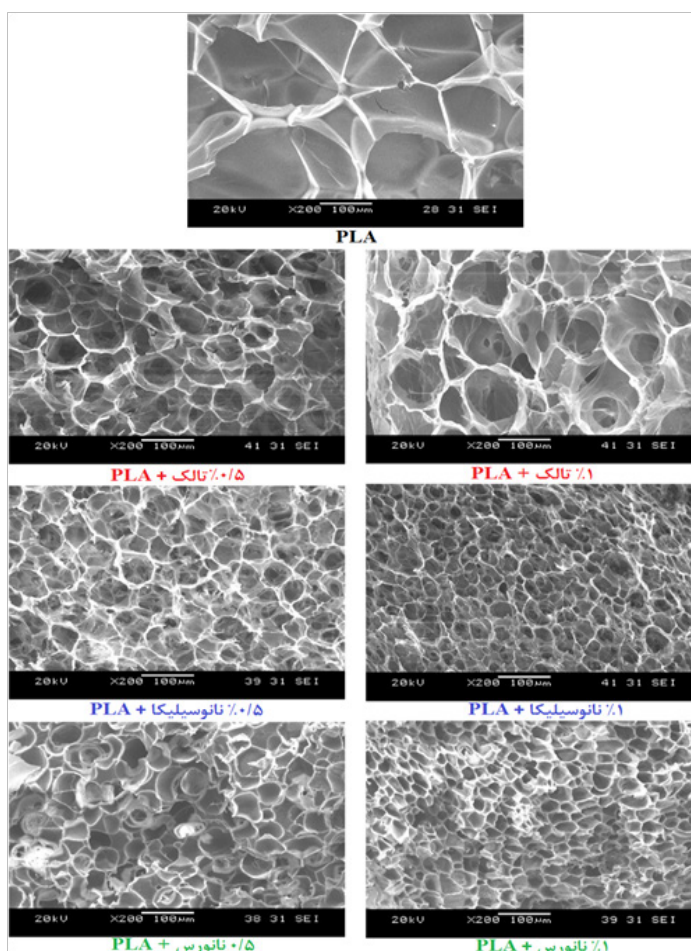
شکل (۶) تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مربوط به پراکنش نانوذرات مختلف در PLA حاصل از کار نوفر و همکارانش را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوذرات تا حد مطلوبی در بستر PLA پخش شده‌اند، گرچه در برخی از نقاط تجمع نانوذرات مشاهده می‌شود [۴]. همچنین شکل (۷) مراحل هسته‌گذاری و رشد



شکل ۶ تصاویر TEM پخش نانوذرات مختلف در PLA [۴]



شکل ۷ هسته‌گذاری و رشد سلول‌ها در نمونه‌های PLA در دمای 170°C و فشار 1500 psi پس از 30 دقیقه اشباع‌شدن با گاز کربن‌دی‌اکسید. از بالا به پایین: PLA خالص، ۱٪ تالک/PLA، ۱٪ نانوسیلیکا/PLA، ۱٪ نانورس/PLA [۴]



شکل ۸ تصاویر SEM نمونه‌های اسفنج PLA خالص و نمونه‌های PLA حاوی درصد‌های مختلف ذرات در دمای 115°C [۴]

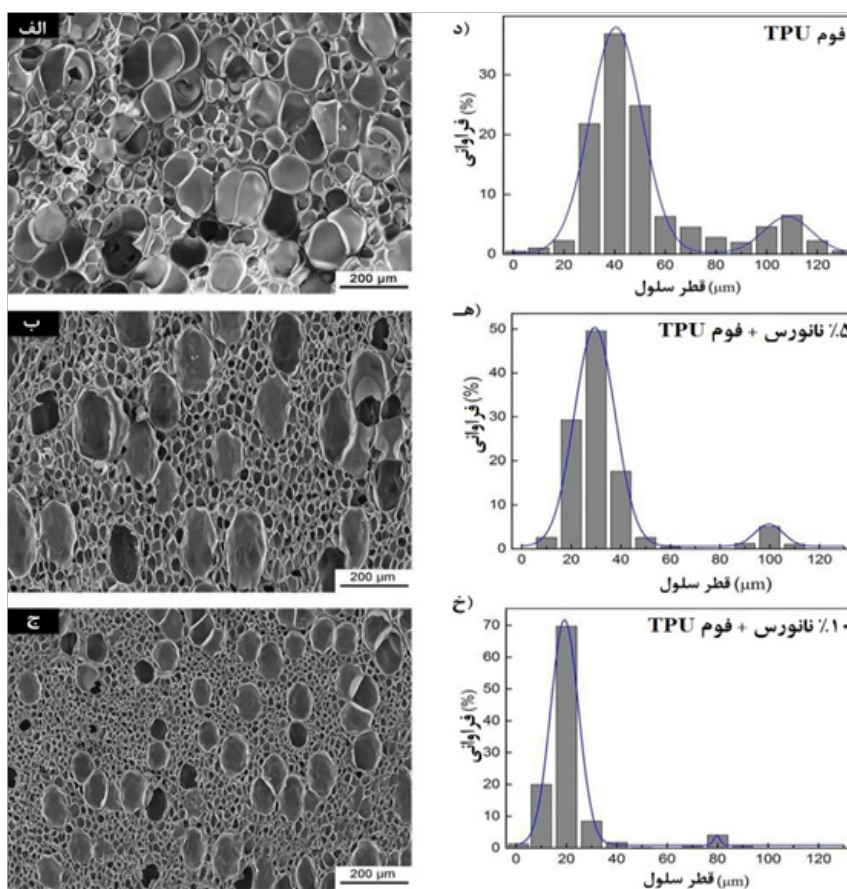
۱۰٪ نانورس، بیشتر از اسفنج دارای ۵٪ نانورس است؛ بنابراین نتایج آماری نشان می‌دهد که افزودن نانورس به اسفنج TPU اثر چشمگیری بر تعداد، اندازه و توزیع سلول‌ها دارد [۵].

۴ بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی

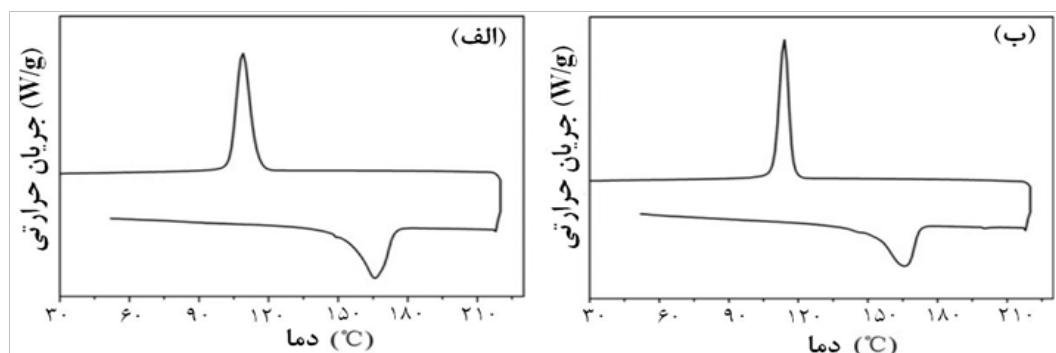
دینگ جی و همکارانش [۱۰]، تأثیر اعمال NCC بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی اسفنج‌های PP را بررسی کردند. همان‌طور که در منحنی‌های گرمایش-سرمایش حاصل از آزمون DSC در شکل (۱۰) مشخص است، بعد از قله‌های مذاب PP خالص و PP حاوی ۵٪ NCC، هیچ قله حرارت‌زای مجزایی بین قله‌های ذوب و تبلور دیده نمی‌شود. به این ترتیب، حداقل دمای تشکیل اسفنج برای PP حدوداً 108°C است که کمی از دمای تبلور کامل آن (تقریباً 100°C) بالاتر خواهد بود؛ همچنین

غیریکنواخت اطراف ذرات است. با وجود این که تعداد ذرات نمونه‌های تالک/PLA، کمتر از تعداد نانوذرات در دیگر اسفنج‌های PLA است، ولی چگالی سلولی نمونه‌های حاوی تالک بسیار نزدیک به اسفنج‌های نانوکامپوزیت PLA است. این پدیده ممکن است به دلیل نقش بسیار مؤثر ذرات تالک بر روی سینتیک تبلور PLA در طول فرایند اسفنج‌شدن باشد.

شکل (۹) ریزساختار و نمودارهای توزیع گوسی (Gaussian Distribution) اندازه سلول‌ها در نانوکامپوزیت اسفنج‌شده نانورس/TPU را نشان می‌دهد. TPU خالص (شکل ۹-الف) دارای سلول‌های غیریکنواخت با توزیع پهن و تصادفی است؛ اما در اسفنج‌های TPU حاوی ۵٪ و ۱۰٪ نانورس، ساختارهای سلولی کوچک‌تر و یکنواخت‌تر هستند (شکل ۹-ب و ج). همچنین تعداد سلول‌ها در اسفنج نانوکامپوزیت نانورس/TPU حاوی



شکل ۹ ریزساختار و منحنی‌های گوسی توزیع اندازه سلولی اسفنج‌های (الف) TPU، (ب) ۵٪ نانورس/TPU، (ج) ۱۰٪ نانورس/TPU [۵]



شکل ۱۰ منحنی‌های گرمایش و سرمایش DSC اسفنج (الف) PP و (ب) ۵٪ NCC/PP با سرعت حرارت‌دهی دقیقه / ۲۰ °C [۱۰].

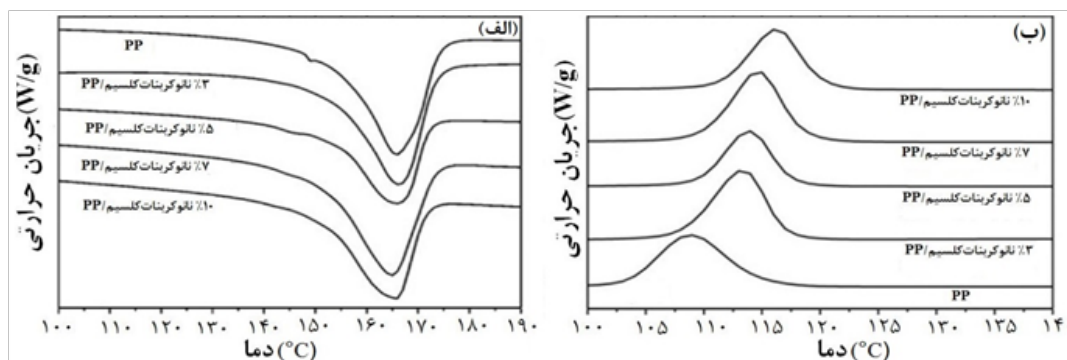
نانوکامپوزیت‌های PP تنها یک قله ذوب داریم ولی در PP خالص یک قله کوچک نیز در دمای حدود ۱۵۰ °C مشاهده می‌شود که این قله، به نقطه ذوب فاز بلور β در PP نسبت داده می‌شود [۹، ۱۰]. نامرئی شدن این قله در نانوکامپوزیت‌های PP به ذوب و دوباره بلور شدن (Recrystallization) این نانوکامپوزیت‌ها نسبت داده شده است. به‌طور کلی بلورینگی هم‌دما و غیر هم‌دما حد پایین دمای اسفنج شدن را افزایش می‌دهند زیرا حد بالای دمای اسفنج شدن ثابت می‌ماند. سپس بر اثر افزودن NCC، محدوده دمایی اسفنج شدن باریک می‌شود. در دمای بالا، بلورینگی به‌طور کامل از بین رفته، سرعت نفوذ بیشتر می‌شود [۱۳، ۱۴، ۱۰].

نوفرو همکاران در کار خود [۴]، تأثیر نانوسیلیکا (NSi) و نانورس (NC) و میکروتالک (Talc) را روی بلورینگی و سرعت بلورینگی اسفنج PLA بررسی کردند (شکل ۱۲). آن‌ها مشاهده کردند زمانی که از SAOS استفاده می‌شود

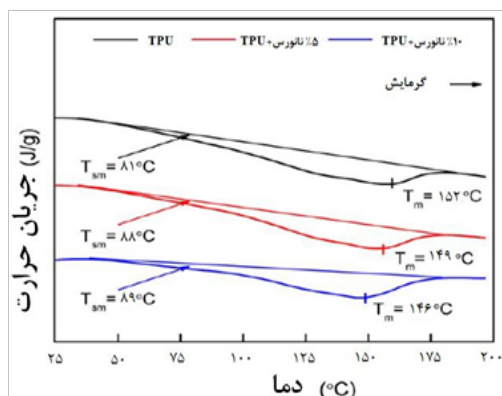
حد دمای تشکیل اسفنج PP حاوی ۵٪ نانوذره حدود ۱۲۵ °C است که بازهم از دمای بلورینگی کامل PP بیشتر است؛ از این رو این پدیده می‌تواند به بلورینگی هم‌دمای (Isothermal Crystallinity) ساختار PP و NCC/PP در دمای بالاتر نسبت داده شود.

در نتیجه افزودن نانوذره‌ای مانند NCC به محمل PP، می‌تواند منجر به تبلور PP در دماهای بالاتر، افزایش سرعت رشد بلور و بلورینگی شود [۱۳، ۱۰، ۵].

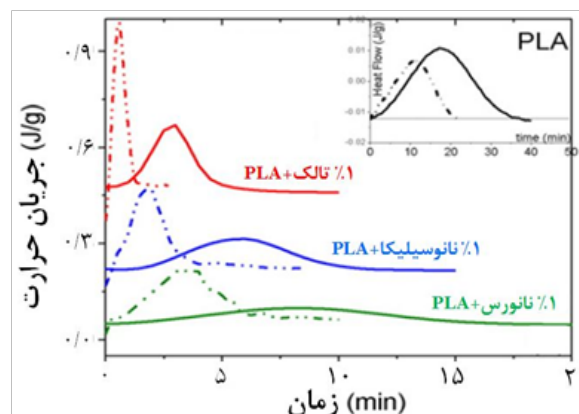
شکل (۱۱) نمودار گرمایش و سرمایش حاصل از آزمون DSC را برای PP و نانوکامپوزیت‌های آن نشان می‌دهد. در این نمونه‌ها نیز مشاهده شد که دمای تبلور با افزایش مقدار NCC به دلیل تأثیر بلورینگی غیر هم‌دما افزایش می‌یابد. به عبارتی، نانوذرات می‌توانند با توجه به ماهیت هسته‌گذار خود، موجب بلورینگی غیر هم‌دمای PP شوند. در نمودار الف شکل (۱۱) دمای ذوب نمونه‌ها تقریباً ثابت باقی می‌ماند. در



شکل ۱۱ منحنی (الف) گرمایش و (ب) سرمایش DSC برای اسفنج PP خالص و نانوکامپوزیت‌های آن. سرعت گرمایش و سرمایش دقیقه / ۲۰ °C است [۱۰].



شکل ۱۳ منحنی‌های گرمایش DSC برای اسفنج TPU خالص، ۵٪ نانورس / TPU و ۱۰٪ نانورس / TPU با سرعت حرارت‌دهی دقیقه/°C ۱۰ [۵]



شکل ۱۴ نمودارهای بلورینگی مذاب هم‌دمای اسفنج PLA و نانورس / میکروکامپوزیت‌های آن در DSC در دمای بحرانی [۴]

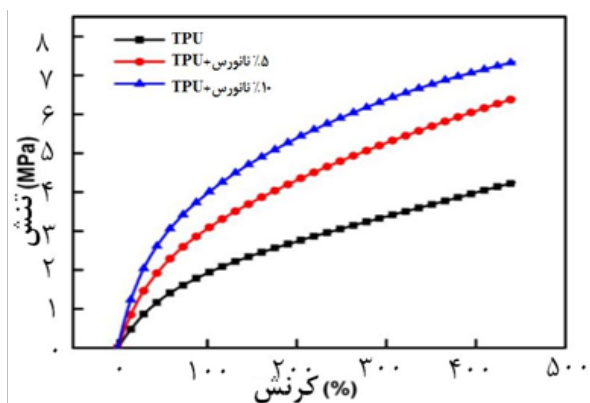
۱۰٪ نانورس به ترتیب تا ۸۸ °C و ۸۹ °C افزایش پیدا می‌کند. افزودن نانورس باعث به تأخیر انداختن ذوب بلورهای قطعه سخت (Hard Segment) که به کمک نانورس‌ها هسته‌زایی شده‌اند، می‌شود [۵، ۱۹].

شکل (۱۴) نیز نمودار DSC سرمایش اسفنج TPU و نانوکامپوزیت‌های ۵٪ نانورس / TPU و ۱۰٪ نانورس / TPU را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که دمای شروع تبلور (T_g) زنجیرهای قطعه سخت، با افزایش مقدار نانورس در نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد [۱۷، ۱۳، ۴، ۱۸]. این پدیده به این معنی است که تبلور قطعه سخت در نانوکامپوزیت‌های حاوی نانورس، زودتر از اسفنج TPU خالص اتفاق می‌افتد. همچنین این نمودارها نشان می‌دهند که قله‌های گرمای تبلور قطعه سخت با حضور نانورس در نانوکامپوزیت نانورس / TPU بزرگ‌تر می‌شود [۵].

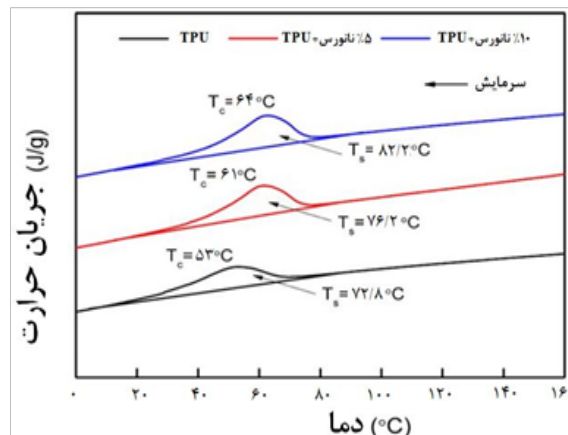
وانگ و همکارانش دریافتند که با افزایش مقدار نانورس در اسفنج نانوکامپوزیتی نانورس / TPU، مدول و استحکام کششی به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. همان‌طور که در شکل ۱۵ ملاحظه می‌شود، استحکام کششی در ۳۰۰٪ کرنش، برای اسفنج TPU خالص ۳/۳۶۸ مگاپاسکال، برای اسفنج TPU حاوی ۵٪ نانورس تقریباً ۵/۲۷۷ مگاپاسکال و برای اسفنج TPU حاوی ۱۰٪ نانورس تقریباً ۶/۳۷۲ مگاپاسکال است. در طول آزمون کشش، اسفنج TPU حاوی ۱۰٪ نانورس تا زمانی که

سرعت بلورینگی PLA و نانوکامپوزیت‌های آن با اعمال سرعت کرنش کم، زیاد تحت تأثیر قرار نگرفته‌است. برش در طول آزمایش‌های رشد تنش که گزارش شده به‌عنوان عامل مهمی بر سینتیک تبلور به علت تبلور القایی، اثر می‌گذارد و باعث تسریع آن می‌شود [۱۶، ۱۵]. از طرف دیگر، افزایش انحلال‌پذیری گاز کربن‌دی‌اکسید به‌طور عمده باعث افزایش سرعت تبلور در حین بلورینگی مذاب هم‌دمای به علت اثر نرم‌کنندگی بیشتر آن می‌شود [۱۳]؛ بنابراین، در فرایند اکستروژن، سرعت بلورینگی PLA باید شدیداً به علت حضور برش شدید و جریان کششی و انحلال‌پذیری کربن‌دی‌اکسید افزایش یابد [۴]. طباطبایی و همکارانش [۱۷]، تأیید کردند که تبلور می‌تواند در طول فرایند اکستروژن به‌وسیله کنترل دمای اکستروژن ایجاد شود.

همچنین وانگ و همکاران [۵] مشاهده کردند که با افزایش مقدار نانورس در TPU، دمای بلورینگی، گرانی و مذاب و در نهایت خواص مکانیکی به‌طور چشمگیری افزایش پیدا کرده‌است. شکل (۱۳) نمودار گرمایش اسفنج TPU خالص و نانوکامپوزیت نانورس / TPU را نشان می‌دهد و مشهود است که همه نمودارها، قله مذاب پهنی دارند. با توجه به منحنی‌های شکل (۱۳) مشخص است که دمای شروع ذوب (Start Melting Point) یا (T_{sm}) برای TPU خالص ۸۶°C است، اما این دما برای نانوکامپوزیت نانورس / TPU حاوی ۵٪ و



شکل ۱۵ منحنی های تنش- کرنش برای اسفنج های TPU خالص، TPU حاوی ۵٪ نانوسیل و TPU حاوی ۱۰٪ نانوسیل با بیشترین کرنش کششی ۴۵۰٪ [۵]



شکل ۱۴ منحنی های سرمایش DSC برای اسفنج /TPU خالص، ۵٪ نانوسیل /TPU و ۱۰٪ نانوسیل /TPU با سرعت حرارت دهی دقیقه / 10°C [۵]

بلورها و سلول ها، تعداد سلول ها، چگالی سلولی و استحکام ضربه ای به طور چشمگیری افزایش می یابد و سلول های ریزتری تشکیل می شود. همچنین محدوده دمایی اسفنج شدن با اضافه شدن نانوذره به دلیل تبلور هم دمما و غیر هم دمما کاهش می یابد. برای نانوذرات مقدار بهینه ای وجود دارد که بیشتر از این مقدار، باعث تجمع و کلوخه شدن نانوذرات می شود که اثرات منفی همچون ایجاد سلول های بزرگتر و تمرکز تنش به وجود

کرنش به ۴۵۰٪ برسد، نمی شکند (شکل ۱۵) [۵،۲۰].

۵ نتیجه گیری

در این مقاله، اثر نانوذرات بر ریزساختار، خواص مکانیکی و رئولوژیکی اسفنج های پلیمری بررسی شده است. نانوذرات می توانند به عنوان افزودنی برای تشکیل تبلور قطعه های سخت و ایجاد ساختار میکروسلولی یکنواخت استفاده شوند. با افزایش مقدار نانوذرات، خواص اسفنج ها از جمله دمای تبلور، بلورینگی، گرانشی، مذاب، گرانشی مختلط، مدول، سرعت هسته زایی

مراجع

- Klempner D., Sendjarevic V., Polymeric Foams and Foam Technology, Hanser Gardner Publications; 2nd ed, USA, 1-54, **2004**.
- Lee S.T., Park C.B., Ramesh N.S., Polymer Foams, CRC Press, USA, 1-11, **2007**.
- Khemani K.C., Polymeric Foams: An Overview, American Chemical Society, USA, 1-7, **1997**.
- Nofar M. Effects of Nano-/Micro-sized Additives and the Corresponding Induced Crystallinity on the Extrusion Foaming Behavior of PLA Using Supercritical, *Materials & Design.*, 101, 24-34, **2016**.
- Xin-chao wang, Xin Jing, Yi-Yan Peng. The Effect of Nanoclay on the Crystallization Behavior, Microcellular Structure, and Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane Nanocomposite Foam, *Polymer Engineering and Science.*, 35, 319-327, **2016**.
- Zhao H.B., Cui Z.X., Wang X.F., Turng L.S., Peng X.F., Processing and Characterization of Solid and Microcellular Poly(lactic acid)/polyhydroxybutyrate-valerate (PLA/PHBV) Blends and PLA/PHBV/Clay Nanocomposites, *Compos. Part B-Eng.*, 51, 79-91, **2013**.
- Yuan M.J., Winardi A., Gong S.Q., Turng L.S., Effects of Nano- and Micro-fillers and Processing Parameters on Injection-molded Microcellular Composites, *Polym. Eng. Sci.*, 45, 773-788, **2005**.
- Ema Y., Ikeya M., Okamoto M., Foam Processing and Cellular Structure of Polylactide-Based Nanocomposites, *Polymer.*, 47, 5350-5359, **2006**.
- M.J. Yuan and L.S. Turng, Microstructure and Mechanical Properties of Microcellular Injection Molded Polyamide-6 Nanocomposites, *Polymer.*, 46, 7273-7292, **2005**.
- JieDing, Weihua Ma, Fujiao Song. Effect Of nano-calcium Carbonate on Microcellular Foaming of Polypropylene, *J Mater Sci.*, 48, 2504-2514, **2013**.
- Gedler G., Antunes M., Velasco J.I., Effects of Graphene Nanoplatelets on the Morphology of Polycarbonate-graphene Composite Foams Prepared by Supercriticalcarbon Dioxide Two-step Foaming, *J of Super-critical Fluids.*, 100, 167-174, **2015**.
- Guo G., Wang K. H., Park C. B., Kim Y. S., Li G., Effects of Nanoparticles on the Density Reduction and Cell Morphology of Extruded Metallocene Polyethylene/wood Fiber Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science.*, 104, 1058-1063, **2007**.
- Zhai W., Kuboki T., Wang L., Chul B., Park. Cell Structure Evolution and the Crystallization Behavior of Polypropylene/clay Nanocomposites Foams Blown in Continuous Extrusion, *Ind. Eng.Chem.Res.*, 49, 9834-9845, **2010**.
- Cotton N.J., Bartle K.D., Clifford A.A., Dowle C.J., Rate and Extent of Supercritical Fluid Extraction of Additives from Polypropylene: Diffusion, Solubility, and Matrix Effects, *J Appl Polym Sci.*, 48, 1607-1619, **1993**.
- Najafi N., Heuzey M.C., Carreau P., Therriault D., Quiescent and Shear-induced Crystallization of Linear and Branched Polylactides, *Rheol. Acta.*, 54, 831-845, **2015**.
- Bojda J., Piorowska E., Shear-induced Nonisothermal Crystallization of Two Grades of PLA, *Polymer Test.*, 50, 172-181, **2016**.
- Tabatabaei A., Barzegari M.R., Nofar, M. Park C.B., In-situ Visualization of Polypropylene Crystallization During Extrusion, *Polym. Testing.*, 33, 57-63, **2014**.
- Chiu F.C., Lai S.M., Wong C. M., Chang C. H., Properties of Calcium Carbonate Filled and Unfilled Polystyrene Foams Prepared Using Supercritical Carbon Dioxide, *J Appl Polym Sci.*, 102, 2276-2284, **2006**.
- Martin D.J., Meijs G.F., Renwick G.M., Mc Carthy S.J., Gunatillake P.A., The Effect of Average Soft Segment Length on Morphology and Properties of a Series of Polyurethane Elastomers. I. Characterization of the Series, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 1377-1386, **1996**.
- Yuan M.J, Turng L.S., Gong S.Q., Caulfield D., Hunt C., Spindler R., Study of Injection Molded Microcellular Polyamide-6 Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 673-686, **2004**.

واژه‌های کلیدی:

نشاسته
بسته‌بندی
کاغذسازی
نانو نشاسته
چسب

کاربردهای نوین نشاسته در برخی محصولات صنعتی

محمد هادی آریائی منفرد^{۱*}، الهام پیری^۲، علی قاسمیان^۲، مینا سالاری^۴

۱ استادیار، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، گروه علوم و مهندسی کاغذ

۲ دانشجوی کارشناس ارشد، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، گروه علوم و مهندسی کاغذ

۳ دانشیار، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، گروه علوم و مهندسی کاغذ

۴ دانش آموخته دکتری شیمی استاد مدعو، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

چکیده ...

نشاسته یکی از مهم‌ترین و فراوان‌ترین پلی‌ساکاریدها در طبیعت است و در صنایع مختلف به دلیل خواص کاربردی مانند ویژگی‌های ممانعتی، زیست‌تخریب‌پذیری بالا، ارزانی، در دسترس بودن، ایمنی مصرف، پیونددهی و چسبندگی مناسب به طور گسترده استفاده می‌شود. با وجود ویژگی‌های خوبی که نشاسته دارد، خواص مکانیکی ضعیف به ویژه مقاومت کششی و مدول کشسانی پایین نسبت به پلیمرهای سنتزی دارد. علاوه بر آن، ماده‌ای بسیار آب‌دوست است که موجب حساسیت زیاد فیلم و سایر محصولات مبتنی بر نشاسته نسبت به رطوبت و در نتیجه افت خواص مکانیکی می‌شود. یکی از بهترین روش‌های حل این موضوع ترکیب نشاسته با سایر پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر سنتزی به ویژه در ابعاد نانومتری است. در این مقاله ضمن بررسی روش‌های اصلاح ساختاری نشاسته، ترکیبات جدید این پلیمر با سایر مواد که منجر به گسترش کاربردهای آن در حوزه‌های متنوع صنعتی می‌شود، بررسی شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

hadiaryaie@gmail.com

۱ مقدمه

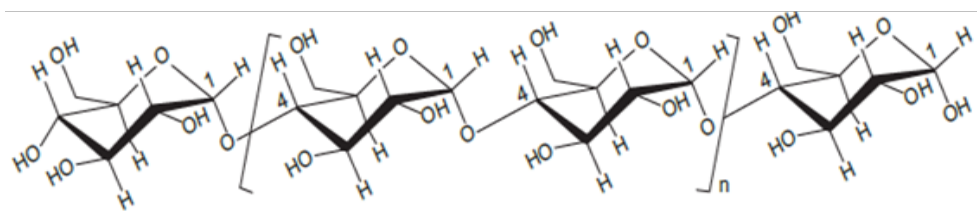
شدت به منشأ گیاه‌شناسی بستگی دارد. نشاسته‌های معمولی تقریباً حاوی ۷۰ تا ۸۰ درصد آمیلوپکتین و ۲۰ تا ۳۰ درصد آمیلوز هستند. نشاسته‌های مومی شکل کمتر از ۱۰ درصد آمیلوز و نشاسته آمیلوزدار باید بیش از ۴۰ درصد آمیلوز داشته باشند [۲ و ۳].

نشاسته از دانه‌هایی تشکیل شده که اندازه و شکل آن از ویژگی‌های هر گونه گیاهی است. همچنین دانه نشاسته حاوی ترکیبات متفاوتی است که به دو گروه تقسیم می‌شود: گروه اول آمیلوز و آمیلوپکتین و گروه دوم ترکیبات جزئی نشاسته شامل پروتئین، چربی و مواد معدنی است. نسبت دو آلفا-گلوکان در دانه نشاسته و ساختار مولکولی بر قابلیت حل‌شدگی، دمای ژل شدن، گرانی و ویژگی‌های ژل و تخریب‌پذیری تأثیر دارد و از این رو عوامل اصلی برای کیفیت، بافت و پایداری محصولات مبتنی بر نشاسته است. شکل ۱ و ۲ ساختار آمیلوز و آمیلوپکتین را نشان می‌دهد [۲]. جدول ۱ نیز مقدار آمیلوز و آمیلوپکتین نشاسته‌های رایج را نشان می‌دهد.

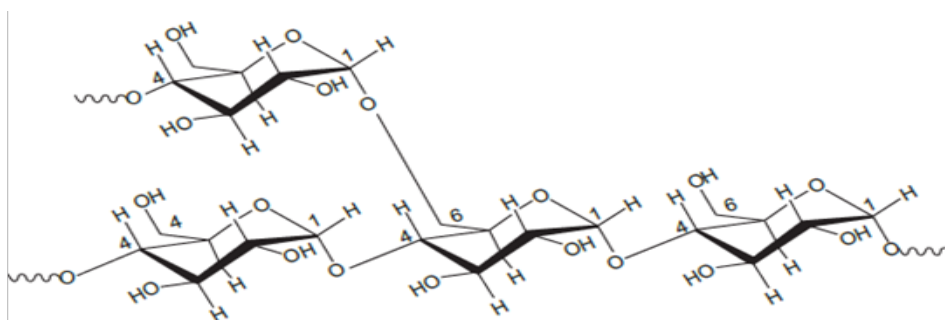
پلی ساکاریدها (عمدتاً سلولز، نشاسته و گلیکوژن) بیشترین نوع پلیمر در طبیعت را تشکیل می‌دهند. نشاسته و گلیکوژن، پلی ساکاریدهای پیچیده‌ای هستند

در حال حاضر با وجود گسترش چشمگیر صنعت پلاستیک، استفاده گسترده از آن، مشکلات جدی ناشی از تجمع مواد زاید، آلودگی و همچنین کاهش ذخایر نفت را ایجاد کرده است. طبق گزارش انجمن زیست-پلاستیک اروپا (۲۰۱۳)، زیست پلاستیک‌ها، پلاستیک‌هایی هستند که شامل پایه زیستی یا زیست تخریب‌پذیر یا شامل هر دو آن‌ها باشند. این مواد می‌توانند پلاستیک‌های زیستی اما تخریب‌ناپذیر مانند پلی اتیلن با پایه زیستی، پلی اتیلن تری فتالات با پایه زیستی، پلی آمیدهای زیستی و موادی مانند ترکیبات نشاسته و پلی اولفین و یا پلاستیک‌هایی با پایه زیستی و تخریب‌پذیر نظیر نشاسته گرمانرم، پلی ۳-کاپرولاکتون، پلی لاکتیک اسید و پلی هیدروکسی آلکانات باشند [۱].

نشاسته، پلیمری نیمه بلوری است که به صورت پودر بدون مزه و بو است و بیشتر در غلاتی مانند گندم، برنج و ذرت یافت می‌شود. واحدهای ساختاری آن شامل واحدهای تکراری آلفا دی ۱ به ۴ گلوکوپیرانوزی است که به عنوان آمیلوز (Amylose) و آمیلوپکتین (Amylopectin) شناخته می‌شوند. به طور کلی نسبت آمیلوز به آمیلوپکتین و تغییرات ساختاری آن‌ها به



شکل ۱ آمیلوز [۱]



شکل ۲ آمیلوپکتین [۲]

جدول ۱ تفاوت آمیلوز و آمیلوپکتین نشاسته‌های مختلف [۲]

نوع نشاسته	مقدار آمیلوز (%)	مقدار آمیلوپکتین (%)
دانه ذرت	۲۵	۷۵
ذرت مومی	< ۱	> ۹۹
تاپوکا	۱۷	۸۳
سیب زمینی	۲۰	۸۰
ذرت آمیلوز بالا	۵۵-۷۰ (یا بالاتر)	۳۰-۴۵ (یا کمتر)
گندم	۲۵	۷۵
برنج	۱۹	۸۱

حاوی ۳۳ درصد گلیسرول دارای جذب رطوبت کمتری نسبت به فیلم‌ها با محتوای گلیسرول بالاتر هستند و همچنین هنگامی که غلظت نرم‌کننده افزایش می‌یابد قدرت کشش و مدول کشسانی کاهش می‌یابد. افزودن گلیسرول باعث افزایش تعاملات هیدروژنی در میان نشاسته و گلیسرول می‌شود [۶].

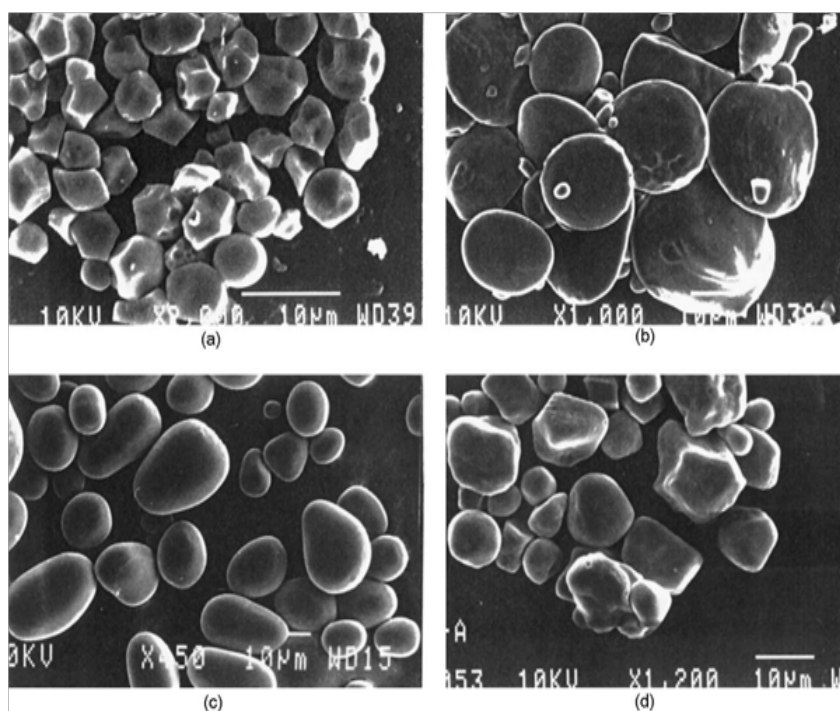
ریزساختار دانه‌های نشاسته بستگی به زیست‌شیمی کلروپلاست یا آمیلوپلاستو همچنین فیزیولوژی گیاه دارد. ساختارهای دانه‌ای نشاسته‌های سیب‌زمینی، ذرت، برنج و گندم، زمانی که توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشاهده می‌شود، تغییرات قابل توجهی را در اندازه و شکل نشان می‌دهد. میکروسکوپ الکترونی، تصاویر دانه‌های نشاسته را از منابع مختلف گیاهی در شکل ۳ نشان می‌دهد. اندازه دانه‌ها متغیر و دامنه آن از ۱ تا ۱۱۰ میلی‌متر است.

اندازه دانه به طور متوسط بین ۱ تا ۲۰ میلی‌متر برای اندازه‌های کوچک و ۲۰ تا ۱۱۰ میلی‌متر برای دانه‌های بزرگ نشاسته سیب‌زمینی است. میزان تغییرات ساختار دانه‌ای نشاسته‌ها از گونه‌ای به گونه دیگر در سیب‌زمینی به طور قابل توجهی بیشتر است. اندازه متوسط دانه‌های نشاسته ذرت از ۱ تا ۷ میلی‌متر برای دانه‌های کوچک و ۱۵ تا ۲۰ میلی‌متر برای دانه‌های بزرگ است. اندازه دانه نشاسته برنج از ۳ تا ۵ میلی‌متر است. دانه نشاسته سیب‌زمینی به صورت بیضی شکل و نامنظم یا مکعبی شکل مشاهده می‌شود. دانه نشاسته به صورت زاویه‌ای برای ذرت و پنج‌وجهی و زاویه‌ای شکل برای برنج

که از زنجیرهای خطی با پیوند آلفا (۱-به ۴) و نقاط شاخه‌ای با پیوند (آلفا ۱-به ۶) تشکیل شده است. با این حال در نشاسته، شکل‌گیری و خوشه‌بندی زنجیرهای دوتایی از طول‌های تعریف شده به ساختار نیمه‌بلوری منجر می‌شود. درجه بالاتر سازمان‌دهی نشاسته منجر به خواص فیزیکی و شیمیایی اساساً متفاوت می‌شود، گلیکوژن محلول در آب و نشاسته نامحلول است. دانه‌های نشاسته در سطوح مختلف تشکیل می‌شوند و خصوصیات آن‌ها (فراوانی حجم، سختی و ابعاد هندسی) برای درک خواص ماکروسکوپی مانند رفتارهای رئولوژیکی و ویژگی‌های ریزساختاری ضروری است [۴].

در مقایسه با مواد مصنوعی، نشاسته دارای دو معضل اصلی است. نخست این که سه گروه هیدروکسیل واحدی دی‌گلیکوزیدی درجه بالایی از آب‌دوستی را به نشاسته می‌دهد. بنابراین، آب، نرم‌کننده‌ای موثر برای این پلی‌ساکارید است و افزایش یا از دست دادن رطوبت می‌تواند تغییرات قابل توجهی در خواص فیزیکی و مکانیکی مواد مبتنی بر نشاسته داشته باشد. ثانیاً، نشاسته طبیعی گرم‌انرم (شکل‌دهی پلاستیک‌ها) نیست، زیرا تجزیه حرارتی، قبل از نقطه ذوب مناطق بلوری، در نشاسته اتفاق می‌افتد. در نتیجه، نشاسته را نمی‌توان با استفاده از دستگاه‌های بدون افزودنی‌های نرم‌کننده ذوب کرد [۵].

بیساک و همکاران تأثیر گلیسرول بر خواص فیزیکی، شیمیایی و عملکرد فیلم‌های نشاسته گندم را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که فیلم‌های



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) نشاسته جدا شده از منابع مختلف: (a) برنج، (b) گندم، (c) سیب زمینی، (d) ذرت [۷]

اصلاح خواص نشاسته به روش‌های مختلف تغییر کند و اکثر مشتقات نشاسته‌ای موجود دارای درجه جایگزینی کم (۰،۰-۱۰،۲۰) هستند [۹].

۳ نانوشاسته

نانومواد در سال‌های اخیر به دلیل ویژگی‌های فوق‌العاده‌ای که در برنامه‌های کاربردی بسته‌بندی مواد غذایی دارند، مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. نانوذرات می‌توانند خواص ممانعتی و خواص مکانیکی، نوری، کاتالیزوری و ضد میکروبی را به بسته‌بندی بدهند. به منظور تولید نشاسته، نشاسته بلوری باید از مجموعه‌های آمورف و ترکیبات بلورین جدا شود. چندین روش از جمله آب کافت آنزیمی، آب کافت اسیدی، رسوب‌گیری، تیمار مکانیکی با ریزسیال‌ها (Microfluidiser) از چندین مسیر برای فرایند جداسازی آمیلوز وجود دارد [۱۰]. آب کافت اسیدی به طور گسترده برای تهیه نانوذرات از پلی ساکاریدها به دلیل کنترل آسان و آماده بودن استفاده می‌شود. مناطق بلورین در دانه نشاسته نسبت به آب کافت اسیدی در مقایسه با مناطق آمورف مقاوم‌تر هستند و بنابراین با استفاده از آب کافت اسیدی ملایم، معمولاً اسید هیدروکلریک یا اسید سولفوریک، می‌توان

است. در زمان بلوغ، اندوسپرم گندم حاوی دو نوع دانه نشاسته دانه بزرگ نوع A و دانه کوچک نوع B است [۷].

۲ اصلاح شیمیایی نشاسته

نشاسته به طور ذاتی برای اکثر کاربردها نامناسب است و بنابراین باید از لحاظ شیمیایی یا فیزیکی به منظور ارتقای ویژگی‌های مثبت یا به حداقل رساندن نقص‌های آن، اصلاح شود. اغلب نشاسته‌های خام به دلیل عدم پایداری نسبت به تغییرات دما، pH و نیروهای برشی از نظر کاربرد مستقیم، محدودیت‌های جدی دارند. اصلاح شیمیایی نشاسته به طور کلی شامل استری کردن، اتری کردن یا اکسایش گروه‌های هیدروکسیل موجود در واحدهای بتا دی گلوکوپیرانوزیل است که پلیمرهای نشاسته را تشکیل می‌دهند [۸]. خواص رئولوژیکی و فیزیکی نشاسته بستگی به عواملی شامل نوع نشاسته، درصد رطوبت، نسبت شار، اصلاح شیمیایی، وزن مولکولی، درصد آمیلوز، درجه شکست دانه، دما و زمان بستگی دارد. دانه بعضی نشاسته‌ها بی‌اثر، غیر قابل حل در دمای اتاق، بسیار مقاوم نسبت به تجزیه آنزیمی و در نتیجه فاقد قابلیت واکنش‌پذیری هستند. سه گروه هیدروکسیل در هر گلوکز از نشاسته می‌تواند برای

آمیلوپکتین‌های نشاسته پس از گرم شدن در آب داغ، ذوب شده و دانه‌ها شروع به تورم می‌کنند و گرانیروی در محلول افزایش می‌یابد. گرمایش و تکان دادن بیش از حد، منجر به تجزیه ساختار دانه، حلالیت نشاسته و از دست دادن گرانیروی می‌شود [۱۵].

۵ کاربرد نشاسته در صنعت نساجی

صنایع نساجی، از نشاسته بیشتر برای آهاردهی (Sizing) ریسمان‌ها استفاده می‌کند. نشاسته‌های مختلف اصلاح شده بر روی نخ به منظور جلوگیری از سایش در طی بافت، پوشانده شده و سپس با شستن پارچه‌ها حذف می‌شود. گاهی اوقات پلی‌وینیل‌الکل با نشاسته به علت انعطاف‌پذیری فوق‌العاده و مقاومت به سایش آن مخلوط می‌شود [۹]. صنایع به ویژه نساجی و کاغذسازی، از رنگ‌ها برای رنگ‌آمیزی محصولات خود استفاده می‌کنند و همچنین حجم قابل توجهی آب مصرف می‌کنند. فاضلاب نساجی حاوی غلظت زیاد رنگ مصرف شده است که می‌تواند تأثیر مخرب جدی بر محیط زیست داشته باشد. بنابراین تصفیه پساب‌های صنعت نساجی به شدت توسط مقامات دولتی و سازمان‌های حفاظت از محیط‌زیست مدنظر است. برای حل این مشکل از رنگ‌های مصرف شده با نشاسته سیب‌زمینی که سازگار با محیط‌زیست، زیست‌تخریب‌پذیر و مقرون به صرفه است، استفاده شد [۱۶]. نشاسته ذرت اصلاح شده و کیتوسان به عنوان عامل آهاردهی الیاف شیشه‌ای استفاده شد. الیاف شیشه‌ای مواد معدنی با خواص عالی هستند که در کشاورزی و صنایع دستی کاربرد دارد و به واسطه مقاومت مکانیکی بالا و عملکرد مقاوم در برابر خوردگی در محصولات نساجی به عنوان تقویت‌کننده در مواد کامپوزیتی استفاده می‌شود. در صنعت پارچه برای آهار الیاف شیشه به طور متداول از پارافین استفاده می‌کنند که حاوی دی‌سیانیدهای آمیدفرمالدئید (-Dicyandiamide formaldehyde) است. در فرایند تمیز کردن پارافین از حرارت استفاده می‌کنند که موجب راه شدن پارچه یا زرد و قهوه‌ای شدن آن می‌شود. بنابراین از نشاسته تجدیدپذیر به عنوان عامل آهاردهی به دلیل چسبندگی خوب، هزینه کم، دمای تجزیه حرارتی پایین استفاده می‌کنند با این حال فیلم تشکیل شده از نشاسته شکننده است. به همین منظور، کیتوسان به عنوان تقویت‌کننده به کار رفته است که مقدار ۵ درصد آن باعث تشکیل

آن را از ناحیه بلوری جدا کرد. پلیمرهای مصنوعی به دلیل خواص فیزیکی و مقاومت شیمیایی در بسیاری از کاربردهای صنعتی استفاده می‌شوند، با این حال این پلیمرها زیست‌سازگار نیستند. با اضافه کردن نانوذرات نشاسته به این پلیمرها نه تنها خواص فیزیکی بلکه امکان تجزیه زیستی کامپوزیت‌ها نیز افزایش می‌یابد [۱۱]. استفاده از نانوپرکننده‌ها به عنوان تقویت‌کننده باعث بهبود خواص مختلف نشاسته می‌شود. نانوکربنات کلسیم با زیست‌نانوکامپوزیت‌های نشاسته با روش محلول‌سازی ترکیب شده و ریزساختار زیست‌نانوکامپوزیت‌های نشاسته و کربنات کلسیم با میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا بررسی شد و نشان داد که پایداری حرارتی نشاسته به علت ترکیب با پودر نانوکربنات کلسیم و مقاومت کششی زیست‌نانوکامپوزیت‌ها به دلیل افزایش غلظت نانوکربنات کلسیم افزایش می‌یابد که بهبود پایداری حرارتی و کششی نانوکامپوزیت‌ها همراه با کاهش قابل توجه نفوذپذیری اکسیژن و رفتار مقاوم در برابر قلیا همراه است و همین عوامل باعث شده از این ترکیب برای بسته‌بندی به آسانی استفاده شود [۱۲]. در صنایع لاستیک‌سازی، نشاسته به عنوان تقویت‌کننده و پرکننده که می‌تواند خواص مطلوب مانند سروصدای کم، سختی کم غلتک‌ها و مقاومت ترمزها در جاده‌های خیس به لاستیک بدهد. ایکسی و وهمکاران از نشاسته به عنوان پرکننده فعال به منظور تقویت لاستیک‌ها با عامل وولکانش (Vulcanization) استفاده کردند [۱۳].

۴ کاربرد نشاسته در محصولات غذایی

مهم‌ترین کربوهیدرات در رژیم غذایی انسان، نشاسته است که پس از هضم نشاسته در غذا، باعث افزایش گلوکز خون می‌شود. بنابراین هضم نشاسته در محصولات مبتنی بر غلات ضروری است. زیرا مقدار آن در غذا تعیین‌کننده پاسخ گلیسمی (Glycemic) می‌شود و با بسیاری از بیمارهای مرتبط با رژیم غذایی بستگی دارد [۱۴]. نشاسته سیب‌زمینی در میان نشاسته‌های رایج با سطح بالایی از گروه‌های فسفات به صورت پیوندهای کوالانسی در موقعیت کربن ۶ و کربن ۳ مونومرهای گلوکز قرار دارد. این گروه‌های فسفات همراه با اندازه بزرگ دانه خود، قدرت تورم زیادی به نشاسته می‌دهد. نشاسته در شکل طبیعی خود کاربردهای محدودی دارد و عمدتاً به عنوان غلیظ‌کننده و اتصال‌دهنده استفاده می‌شود.

فیلم بهینه و مناسب می شود [۱۷].

۶ کاربرد نشاسته در پزشکی

نشاسته به دلیل فراوانی، قیمت نسبتاً ارزان و مناسب می تواند به راحتی به نانوذرات تبدیل شود و همچنین به عنوان پرکننده برای آماده سازی زیست نانوکامپوزیت (Bionanocomposite) برای بهبود زخم کاربرد داشته باشد. فیلم های متقارن و نامتقارن کیتوسان را که حاوی ساختارهای متخلخل حمایت شده با نانو نشاسته به روش شستشو با نمک هستند برای پانسمان زخم می توان استفاده کرد [۱۸].

هیدروژل ها دارای شبکه سه بعدی آب دوست هستند که توسط پیوندهای شیمیایی یا فیزیکی نگهداری می شوند. آب جذب شده توسط هیدروژل تحت شرایط عادی آزاد نمی شود. پانسمان زخم با هیدروژل می تواند از پوست آسیب دیده محافظت کرده، سطح زخم را به طور مناسب مرطوب نگهدارد تا فرایند جذب التهاب سریعاً انجام شود. غشاهای جدید هیدروژل تولیدشده به وسیله پیوند عرضی بین پلی وینیل الکل با محلول نشاسته، توسط گلو تارالدهید به عنوان عامل پیوند عرضی برای این کار تهیه شده است. این غشا توسط FTIR و خصوصیات مکانیکی هیدروژل ها توسط آزمون های تنشی مورد بررسی قرار گرفت و به این نتیجه رسیدند که غشای هیدروژل به کمک محلول نشاسته و پلی وینیل الکل به عنوان پوست مصنوعی قدرت کافی را دارد [۱۹].

هیدروکسی آپاتیت، فسفات کلسیمی است که به عنوان ماده جایگزین استخوان به دلیل شباهت آن به ترکیبات مواد معدنی موجود در استخوان طبیعی پیشنهاد می شود. اما از آنجا که خواص هیدروکسی آپاتیت عمدتاً برای این برنامه های کاربردی کافی نیست. میکولسکو و همکاران (۲۰۱۷) از نشاسته (پلیمر طبیعی و زیست تخریب پذیر) که قابلیت ترکیب با هیدروکسی آپاتیت به علت چسبندگی، ژل شدگی و تورم ذرات نشاسته، پراکندگی خوب در تعلیقی ها و استقامت اندام سرامیکی دارد، استفاده کردند [۲۰].

۷ کاربرد نشاسته به عنوان چسب

از رزین های اوره فرمالدئید به دلیل دسترسی آسان مواد اولیه و کاهش قیمت، تنظیم سریع در دمای بالا برای اتصال تخته سه لا و صفحه های چوبی استفاده می شود

اما معایبی نیز دارد. به طور مثال پس از اضافه کردن آب در دمای بالا، اوره فرمالدئید می تواند آب کافت شود و فرمالدئید را آزاد کند. این موجب تضعیف پیوند چسب می شود، مخلوط چسب های اوره-نشاسته با تغییر پیوندهای عرضی باعث اصلاح عملکرد خواص آن ها می شود. چسب های نشاسته اصلاح شده با پیوندهای عرضی ایزوسیانات باعث بهبود مقاومت چسبندگی و مقاومت به آب می شود [۲۱].

نشاسته به عنوان کمک اتصال دهنده (Co Binder) در کنار محصولات مصنوعی نفتی مانند چسب های لاتکس برای کاربردهای پوشش دهی کاغذ استفاده می شود. اما باعث می شود زمانی که تولید در طول فرایند پخت خوابیده است، مشکلاتی مانند ژله ای شدن، عدم انبساط کامل دانه های نشاسته، افزایش گرانشی ضمن کاهش دما، رشد باکتری در نشاسته پخته شده و مشکلات کنترل گرانشی در طول ذخیره سازی به وجود آید. از سوی دیگر، چسب های مصنوعی اثر منفی بر قابلیت بازیافت کاغذ و زیست تخریب پذیری می گذارد. برای غلبه بر این مشکلات از چسب زیست پلیمری جدیدی در ساخت کاغذ و به عنوان جایگزین برای پلیمرهای مصنوعی بر پایه نفت استفاده شد. تحولات اخیر اتصالات نانوذرات زیست پلیمری که به آن اتصالات زیست لاتکسی می گویند، مورد بررسی قرار گرفت. این اتصالات دهنده ها (چسب ها) به صورت خشک می توانند در آب بدون پختن پراکنده شوند و کیفیت کاغذ را بهبود بخشند و هزینه های ساخت کاغذ را کاهش دهند. چسب های نانوذرات لاتکس زیستی با موفقیت با چسب های مصنوعی بر پایه نفت جایگزین و باعث بهبود کیفیت کاغذ شدند [۲۲].

وانگ و همکاران اثر مدت زمان آب کافت اسیدی برای بهبود چسب چوب بر پایه نشاسته را مورد بررسی قرار دادند و با استفاده از خواص چسبندگی، گرانشی و عملکرد برش در مرحله های خشک و مرطوب را با طیف سنج مادون قرمز فوریه، مورد تجزیه و تحلیل قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که مناسب ترین مدت زمان آب کافت اسیدی نشاسته ۲ ساعت است که مقاومت برشی مطلوب ۶/۶۵ مگا پاسکال در حالت خشک و ۳/۶ مگا پاسکال در حالت مرطوب است. آب کافت اسیدی، پیوندهای هیدروژنی بین مولکول های نشاسته را تخریب می کند که پایداری گرانشی، پیونددهی و مقاومت به آب

چسب چوب بر پایه نشاسته را پس از چرخه انجماد-ذوب مجدد بهبود می بخشد [۲۳].

۸ کاربرد نشاسته در بسته بندی

بسته بندی مواد غذایی از جمله موارد مهمی است که توسط مواد مختلف انجام می شود. پلاستیک ها در طول دو دهه گذشته با رشد سالانه ۵ درصد، دومین مواد قابل استفاده برای بسته بندی مواد غذایی، پس از کاغذ و مقوا هستند. از مواد پلاستیکی بر پایه نفت مانند پلی اتیلن، پلی پروپیلن، پلی آمید، با وجود مسائل زیست محیطی، به دلیل انعطاف پذیری، شفافیت، ثبات، به طور گسترده برای بسته بندی استفاده می شود. با این حال، با وجود خواص خوب، استفاده و انباشت آن ها سبب مشکلات جدی می شود. نشاسته به دلیل دسترسی آسان، قابلیت تماس با مواد غذایی، هزینه کم و قابل تجزیه بودن، جایگزین مناسبی برای پلیمرهای حاصل از مواد نفتی است. با این وجود استفاده از نشاسته در بسته بندی مشکلاتی نیز دارد. به طور مثال نشاسته بسیار حساس به آب و خواص فیلم آن به شدت به مقدار رطوبت وابسته است و همچنین خواص مکانیکی نسبتاً ضعیفی دارد. فیلم های آن بسیار شکننده و مقاومت در برابر نفوذ اکسیژن آن ها کم است. در پژوهشی از ترکیب PLA و نشاسته با هم خواص مناسب با ویژگی های مناسب برای بسته بندی به دست آمده است و نتایج نشان داد که نسبت های مختلف PLA - نشاسته، (۷۰-۳۰ یا ۸۰-۲۰) با روغن سویا اپوکسی شده یا مالئیک انیدرید، مقاومت مکانیکی، مانعت بسیار خوب نسبت به بخار آب و گازها و همچنین انعطاف پذیری خوبی را ارائه می دهد [۲۸]. خان و همکاران به دلیل نیروهای بین مولکولی و پیوندهای هیدروژنی نشاسته، از ماده ای گرمانرم استفاده کردند و نام آن را نشاسته های گرمانرم (Thermoplastic Starches (TPS نامیدند. این نرم کننده (Plastisizer) انعطاف پذیری نشاسته را افزایش داده، باعث ثبات نشاسته زیر دمای تخریب خود می شود. TPS نسبت به موادی که پایه زیستی دارند، مورد بسیار امیدوارکننده ای به عنوان پلاستیک های زیست تخریب پذیر است [۲۹]. نشاسته ذرت به عنوان ماتریس پلیمری برای توسعه بسته بندی ضد میکروبی جدید با استفاده از روش ریخته گری و استفاده از نیسین (Peptides Nisin) یا پیدیوسین (Pediocin) برای حفظ مواد غذایی مورد

استفاده قرار گرفت. خاک رس (هالوسیت (Hallosite)) به عنوان نانوپرکننده برای تقویت فیلم انتخاب شد و نتایج نشان داد که افزودن پتیدهای نیسین و پیدیوسین در فیلم های نشاسته به تولید مواد بسته بندی فعال با فعالیت ضد میکروبی علیه L مونوسیترژن ها (L. Monocytogenes) و C پرفرینژن ها (C. Perfringens) منجر می شود [۳۰].

فیلم های نانوکامپوزیت زیست تخریب پذیر نشاسته/رس نیز برای بسته بندی مواد غذایی مورد استفاده قرار گرفت. نانوذرات مونت موریلونیت (Montmorillonite) که به صورت همگن در مواد مختلف بر پایه نشاسته پراکنده شده؛ از طریق روش های پردازش ذوب پلیمر به دست آمد. ویژگی های ساختاری و مکانیکی فیلم های نانوکامپوزیت بررسی شد و نتایج، اثر تقویت کنندگی ذرات رس در مدول و استحکام کششی نشاسته را نشان داد [۳۱].

نشاسته و مشتقات نشاسته، پلی هیدروکسی بوتیرات (Polyhydroxybutyrate) و پلی لاکتیک گلیکولید (Poly(lactic-co-glycolide))، دارای ویژگی های بسیار عالی هستند که با عوامل ضد میکروبی برای بسته بندی سازگارند. PHB، نشاسته و PLGA دارای خواص منحصر به فرد در زمینه های غذا، لوازم آرایشی، داروها و همچنین کامپوزیت های مختلف هستند. فیلم های نشاسته با ترکیبات کیتوسان و پتاسیم سوربات مخلوط شدند و فیلم های فعال برای مهار رشد باکتری S. و E. Coli Aureus حاصل شد و همچنین خواص ممانعتی فیلم ها بهبود یافت [۳۲].

نانوکامپوزیت زیستی دوست دار محیط زیست با استفاده از نشاسته سیب زمینی و الیاف برگ های آناناس از روش قالب گیری حلال ساخته شد. با توجه به ساختار لیفی و پراکندگی نانوالیاف بر روی زمینه نشاسته، در خواص نانوکامپوزیت ها پس از هر تقویت تا ۳ درصد وزنی نانوالیاف سلولزی افزایش می یابد، اما در بارگذاری پرکننده های بیشتر، احتمالاً به علت تراکم نانوالیاف این خواص کاهش می یابد. نفوذپذیری بخار آب، جذب آب و جذب رطوبت نانوکامپوزیت ها مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که خواص ممانعتی به طور قابل ملاحظه ای افزایش یافت. دلیل پراکندگی و چسبندگی خوب نانوالیاف در زمینه نشاسته، ساختار مشابه پلی ساکاریدی در هردو فاز است [۳۳]. جانگ و همکاران (۲۰۱۷) از نانوذرات نقره و نشاسته

را بهبود می‌بخشد و خواص رئولوژیکی نشان دهنده آن است که مونت‌موریلونیت به طور قابل توجهی ساختار شبکه سه‌بعدی ژل مونت‌موریلونیت-نشاسته ذرت را تقویت می‌کند [۲۵].

ابورا و همکاران از نانوبلورهای نشاسته (Starch Nanocrystals) که ویژگی ممانعتی و مکانیکی پلیمرهای زیستی را افزایش می‌دهند، استفاده کردند. نانوبلورهای نشاسته در پوششی بر پایه نشاسته اضافه شد و خواص رنگی پس از پوشش و کاغذ پوشش داده شده نهایی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که پوشش‌های رنگی حاوی نانوبلورهای نشاسته دارای گرانشی بالاتری بودند و نانوبلورهای نشاسته قادر به مقاومت در برابر فرایندهای خشک کردن، بدون ذوب شدن است. همچنین نانوبلورهای نشاسته نفوذ بخار آب را کاهش می‌دهد و خواص مکانیکی از دست رفته را جبران می‌کند [۲۶].

کاربامات‌های نشاسته با واکنش نشاسته و اوره در دمای بالاتر از نقطه ذوب اوره از طریق تجزیه حرارتی اوره به دست می‌آید. کاربامات‌های نشاسته و سلولز در صنایع نساجی و کاغذسازی برای بهبود خواص سطحی و همچنین به عنوان بازدارنده آتش، تقویت‌کننده پرکننده‌ها به جای استفاده از کربن سیاه در ترکیبات لاستیکی و دلمه‌کننده برای حذف فلزات سنگین در فاضلاب‌ها استفاده می‌شود. مطالعات آزمایشگاهی نشان داد که فیلم‌های قالب‌گیری شده از کاربامات‌های نشاسته امکان تشکیل فیلم و ویژگی‌های ممانعتی اکسیژن را دارا هستند [۲۷].

۹ نتیجه‌گیری

آلودگی‌های ناشی از مواد پلیمری بر پایه ترکیبات نفتی، باعث تمرکز بر تولید پلیمرهای زیست‌تخریب پذیر شده است. روند جهانی گسترش تحقیقات و صنایع به سمت استفاده از زیست‌توده و مواد اولیه تجدیدپذیر و دوست‌دار محیط زیست در حرکت است. نشاسته به عنوان یکی از فراوان‌ترین و ارزان‌ترین مواد جایگزین محصولات نفتی در حال حاضر مورد توجه جدی محققان قرار دارد. گسترش استفاده از روش‌های اصلاح ساختار نشاسته و همچنین به کارگیری این ماده در ترکیب با سایر مواد با هدف کاهش ضعف‌های ذاتی این پلیمر طبیعی موجب توسعه بیش از پیش آن در صنایع مختلف به ویژه صنایع

برای پوشش یک مرحله‌ای با استفاده از فراصوت و مخلوط نشاسته، نیترات نقره و آب مقطر تهیه کردند که نشاسته به عنوان عامل سازگار با محیط زیست و ارزان قیمت مورد استفاده قرار گرفت. طیف‌سنجی فرابنفش-نورمرئی و میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داد که فرایند تک‌مرحله‌ای برای سنتز پوشش مبنی بر نشاسته با نانوذرات نقره موثر بود [۳۴].

جانگ و همکاران (۲۰۱۸) از سنتز کیتوسان و نانوذرات نقره و نشاسته (Chitosan: Starch-silver Nanoparticle) برای کاربردهای بسته‌بندی ضد میکروبی پوششی استفاده کردند. علاوه بر این، تأثیر نسبت‌های مختلف کیتوسان و نانوذرات نقره و نشاسته، بر خواص کاغذی مختلف مانند خواص مکانیکی، مقاومت به آب و روغن و فعالیت‌های ضد میکروبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که خواص پوششی کاغذ به شدت به ترکیب این سه ماده بستگی دارد و پوشش با نسبت ۱ به ۹ ویژگی‌های مکانیکی عالی و خواص مقاومتی خوب در برابر آب و روغن نشان می‌دهد [۳۵].

۸-۱ کاربرد نشاسته در پوشش دهی سطح کاغذ

ویژگی‌های نشاسته مورد استفاده در آهاردهی سطحی، نه تنها خواص کاغذ بلکه کارایی خمیرهای بازیافتی را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد. نشاسته اکسید شده که معمولاً برای آهاردهی سطحی استفاده می‌شود، عمدتاً به ساختار کاغذ نفوذ می‌کند و این باعث کاهش قابل ملاحظه‌ماتی کاغذ می‌شود. علاوه بر این، نشاسته اکسید شده به عنوان زباله‌های آبیونی در فراوری خمیرهای بازیافتی عمل می‌کند. برای حل مشکلات مرتبط با نشاسته در اندازه فشار، نشاسته‌های کاتیونی نیز به کار گرفته شده و اثر آن‌ها بر خواص کاغذ و فرایندهای کاغذسازی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج مطالعات در این زمینه نشان می‌دهد نشاسته‌های کاتیونی از نظر ماتی، روشنی، صافی چاپ و تراکم جوهر به دلیل ویژگی نگهداری بهتر آن‌ها، نتایج بهتری داشته‌اند [۲۴].

وانگ و همکاران (۲۰۱۸) تأثیر نشاسته کاتیونی ذرت آمیلوز بالا را بر عملکرد زیست‌کامپوزیت‌های نشاسته/مونت‌موریلونیت (Montmorillonite) (لایه‌ای از سیلیکات) مورد بررسی قرار دادند و نانوساختارهای کاملاً خرد شده از ذرت طبیعی و نشاسته کاتیونی تشکیل شده است و افزودن ذرات مونت‌موریلونیت، مقاومت کششی، نفوذپذیری بخار آب و پایداری فیلم‌های نشاسته کاتیونی

کاغذسازی و بسته بندی شده است. انتظار می رود در کشور ایران نیز با بهره گیری از تجربیات جهانی، تولید و استفاده از نشاسته به عنوان ماده اولیه مهم در بخش های مختلف صنعتی توسعه یابد.

مراجع

1. Ortega-Toro R., Bonilla J., TalensP., Chiralt A., Future of Starch-based Materials in Food Packaging, *Starch-Based Materials in Food Packaging*, 257-312, **2017**.
2. Schirmer M., Höchstötter A., Jekle M., Arendt E., Becker T., Physicochemical and Morphological Characterization of Different Starches with Variable Amylose/ amylopectin Ratio, *Food Hydrocolloids*, 32, 52-63, **2012**.
3. Sen F., Uzunsoy I., Basturk E., Kahraman M.V., Antimicrobial Agent-free Hybrid Cationic Starch/sodium Alginate Polyelectrolyte Films for Food Packaging Materials., *Carbohydrate Polymers*, 170, 264-270, **2017**.
4. RaguinA., Ebenhöf O., Design Starch: Stochastic Modeling of Starchgranule Biogenesis, *Biochemical Society Transactions*, 45, 1-9, **2017**.
5. Sing N., Sing J., Kaur L., Sodhi NS., Gill B.S., Morphological, Thermal and Rheological Properties of Starches from Different Botanical Sources. *Food Chemistry*, 81, 219-231, **2003**.
6. Basiak E., Lenart A., Debeaufort F., How Glycerol and Water Contents Affect the Structural and Functional Properties of Starch-Based Edible Films, *Polymers*, 10, 1-18, **2018**.
7. Versino F., Lopez OV., Garcia MA., Zaritzky NE., Starch-based Films and Food Coatings: An Overview, *Starch*, 68, 1026-1037, **2016**.
8. Chin Ch., Solarek D., Modification of Starches, *Starch*, 17, USA, **2009**.
10. Bumbudsanpharoke N., Choi J., Ko S., Applications of Nanomaterials in Food Packaging, *Journal of Nanotechnology*, 15, 6357-6372, **2015**.
11. Kim H., Park S S., LimS T., Preparation, Characterization and Utilization of Starch Nanoparticles, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 126, 1-14, **2014**.
12. Swain S K., Pradhan G C., Dassh S., Mohanty F., Behera L., Preparation and Characterization of Bionanocomposites Based on Soluble Starch/ Nano CaCO₃, *Polymer Composites*, 1-8, **2017**.
13. Xu P., Zhao X., Ma P., Chen M., Dong W., Hoch M., Lemstra P J., Design of Nano-starch-reinforced Ethyl-Co-vinyl Acetate Elastomers by Simultaneously Constructing Interfacial Bonding and Novel Reversible Matrix Crosslinking, *Chemical Engineering Journal*, 346, 497-505, **2018**.
14. Bustos M C., Vignola M B., Perez G T., Leon A E., In Vitro Digestion Kinetics and Bio Accessibility of Starch in Cereal Food Products, *Journal of Cereal Science*, 77, 234-250, **2017**.
15. Jobling S., Improving Starch for Food and Industrial Applications, *Current Opinion in Plant Biology*, 7, 210-218, **2004**.
16. Ahmad S W., Zafar M.SH., Ahmad S., MohsinM., Qutab H Gh., Dye Removal From Textile Waste Water Using Potato Starch: Parametric Optimization Using Taguchi Design of Experiments, *Journals. Pan.pl*, 44, 26-31, **2018**.
17. Wang Y., Li J., Li H., Wang X., Lei H., Huo J., Chitosan Modified Corn Starch and Its Application as a Glass Fiber Sizing Agent, *Fibers & Textiles in Eastern Europe*, 25, 112-120, **2016**.
18. Poonguzhali R., BashaSKh., KumariVS., Fabrication of Asymmetric Nanostarch Reinforced Chitosan/PVP Membrane and its Evaluation as an Antibacterial Patch for in Vivo Wound Healing Application, *Biological Macromolecules*, 114, 1-33, **2018**.
19. Pal K., BanthiaA.K., Majumdar D.K., Starch Based Hydrogel with Potential Application as Wound Dressing, *African Journal of Biomedical Research*, 20, 59-67, **2006**.
20. Miculescu F., Maidaniuc A., Voicu S I., Thakur V K., Stan G E., Ciocan LT, Progress in Hydroxyapatite-Starch Based Sustainable Biomaterials for Biomedical Bone Substitution Applications, *Sustainable Chemistry and Engineering*, 5, 8491-8512, **2017**.
21. Gadhav RV., Mahanwar PA., Gadekar PT., Starch-Based Adhesives for Wood/Wood Composite Bonding: Review, *Journal of Chemistry*, 7, 19-32, **2017**.
22. Altay B.N., Bloembergen S., Aydemir C., Karademir

- A., Fleming PD., Use of Nanoparticle Binders for Paper Coatings: A Review, *Journal of Graphic Engineering and Design*, 8, 39-43, **2017**.
23. Wang Y., Xiong H., Wang Z., Din ZU., Chen L., Effects of Different Durations of Acid Hydrolysis on the Properties of Starch-based Wood Adhesive., *International Journal of Biological Macromolecules*, 103, 819-828, **2017**.
24. Lee H., Shin J., Koh CH., Ryu H., Lee DJ., Sohn C., Surface Sizing with Cationic Starch: its Effect on Paper Quality and Papermaking Process, *Tappi Journal*, 1, 34-40, **2002**.
25. Wang W., Song P., Wang R., Zhang R., Guo Q., Hou H., Dong H., Effects of Cationization of Highamylose Maize Starch on the Performance of Starch/ Montmorillonite Nano-biocomposites, *Industrial Crops & Products*, 117, 333-339, **2018**.
26. LeCorre D., Dufresene A., Rueff M., Khelifi B., Bras J., All Starch Nanocomposite Coating for Barrier Material, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 1-7, **2013**.
27. Menzela C., Seisenbaeva G., Agback P., Gallstedt M., Boldizar A., Koch K., Wheat Starch Carbamate: Production, Molecular Characterization, and Film Forming Properties, *Carbohydrate Polymers*, 172, 365-373, **2017**.
28. Muller J., Martinez C G., Chiralt A., Combination of Poly (lactic) Acid and Starch for Biodegradable Food Packaging, *Materials*, 1-22, **2017**.
29. Khan B., Khan Niazi M B., Samin GH., Jahan Z., Thermoplastic Starch: A possible Biodegradable Food Packaging Material –A Review, *Journal of Food Process Engineering*, 1745-4530, **2016**.
30. Meira SMM., Zehetmeyer G., Werner JO., Brandelli A., A Novel Active Packaging Material Based on Starch-halloysite Nanocomposites Incorporating Antimicrobial Peptides, *Food Hydrocolloids*, 63, 561-570, **2017**.
31. Avella M., De Vlieger JJ., Errico ME., Fischer S., Vacca P., Volpe MG, Biodegradable Starch/clay Nanocomposite Films for Food Packaging Applications, *Food Chemistry*, 93, 467-474, **2004**.
32. Mlalila N., Hilonga A., Swai H., Devlieghere F., Ragaert p., Antimicrobial Packaging Based on Starch, Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly (lactic-co-glycolide) Materials and Application Challenges, *Trends in Food Science & Technology*, 74, 1-11, **2018**.
33. Balakrishnan P., Gopi S., MS S., Thomas S., UV Resistant Transparent Bio Nanocomposite Films Based on Potato Starch/cellulose for Sustainable Packaging, *Starch*, 1-13, **2017**.
34. Jung J., Gopinath k., Seo J., Development of Functional Antimicrobial Papers Using Chitosan/starch-silver Nanoparticles, *Biological Macromolecules*, 112, 530-536, **2018**.
35. Jung J., Raghavendra GM., KimD., Seo J., One-step Synthesis of Starch-silver Nanoparticle Solution and Its Application to Antibacterial Paper Coating, *Biological Macromolecules*, 107, 2285-2290, **2018**.

واژه‌های کلیدی:

پلیمر
پلی کاپرولاکتون
شبیه‌سازی دینامیک
مولکولی
درجه‌ی پلیمری شدن
خواص فیزیکی

شبیه‌سازی مولکولی خواص فیزیکی پلی کاپرولاکتون

هما عیسی‌وند^۱، محمود رحمتی^{۱*}، داریوش افضلی^۲، سینا مدیری^۱

۱ کرمان، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان، گروه مهندسی شیمی

۲ کرمان، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته کرمان، گروه نانوفناوری

چکیده ...

پلی کاپرولاکتون (PCL)، پلیمری آب‌گریز و نیمه‌بلوری است که با افزایش وزن مولکولی، بلورینگی آن کاهش می‌یابد. ویژگی‌هایی نظیر حلالیت خوب PCL، نقطه‌ی ذوب پایین (۵۹-۶۴ درجه سانتی‌گراد) و نیز زیست‌سازگاری بسیار عالی آن، سبب شده تا تحقیقات گسترده‌ای در مورد کاربرد بالقوه‌ی آن در زمینه‌ی پزشکی به وجود آید. درجه‌ی پلیمری شدن یکی از عوامل مؤثر بر خواص فیزیکی و عملکردی زنجیره‌های پلیمری است که مورد توجه پژوهشگران و صنعتگران است. بنابراین در این مطالعه به بررسی خواص فیزیکی و ترمودینامیکی پلی کاپرولاکتون (PCL) به روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در دما و فشار محیط پرداخته و برای تفسیر نتایج حاصل، از آزمون‌هایی همچون MSD و RDF استفاده شده است. به‌علاوه اثر درجه‌ی پلیمری شدن از ۵-۸۰ بر خواص فیزیکی نظیر چگالی، عامل حلالیت، ضریب خود نفوذی، حجم آزاد و غیره بررسی شد. مقایسه نتایج حاصل از شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی موجود نشان داد هم‌خوانی خوب و قابل‌قبولی با یکدیگر دارند. نتایج نشان می‌دهد که افزایش درجه‌ی پلیمری شدن موجب کاهش عامل حلالیت می‌شود و از درجه‌ی پلیمری شدن ۲۰ به بعد تغییرات چندانی در عامل حلالیت PCL مشاهده نمی‌شود و مقدار حجم آزاد (FFV) تغییر چندانی نمی‌کند و مقدار آن به ۱۴/۵ درصد نزدیک است. همچنین نتایج نشان می‌دهند که با افزایش درجه‌ی پلیمری شدن، تمایل زنجیره‌های پلیمری برای قرار گرفتن در کنار یکدیگر کاهش می‌یابد اما افزایش درجه‌ی پلیمری شدن به ۸۰، افزایش تمایل زنجیره‌های پلیمری را به همراه خواهد داشت.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

en.rahmati@gmail.com

۱ مقدمه

پلیمرها، بزرگ‌ترین گروه مواد زیستی هستند که به دلیل خواص منحصر به فردشان از جمله گرانبروی، انعطاف‌پذیری و دوام مکانیکی برای برنامه‌های کاربردی مختلف مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱]. در حال حاضر اهمیت تجاری این پلیمرها، به دلیل زیست‌سازگاری و زیست‌تجزیه‌پذیری بسیار خوب و مفیدشان، در حال افزایش است. تجزیه زیستی معمولاً توسط آنزیم‌ها انجام شده، ممکن است شامل آب‌کافت و اکسایش باشد. پلیمرهای زیستی (که در مهندسی بافت، جایگزین ارتوپدی و مهندسی داربست است) به علت تجزیه آن‌ها نسبت به اسیدها و سایر اجزای تشکیل دهنده که می‌توانند داخل بدن انسان هضم یا از بین بروند، تأثیری جدی در این فرآیند دارند. با این حال، ساده‌سازی خواص مکانیکی، شیمیایی و حرارتی در طی استخراج، سنتز و یا اصلاح آن‌ها، مزیتی اضافه است [۲].

در حال حاضر پلیمرها در زمینه‌های مختلف از قبیل سامانه‌های دارورسانی، ساخت داربست در مهندسی بافت، کاشتنی‌های پزشکی، بافت‌های و اندام‌های مصنوعی، چشم پزشکی، اصلاح استخوان و بخیه، لوازم آرایشی، عکاسی، صنایع غذایی و آشامیدنی و ... کاربرد پیدا کرده‌اند [۳]. مواد زیست‌تخریب‌پذیر طبیعی، پیشینه‌ی دیرینه‌ای در پزشکی دارند؛ بیش از ۳۰۰ سال پیش، مصریان باستان از الیاف گیاهی، مو، تاندون‌ها و الیاف پشمی به عنوان مواد بخیه استفاده می‌شود. به مرور زمان، نیاز به توسعه‌ی بخیه‌های ایمن زیست‌تخریب‌پذیر و بهبود اتصالاتی (پیوندهایی) که به طور معمول استفاده شده، منجر به تحقیقات روی پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مصنوعی شد [۳].

پلی کاپرولاکتون (Poly(Caprolactone)) (PCL)، پلیمری آب‌گریز و نیمه‌بلوری است که با افزایش وزن مولکولی، بلورینگی آن کاهش می‌یابد. ویژگی‌هایی نظیر حلالیت خوب PCL، نقطه‌ی ذوب پایین (۵۹-۶۴ درجه سانتی‌گراد) و نیز زیست‌سازگاری بسیار عالی آن، سبب شده تا تحقیقات گسترده‌ای در مورد کاربرد بالقوه‌ی آن در زمینه‌ی پزشکی به وجود آید [۳].

اندازه‌ی هر مولکول پلیمر می‌تواند براساس تعداد واحدهای تکرار شده در آن (درجه‌ی پلیمری شدن) به دست آید. با توجه به تعریف ذکر شده، متوسط

وزن مولکولی پلیمر از حاصل ضرب وزن مولکولی واحد تکرار شونده، در درجه‌ی پلیمری شدن به دست می‌آید. وزن مولکولی، یکی از عامل‌های بسیار مهمی است که با خواص فیزیکی-مکانیکی پلیمرها ارتباط مستقیم دارد. عواملی مانند حلالیت، دمای انتقال شیشه، بلورینگی، وزن مولکولی و ... می‌توانند بر خواص عملکردی پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر اثر بگذارند [۴]. یکی از کاربردهای پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، استفاده از آن‌ها به عنوان حامل دارو است. در این سامانه‌ها، وزن مولکولی پلیمر می‌تواند بر سرعت و رفتار جذب و آزادسازی مولکول‌های دارو مؤثر باشد [۵]. مطالعات انجام شده در این زمینه نشان می‌دهد که از روش‌های آزمایشگاهی و همچنین شبیه‌سازی برای بررسی خواص و عملکرد پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر استفاده می‌شود [۶]. اخیراً مسائل و مشکلاتی همچون هزینه‌های بسیار بالای آزمون‌های آزمایشگاهی، محدود بودن زمان، نیاز به تجهیزات و منابع پیشرفته و ... کار در محیط آزمایشگاه را با محدودیت مواجه کرده است [۷]؛ بنابراین روش‌های شبیه‌سازی مولکولی در این زمینه بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. به طور کلی شبیه‌سازی مولکولی، جزئیات را در سطح مناسبی برای مواد فیزیکی به عنوان برنامه‌ای خاص توصیف می‌کند. در میان روش‌های مختلف محاسبات، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، رویکردی قدرتمند برای تجزیه و تحلیل خواص ساختاری و دینامیکی این مواد در مقادیر مختلف زمان است [۸]. امروزه روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در زمینه‌های مختلف شیمی، فیزیک و زیست‌شناسی برای مطالعه‌ی خواص دینامیکی، ساختاری، زیست‌شناسی و نانومواد استفاده می‌شود [۸]. در مورد بررسی خواص فیزیکی و همچنین عملکرد پلیمرها، مطالعات فراوانی انجام شده است؛ به عنوان مثال رحمتی و همکاران، اثر درجه‌ی پلیمری شدن بر خصوصیات فیزیکی و ساختاری پلی یورتان را با هدف معرفی غشا برای جداسازی فورفورال از محیط آبی، با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، مطالعه کرده، گزارش دادند که با افزایش درجه‌ی پلیمری شدن، جذب فورفورال و آب افزایش می‌یابد [۹]. ملیسا (Melissa) و همکاران عوامل مؤثر بر خواص حرارتی و تأثیر تثبیت‌کننده‌ی حرارتی استات شده بر روی نانوسلولز با درجه‌ی متوسط پلیمری شدن سلولز

شدن با استفاده از روش شبه‌سازی دینامیک مولکولی پرداخته می‌شود. برای بررسی صحت نتایج حاصل از شبه‌سازی، از داده‌های آزمایشگاهی موجود در این زمینه بهره گرفته، همچنین برای بررسی و تفسیر دقیق آن، از آزمون‌های تابع توزیع شعاعی (RDF) و متوسط مجذور جابه‌جایی (MSD) استفاده می‌شود.

۲ نظری

۲-۱ جزئیات شبه‌سازی

تمام محاسبات در این مطالعه توسط نرم افزار متریال استودیو انجام شده است [۱۳]. برای انجام شبه‌سازی مولکولی باید توابع برهم کنش بین مولکولی، ساختارهای مولکولی مواد، جعبه شبه‌سازی و همچنین جزئیات مورد استفاده در شبه‌سازی دینامیک مولکولی کاملاً مشخص باشد.

۲-۲ میدان نیروی برهم کنش

برهم کنش‌های اتمی، در شبه‌سازی دینامیک مولکولی با استفاده از توابع تحلیلی انجام می‌شود که میدان نیرو نام دارد و یکی از مهم‌ترین مراحل در شبه‌سازی، انتخاب صحیح میدان نیرو است [۱۴]. بررسی‌های مطالعات قبلی انجام شده در این زمینه نشان می‌دهد که میدان نیروی ثابت پلیمر ((Polymer Consistent Force Field (PCFF)، میدان نیروی مناسب برای محاسبه برهم کنش مولکولی زنجیره‌های پلیمری است به همین دلیل می‌توان از آن برای انجام محاسبات بهره گرفت که توابع برهم کنش پیوندی و غیر پیوندی آن به شکل معادله ۱ است [۱۵].

باکتریایی را بررسی کرده، بهبود پایداری نانوسلولز دارای گروه استات را یافتند و گزارش دادند که میزان بهبود به دلیل کاهش درجه‌ی پلیمری شدن، افزایش یافته است [۱۰]. همچنین در مطالعه‌ی دیگری که توسط باسم (Bassem) و همکاران بر روی اثر درجه‌ی پلیمری شدن و ارتباط آن با اتانول سلولز صورت گرفت، آن‌ها گزارش دادند که کاهش درجه‌ی پلیمری شدن به طور قابل ملاحظه‌ای باعث افزایش آب‌کافت سلولز توسط آنزیم سلولاز می‌شود، زیرا تعداد زنجیره‌های سلولزی در دسترس برای عمل آگلوگلوکاناز (Exoglucanase) در سلولاز افزایش می‌یابد [۱۱]. سان هون (Sang-Hoon) و همکاران نیز، اثر دو وزن مولکولی کم و زیاد PCL بر هیبرید PCL/سیلیکا که حاوی میزان (مقدار) معین نمک کلسیم بود را مورد بررسی و فعالیت زیستی آن‌ها در محلول شبه‌سازی بدن (Simulated Body Fluid) را مورد ارزیابی قرار دادند و مشاهده شد که رشد بلورهای آپاتیت در هیبرید PCL با وزن مولکولی کمتر، نسبت به هیبرید PCL با وزن مولکولی بالا، سریع‌تر و یکنواخت‌تر است. به احتمال زیاد این امر، عمدتاً توسط دامنه‌های غنی از سیلیس که به طور مساوی توزیع است و به خوبی تجزیه شده و به عنوان موقعیت‌های (محل‌های) هسته‌ای برای تشکیل بلورهای آپاتیت عمل کرده، به طور ناخودآگاه، باعث تخریب سریع فاز PCL شده است. این عمل، موجب انتشار سریع یون کلسیم به SBF می‌شود [۱۲]. در این مطالعه، به بررسی خواص فیزیکی پلیمر زیست تخریب پذیر PCL تحت تأثیر درجه‌ی پلیمری

$$\begin{aligned}
 E_{\text{pot}} = & \sum_b [k_2(b - b_0)^2 + k_3(b - b_0)^3 + k_4(b - b_0)^4]_1 \\
 & + \sum_{\theta} [H_2(\theta - \theta_0)^2 + H_3(\theta - \theta_0)^3 + H_4(\theta - \theta_0)^4]_2 \\
 & + \sum_{\varphi} [V_1[1 - \cos(\varphi - \varphi_0^0)] + V_2[1 - \cos(2\varphi - \varphi_0)] + V_3[1 - \cos(\varphi - \varphi_0^0)]]_3 + \sum_x [k_x X^2]_4 \\
 & + \sum_b \sum_{b'} [F_{bb'}(b - b_0)(b' - b_0)]_5 \\
 & + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} [F_{\theta\theta'}(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta_0)]_6 \\
 & + \sum_b \sum_{\theta} [F_{b\theta}(b - b_0)(\theta - \theta_0)]_6 + \sum_b \sum_{\varphi} [(b' - b_0)[V_1 \cos \varphi + V_2 \cos 2\varphi + V_3 \cos 3\varphi]]_9 + \sum_{\theta} \sum_{\varphi} [(\theta - \theta_0)[V_1 \cos \varphi + V_2 \cos 2\varphi + V_3 \cos 3\varphi]]_{10} \\
 & + \sum_{\varphi} \sum_{\theta} [K_{\varphi\theta\theta} \cos \varphi - (\varphi - \varphi_0)(\theta' - \theta_0)]_{11} + \sum_{i>j} [q_i q_j \frac{1}{\epsilon r_{ij}^6}]_{12} \\
 & + \sum_{i>j} [(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^9}) - (\frac{B_{ij}}{r_{ij}^6})]_{13}
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

۴-۲ روش کار و جزئیات شبیه‌سازی

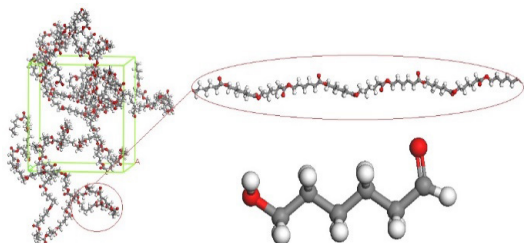
بعد از ساخت جعبه شبیه‌سازی در مراحل بهینه‌سازی ساختاری، حداکثر تعداد مراحل ۱۰۰۰۰ در نظر گرفته شد؛ سپس برای دست‌یابی هر چه بهتر به شرایط واقعی برای زنجیره‌های پلیمری، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ابتدا تحت دینامیک فشار و دمای ثابت (هنگرد NPT) به مدت ۵۰۰ پیکوثانیه (ps) تا رسیدن به چگالی و تعادل کامل در بازه‌ی زمانی ذکر شده انجام می‌شود. در طی این مرحله رفتار سامانه از نظر شکل، ساختار، دما، فشار و انرژی کنترل می‌شود. برای کنتری دما (۲۹۸ K) و فشار (۱ bar) به ترتیب از ترموستات آندرسن [۱۷] و بروستات برنسن [۱۸] در مدت شبیه‌سازی استفاده می‌شود. تعادل در جعبه شبیه‌سازی هنگامی رخ می‌دهد که رفتار سامانه بر حسب زمان به پایداری قابل قبولی برسد. برای جابه‌جایی مولکول‌ها در روش دینامیک مولکولی از الگوی ولت با گام زمانی ۱ فمتوثانیه استفاده شده است. سرعت‌های اولیه از توزیع ماکسول-بولتزمن در دمای مدنظر انتخاب و در تمام مراحل بهینه‌سازی و شبیه‌سازی، شعاع قطع ۱/۲۵ nm برای برهم‌کنش‌های لارد-جونز در نظر گرفته شد.

۳ نتایج و بحث

هدف از این مطالعه، بررسی اثر درجه‌ی پلیمری شدن بر خواص فیزیکی پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر PCL با استفاده از روش دینامیک مولکولی است. در ابتدا تعادل جعبه شبیه‌سازی و صحت نتایج حاصل از شبیه‌سازی بررسی و سپس خواص تعادلی مختلف تعیین می‌شود.

۳-۱ تعادل

به منظور تعیین تعادل پلیمر پلی کاپرولاکتون و همچنین بررسی صحت نتایج حاصل از شبیه‌سازی دینامیک

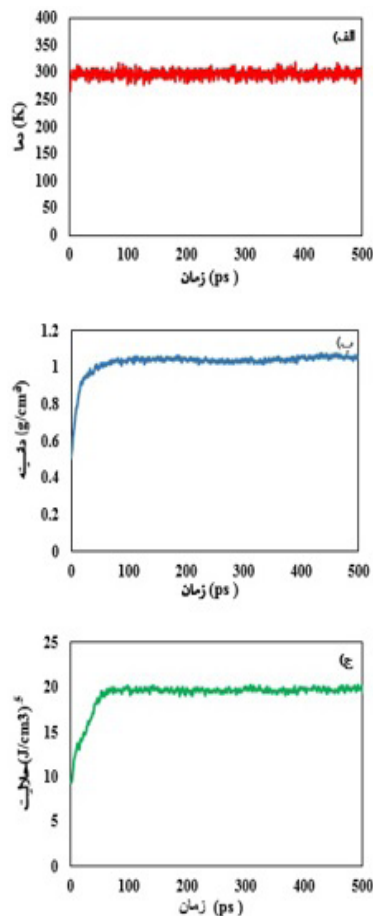


شکل ۱ طرح‌واره واحدهای تکرار شونده زنجیره پلیمری PCL، زنجیره پلیمری PCL و جعبه شبیه‌سازی اولیه با درجه پلیمری شدن ۵۰.

عبارت‌های ۱ تا ۴ معادله‌ی مذکور، به ترتیب طول پیوند (b)، زاویه‌ی دو پیوند (θ)، زاویه پیچش Φ و زاویه خروج از صفحه (x) هستند. k_2 و k_4 ، ثابت نیروی متناظر هستند. عبارت ۲ شامل θ و θ_0 است که عبارت از زاویه مشاهده شده در طی شبیه‌سازی و زاویه تعادل است و H_2 و H_4 ، ثابت نیروی متناظر هستند. عبارت ۳ شامل Φ و Φ_0 به ترتیب، زاویه‌ی پیچش در طی شبیه‌سازی و زاویه پیچش تعادل و V_1 و V_2 ثابت نیروی متناظر هستند. عبارت ۴، X زاویه خروج از صفحه و K_X ثابت نیروی متناظر است. عبارت‌های ۵-۱۱، تعامل متقابل (که شامل تغییرات دینامیک (پویا) بین پیوند کششی، خمشی و پیچشی زاویه‌ی دوران) تعریف می‌شود. F_{bb} ثابت نیرو برای عبارت متقابل (حدواسط) بین دو پیوند با یک اتم مشترک است. $F_{\theta\theta}$ اشاره به نیروی ثابت برای دو زاویه با یک پیوند مشترک و $F_{b\theta}$ نیروی ثابت برای عبارت متقابل بین یک زنجیر (پیوند) و یک زاویه هستند (که در آن پیوند در یکی از مرزهاست). دو اصطلاح آخر ۱۲ و ۱۳ به ترتیب، نیروی الکترواستاتیک و تعاملات واندروالس را توصیف می‌کنند. در عبارت ۱۲ و ۱۳، r_{ij} مربوط به فاصله بین دو اتم i و j است. ϵ ، مربوط به ثابت دی‌الکتریک و q_i و q_j بارهای اتمی i و j هستند.

۳-۲ ساخت جعبه شبیه‌سازی

در ابتدا برای ساخت جعبه شبیه‌سازی، باید مونومر پلیمر PCL ایجاد و سپس با استفاده از درجه‌ی پلیمری شدن مختلف، زنجیره‌های پلیمری ساخته شود. در مرحله‌ی بعدی، به صورت تصادفی تعداد مشخصی از زنجیره‌های پلیمری داخل جعبه شبیه‌سازی با چگالی اولیه 0.5 g/cm^3 قرار می‌گیرند [۱۶]. در شکل ۱، طرح‌واره‌ای از مونومر، زنجیره پلیمری و جعبه شبیه‌سازی مشاهده می‌شود. تعداد زنجیره‌های PCL در جعبه شبیه‌سازی متناسب با درجه‌ی پلیمری شدن متغیر است؛ به طوری که برای درجه پلیمری شدن ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۵۰ و ۸۰ به ترتیب تعداد ۱، ۲، ۲، ۲، ۳، ۴، ۸، ۱۶ زنجیره پلیمری PCL در جعبه شبیه‌سازی قرار گرفته است. به منظور از بین رفتن برهم‌کنش‌های واندروالسی که از نظر انرژی در وضعیت‌های نامناسبی هستند، قبل از شروع فرایند شبیه‌سازی باید فرایند کمینه‌سازی انرژی صورت گیرد تا برهم‌کنش‌های مناسب را برقرار سازد.



شکل ۲ نوسانات الف (دما، ب) چگالی و ج (حلالیت حین شبه‌سازی دینامیک مولکولی برای زنجیره‌های پلیمری (PCL).

شدن ۵ و ۱۰ تغییر چندانی در چگالی مشاهده نمی‌شود. از آنجایی که تعداد مونومر هر زنجیره به یکدیگر نزدیک است، رفتار آن‌ها با یکدیگر بسیار مشابه است. چگالی محاسبه شده از شبه‌سازی برای پلیمرهای با درجه پلیمری شدن متفاوت در جدول ۱ خلاصه شده است.

مقدار چگالی PCL به صورت تجربی $1/12 \text{ g/cm}^3$ در دمای ۲۹۸ K تعیین شده است [۲۰] که با نتایج حاصل از شبه‌سازی $1/05 \text{ g/cm}^3$ همخوانی خوبی دارد.

۳-۳ شعاع ژیراسیون

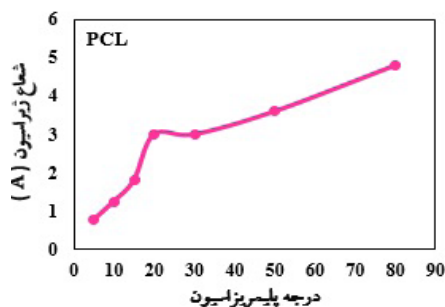
شعاع ژیراسیون، معیاری برای سنجش توزیع جرم حول محور مورد نظر است [۱۹] که به صورت معادله ۲ تعریف می‌شود.

$$R_g = \sqrt{\frac{\sum_i (r_i^2) m_i}{\sum_i m_i}} \quad (2)$$

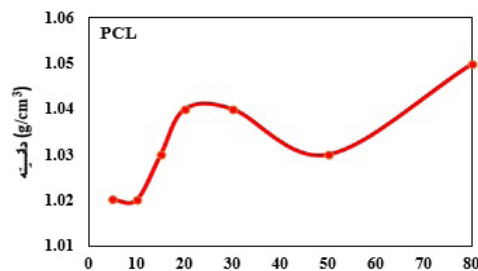
مولکولی، نمودارهای چگالی، حلالیت و دمای جعبه شبه‌سازی مربوط به پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر PCL با درجه پلیمری شدن ۳۰ بر حسب زمان در طی شبه‌سازی تعیین و در شکل ۲ مشاهده می‌شود. نتایج حاصل از شبه‌سازی نشان می‌دهند تغییرات دما در حین شبه‌سازی بسیار ناچیز است و حول نقطه ۲۹۸ K در حال نوسان است که نشان‌دهنده تعادل دمایی جعبه شبه‌سازی از همان ابتدای شبه‌سازی MD است. اما نمودارهای مربوط به چگالی و عامل حلالیت نشان می‌دهند که تقریباً تا زمان ۱۰۰ ps جعبه شبه‌سازی هنوز به تعادل نرسیده و با گذشت این زمان، نوسانات، بسیار ناچیز و جعبه شبه‌سازی به تعادل و پایداری رفتاری می‌رسد؛ بنابراین می‌توان گفت مدت زمان شبه‌سازی برای رسیدن به تعادل کافی است و برای محاسبه هر خاصیت، باید از زمان‌های بیش از ۱۰۰ ps متوسط گرفت.

۳-۲ چگالی

یکی از خواص فیزیکی مواد که در پلیمرها به شدت بر روی عملکردشان تأثیرگذار است، چگالی است. زیرا تخلخل پلیمرها باعث می‌شود تا خواص عبورپذیریشان متفاوت باشد. چگالی پلیمر PCL با درجه‌ی پلیمری شدن مختلف، با استفاده از روش MD محاسبه و در شکل ۳ قابل مشاهده است. مقدار چگالی محاسبه شده با استفاده از شبه‌سازی دینامیک مولکولی، برای پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر PCL از $1/02 \text{ g/cm}^3$ تا $1/05$ متغیر بود که تطابق بسیار خوب و نزدیکی با داده‌های آزمایشگاهی موجود ($1/11-1/14 \text{ g/cm}^3$) دارد [۱۹]. این موضوع، نشانگر به تعادل رسیدن جعبه شبه‌سازی و همچنین انتخاب صحیح میدان نیرو و جزئیات مربوط به شبه‌سازی دینامیک مولکولی پلیمر PCL است. نتایج موجود در شکل ۳ نشان می‌دهد که به طور کلی افزایش درجه پلیمری شدن تغییر چندانی در چگالی پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر PCL ندارد. اما با افزایش درجه‌ی پلیمری شدن، چگالی پلیمر افزایش می‌یابد فقط ۵۰ PCL استثنا است. باید در نظر داشت که در اینجا دو نوع برهم‌کنش زنجیره‌های پلیمری با یکدیگر و همچنین برهم‌کنش مونومرهای هر زنجیره پلیمری با یکدیگر، وجود دارد که جاذبه و دافعه بین آن‌ها باعث نزدیکی و یا دوری آن‌ها از یکدیگر و تغییر حجم و چگالی پلیمر می‌شود. برای PCL با درجه پلیمری



شکل ۴ تغییرات شعاع ژیراسیون بر حسب درجه پلیمری شدن پلیمر زیست تخریب پذیر PCL.



شکل ۳ چگالی پلیمر زیست تخریب پذیر PCL بر حسب درجه پلیمری شدن.

(۴)

$$E_{coh} = \Delta H_{vap} - \Delta(\rho V) = \Delta H_{vap} - RT$$

پس از انجام شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با استفاده از رابطه‌ی ۳، عامل حلالیت پلیمر زیست تخریب پذیر PCL، با درجه‌ی پلیمری شدن مختلف، محاسبه و تغییرات عامل حلالیت در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل نیز مشاهده می‌شود، بیشینه مقدار حلالیت در پلیمری شدن ۵ است و در ادامه با افزایش درجه‌ی پلیمری شدن، حلالیت ابتدا کاهش و سپس به مقدار ثابتی می‌رسد؛ به عنوان مثال، عامل حلالیت پلیمر PCL با درجه پلیمری شدن ۳۰ حاصل از شبیه‌سازی برابر با $19/8 (g/cm^3)^{0.5}$ که تطابق خوب و قابل قبولی با مقدار تجربی $(g/cm^3)^{0.5}$ ۲۰/۳۸ آن داشت [۲۲]. عامل ارزیابی انحلال پذیری در مقایسه با تعداد واحدهای تکرار پلیمر (که در آن مقدار عامل حلالیت است)، تعداد واحدهای تکراری مناسب برای شبیه‌سازی پلیمرها را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که از درجه‌ی پلیمری شدن ۲۰ به بالا، عامل حلالیت ثابت است و تغییری نمی‌کند. بنابراین در شبیه‌سازی‌ها می‌توان از درجه پلیمری شدن ۲۰ برای محاسبه و بررسی عملکرد PCL استفاده کرد. مقایسه نتایج حاصل از شبیه‌سازی چگالی و عامل حلالیت با مقادیر آزمایشگاهی هم‌خوانی خوب و قابل قبولی با یکدیگر دارند. بنابراین می‌توان گفت میدان نیرو PCFF میدان نیروی مناسبی برای شبیه‌سازی خواص فیزیکی PCL است و می‌توان به وسیله آن خواص عملکردی این پلیمر را نیز شبیه‌سازی کرد.

m_i جرم اتم i و r_i موقعیت بردار از مرکز مولکول است. برای زنجیره‌های پلیمری زیست تخریب پذیر PCL با درجات پلیمری شدن مختلف محاسبه و در جدول ۱ برای جعبه‌های شبیه‌سازی مورد مطالعه نشان داده شده، همچنین نمودار تغییرات بر حسب درجه‌ی پلیمری شدن در شکل ۴ ترسیم شده است. همان‌طور که در شکل، مشاهده می‌شود، جعبه شبیه‌سازی با درجه پلیمری شدن ۵، کم‌ترین مقدار R_p را دارد و با افزایش درجه‌ی پلیمری شدن، R_p افزایش یافته است، بنابراین می‌توان گفت، استحکام زنجیره‌های پلیمری و همچنین افزایش توزیع جرم به دلیل افزایش درجه‌ی پلیمری شدن، توجیه مناسبی برای افزایش R_p باشد.

۳-۴ عامل حلالیت

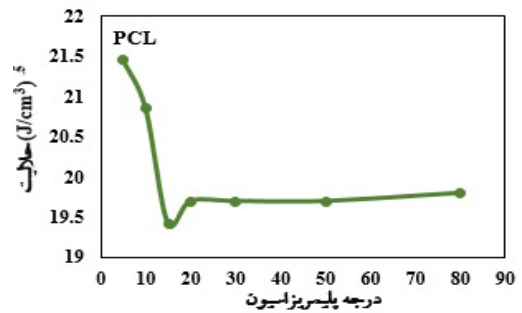
عامل حلالیت (δ)، معیاری مناسب برای بررسی حلالیت پلیمر در حلال‌های مختلف است که نه تنها به اجزای تشکیل دهنده‌ی هر پلیمر بلکه به درجه پلیمری شدن، میزان شاخه‌ای بودن، شبکه‌ای بودن، نظم فضایی و بلورینگی مواد پلیمری بستگی دارد [۲۱]. در این کار، تعداد واحدهای تکرار شونده یا طول زنجیره پلیمری PCL برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی می‌تواند با محاسبه‌ی انحلال پذیری عامل حلالیت مطابق با معادله‌ی ۳ به دست آید.

$$\delta = \sqrt{CED} \quad \text{و} \quad CED = \frac{E_{coh}}{V} \quad (۳)$$

CED تراکم انرژی چسبندگی، V حجم مولی پلیمر و E_{coh} انرژی چسبندگی (نیروهای بین مولکولی = مقدار انرژی که به ساختار داده می‌شود تا اتم‌های تشکیل دهنده آن تفکیک شوند) که با استفاده از معادله‌ی ۴ به دست می‌آید:

۵-۳ حجم آزاد

جعبه شبیه‌سازی از زنجیره‌های پلیمری که شامل حجم اشغال شده به همراه ممانعت فضایی بین آن‌ها (که باعث ایجاد فضای آزاد می‌شود و به عنوان حجم آزاد شناخته می‌شود)، تشکیل می‌شود. مفهوم حجم آزاد می‌تواند برای توضیح برخی از جنبه‌های رفتاری یا خواص پلیمری مورد بحث قرار گیرد [۲۳] که به صورت زیر تعریف می‌شود: حجم آزاد = حجم کل - میزان حجم اشغال شده یا حجم توده سخت.



شکل ۵ تغییرات عامل حلالیت بر حسب درجه‌های مختلف پلیمری شدن PCL.

جدول ۱ داده‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در دما و فشار محیط

درجه پلیمری شدن پلی‌کاپرولاکتون	۸۰	۵۰	۳۰	۲۰	۱۵	۱۰	۵
تعداد زنجیره	۲	۲	۲	۲	۳	۴	۸
چگالی (g/cm ³)	۱.۰۵	۱.۰۳	۱.۰۴	۱.۰۴	۱.۰۳	۱.۰۲	۱.۰۲
حجم اشغال شده	۱۲۲۶۰.۷	۱۵۲۷۹.۶	۹۳۰۴.۸	۶۱۶۹.۶	۶۹۶۴.۶	۶۱۰۵.۷۷	۶۲۶۷.۷
حجم آزاد	۲۱۰۷.۱	۲۹۷۰.۸	۱۳۴۵.۰	۱۰۳۷.۵	۱۱۰۳.۶	۱۲۷۴.۸۳	۸۹۰.۸
نسبت حجم آزاد (%)	۱۴.۷	۱۶.۳	۱۲.۷	۱۴.۳	۱۳.۷	۱۷.۲۷	۱۲.۴
حلالیت	۱۹.۸	۱۹.۰۱	۱۹.۷	۱۹.۴	۱۹.۴۴	۲۱.۰۱	۲۱.۴۵
شعاع ژیراسیون	۴.۸	۳.۶	۳	۳	۱.۸	۱.۴۵	۰.۸
ظرفیت گرمایی هم‌فشار	۹۴.۳۵	۱۳۲.۹	۶۳.۴۵	۵۲.۸	۵۴.۹	۵۶.۴۵	۵۵.۱۷
ظرفیت گرمایی ایزومتری	۹۲.۳۴	۱۲۱.۹	۵۹.۵	۴۶.۴	۵۳.۸	۴۸.۷۳	۵۲.۵۰
ضریب انبساط گرمایی	۰.۰۹۷	۰.۰۲۳	۰.۰۱۳	۰.۲	۰.۰۷	۰.۰۲۶	۰.۰۱۰۷
ضریب فشار گرمایی	۰.۰۰۰۳	۰.۰۰۰۶	۰.۰۰۰۶	۰.۰۰۰۸	۰.۰۰۰۵	۰.۰۰۰۹۲	۰.۰۰۰۷۷
تراکم‌پذیری بی‌درو	۲۸.۸۳	۳۵.۸	۱۹.۳	۲۴.۱	۱۳.۹	۲۴.۲۳	۱۳.۱۹
تراکم‌پذیری هم‌دما	۲۹.۴۵	۳۹.۱۲	۲۰.۶	۲۷.۴۵	۱۴.۲	۲۸.۰۷	۱۳.۸۶
عامل گرانیسن	۰.۰۰۸	۰.۰۱۳	۰.۰۱۷	۰.۰۱۹۹	۰.۱۱	۰.۰۲۰۷	۰.۰۱۶
ضریب ایزو آنتالپی ژول تامسون	۴۲.۳	۱۱۹.۹	۷۳.۰۹	۱۲۱.۷	۲۱.۸	۱۲۹.۱۸	۴۲.۹۱
ضریب هم‌دمای ژول تامسون	-۲۷۷۲۶.۱	-۱۱۰۸۰.۴	-۳۴۴۴۷.۷	-۴۴۶۴۸.۲	-۸۳۳۰	-۵۰۶۶۲.۷	-۱۶۴۴۸.۶
سرعت صوت	۴۱.۶۲	۷۲.۹۲	۳۸.۲۰	۳.۹۸	۷۸.۲۵	۳۱.۰۲	۱۶.۱۱

۳-۶ خواص ترمودینامیکی

ارتباط بین خواص ترمودینامیکی با نوسانات انسمبل نتیجه بسیار مهمی است که از مکانیک آماری حاصل می‌شود. نوسانات انسمبل خاصیت از معادله‌ی ۷ پیروی می‌کند:

$$\delta X = X - \langle X_{ens} \rangle \quad (7)$$

که X خاصیت مکانیکی و $\langle X_{ens} \rangle$ میانگین انسمبل X است.

۳-۷ ظرفیت گرمایی C_p

یکی از خواص ترمودینامیکی پلیمرها، ظرفیت گرمایی است که نشان‌دهنده‌ی توانایی ماده برای ذخیره گرما است. ظرفیت گرمایی C_p می‌تواند به صورت تابعی از انرژی جنبشی و پتانسیل (E_K, U)، ثابت بولتزمن K_B ، دما (T)، فشار (P) و حجم (V) سامانه در طی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با هنگرد (NPT) بیان شود که به شکل معادله‌ی ۸ تعریف می‌شود:

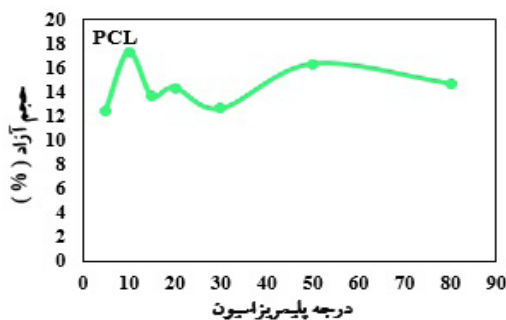
$$C_p = \frac{1}{T^2 K_B} (\delta(E_K + V + PV))^2 \quad (8)$$

در شکل ۸ ظرفیت حرارتی بر حسب درجه پلیمری شدن ترسیم شده است. نتایج نشان می‌دهد که در ابتدا با افزایش درجه پلیمری شدن، ثابت و سپس در درجه پلیمری شدن ۵۰ به بیشینه مقدار خود می‌رسد و پس از آن کاهش ظرفیت حرارتی مشاهده می‌شود.

۳-۸ سرعت صوت

یکی از عامل‌های مهم که می‌تواند برای پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی مواد به کار رود، سرعت صوت است که در واقع فاصله‌ای است که موج صوتی، در مدت زمان ۱ ثانیه در سیال، می‌پیماید و از معادله‌ی ۹ حاصل می‌شود:

$$W = \left(\frac{C_p P}{C_v \rho} \right)^{1/2} \quad (9)$$



شکل ۷ تغییر حجم آزاد پلیمر زیست تخریب پذیر PCL با درجه‌ی پلیمری شدن.

و همچنین مطابق با معادله‌ی ۵ نسبت حجم آزاد (FFV) می‌تواند چنین بیان شود:

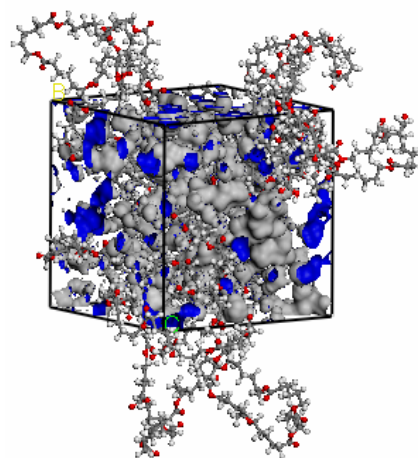
$$FFV = \frac{V_{SP} - V_c}{V_{SP}} \quad (5)$$

که V_{SP} حجم ویژه پلیمر است و V_0 حجم اشغال شده توسط زنجیره‌های پلیمری است که مطابق با معادله‌ی ۶ است:

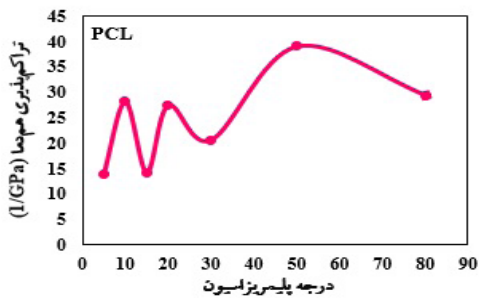
$$V_0 = \frac{1}{3} V_W \quad (6)$$

V_W برابر با حجم آزاد و اندروالس است.

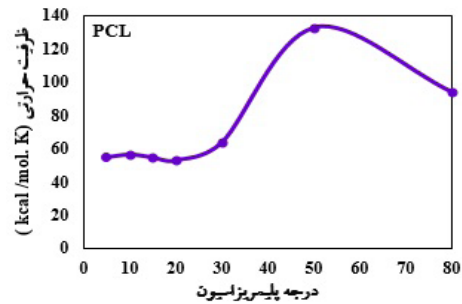
به منظور تعیین مقدار حجم آزاد موجود در زنجیره‌های پلیمری عامل (FFV) تعریف می‌شود و به طور معمول با محاسبه نسبت اختلاف بین حجم کل توده‌ی پلیمری و حجم اشغال شده توسط زنجیره‌های پلیمری به حجم کل توده‌ی پلیمری تخمین زده می‌شود. طرح‌واره حجم فضای آزاد در شکل ۶ برای PCL ۳۰ نمایش داده شده است که حجم اشغال شده (نواحی خاکستری) و حجم آزاد (نواحی آبی) مشخص است. در شکل ۷ تغییرات نسبت حجم آزاد پلیمر زیست تخریب پذیر PCL بر حسب درجه پلیمری شدن مختلف نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل نیز نشان داده شده است با افزایش درجه‌ی پلیمری شدن تا ۳۰، (FFV) به دلیل افزایش چگالی افزایش یافته اما از درجه‌ی پلیمری شدن ۳۰ به بعد به علت افزایش تمایل زنجیره‌های پلیمری به یکدیگر، اندازه و نسبت حجم آزاد کم می‌شود. مقادیر حجم آزاد پلیمر PCL، با درجات پلیمری شدن مختلف در جدول ۱ گزارش داده شده‌اند.



شکل ۶ جعبه شبیه‌سازی حجم آزاد پلیمر زیست تخریب پذیر PCL.



شکل ۹ تراکم پذیری هم‌دمای پلیمر زیست تخریب پذیر PCL بر حسب درجه‌ی پلیمری شدن.



شکل ۸ ظرفیت حرارتی PCL بر حسب درجه پلیمری شدن.

PCL در آمورف سل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مطابق با معادله ۱۲ محاسبه شد:

$$MSD(t) = \langle |r_i(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (12)$$

$r(0)$ و $r(t)$ موقعیت اتم را در لحظه t و 0 نشان می‌دهد. زنجیره‌های پلیمری در ماتریس جامد، مداوم در حال حرکت هستند و MSD پلیمر، ویژگی پویایی مهمی است که نشان‌دهنده تحرک زنجیره‌های پلیمری است [۲۴]. تغییرات MSD زنجیره‌های پلیمری PCL با درجه پلیمری شدن مختلف در شکل ۱۱ ترسیم شده است. نتایج نشان می‌دهند که جابه‌جایی زنجیره‌های پلیمری در حین شبیه‌سازی بسیار کم است و با افزایش درجه پلیمری شدن تغییر می‌کند؛ به طوری که با افزایش درجه پلیمری شدن جابه‌جایی زنجیره پلیمری بیشتر می‌شود. در درجه پلیمری شدن کم، جاذبه بین زنجیره‌های پلیمری از دافعه آن‌ها بیشتر است بنابراین اجازه جابه‌جایی آزادانه را به یکدیگر نمی‌دهند. با افزایش درجه پلیمری شدن، ممانعت‌های فضایی زنجیره بر جاذبه بین آن‌ها غلبه کرده و افزایش جابه‌جایی آن‌ها را به همراه خواهد داشت.

۳-۱۲ ضریب خود نفوذی

ضریب خود نفوذی، یکی از عامل‌های کلیدی است که سرعت نفوذ ماده نفوذکننده را بیان می‌کند. با محاسبه‌ی شیب نمودار میانگین مربعات جابه‌جایی بر حسب زمان و با استفاده از معادله‌ی اینشتین (معادله ۱۳) سرعت نفوذ به دست می‌آید:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} (MSD) \quad (13)$$

مقادیر محاسبه شده ضریب نفوذ پلیمر

۳-۹ تراکم‌پذیری هم‌دمای

تراکم‌پذیری هم‌دمای، اثر تغییرات فشار بر حجم سامانه در دمای ثابت را بیان می‌کند و به صورت معادله ۱۰ بیان می‌شود:

$$\beta_T = \frac{1}{K_B T V} \langle \delta(V)^2 \rangle \quad (10)$$

در این شکل نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش درجه‌ی پلیمری شدن، تراکم‌هم‌دمای این پلیمر تا درجه پلیمری شدن ۱۰ افزایش و سپس با افزایش درجه‌ی پلیمری شدن، تراکم‌پذیری هم‌دمای کاهش می‌یابد.

۳-۱۰ ضریب انبساط حرارتی

ضریب انبساط حرارتی، میزان افزایش حجم مواد (جامد، مایع و گاز) که با افزایش دمای یکسان انجام می‌شود را بیان می‌کند و براساس رابطه‌ی ۱۱ تعریف شده است:

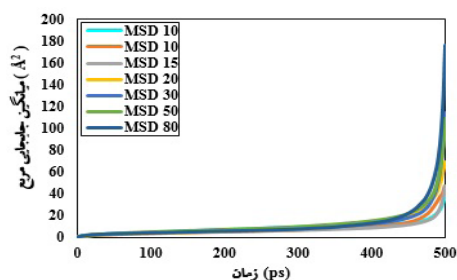
$$\alpha = \frac{1}{K T^2 V} \langle \delta V \delta(E_K + U + PV) \rangle \quad (11)$$

در اینجا، با افزایش درجه‌ی پلیمری شدن تا ۱۰، منجر به افزایش ضریب انبساط شده، سپس با افزایش درجه پلیمری شدن شکل خطی پلیمری به هم خورده و در هم گره خورده، به ترتیب ضریب انبساط، کاهش و افزایش می‌یابد.

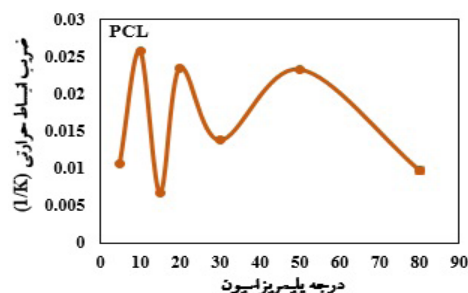
سرعت صوت، تراکم‌پذیری هم‌دمای، ضریب انبساط حرارتی در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار ۱ بار حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی محاسبه شده است و در جدول ۱ ذکر شده‌اند.

۳-۱۱ میانگین مربع جابه‌جایی (MSD)

به منظور بررسی حرکت دینامیک مولکول‌ها، جابه‌جایی مربع میانگین (MSD) زنجیره‌های پلیمری



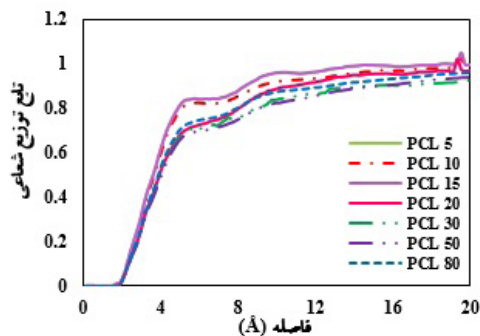
شکل ۱۱ تغییرات MSD زنجیره‌های PCL بر حسب درجه‌ی پلیمری شدن.



شکل ۱۰ تغییر ضریب انبساط حرارتی پلیمر زیست تخریب پذیر PCL بر حسب درجه‌ی پلیمری شدن.

با استفاده از نمودار RDF می‌توان برهم کنش‌هایی که بین اتم‌های مختلف و همچنین نحوه‌ی قرارگیری آن‌ها در مجاورت یکدیگر، صورت می‌گیرد را بررسی کرد. موقعیت اولین قله نمودار تابع توزیع شعاعی که $g(r)$ بر حسب r حاصل می‌شود، نشان‌دهنده نزدیک‌ترین فاصله‌ی بین دو اتم است و احتمال اینکه یک اتم در این فاصله نشان داده شود، توسط مرتفع‌ترین قله در نمودار RDF نشان داده می‌شود [۲۵].

در شکل ۱۳ تغییرات RDF بر حسب درجه‌ی پلیمری شدن مختلف برای پلیمر زیست تخریب پذیر PCL ترسیم شده است. همان‌طور که در شکل نیز مشاهده می‌شود، افزایش درجه‌ی پلیمری شدن بر روی نمودارهای RDF تأثیر چندانی ندارد. با افزایش درجه پلیمری شدن تمایل زنجیره‌های پلیمری برای قرار گرفتن در کنار یکدیگر به دلیل ممانعت فضایی زنجیره پلیمر کاسته می‌شود، درحالی‌که در مورد زنجیره پلیمری با درجه پلیمری شدن ۸۰، زنجیره‌ها به یکدیگر نزدیک می‌شوند.



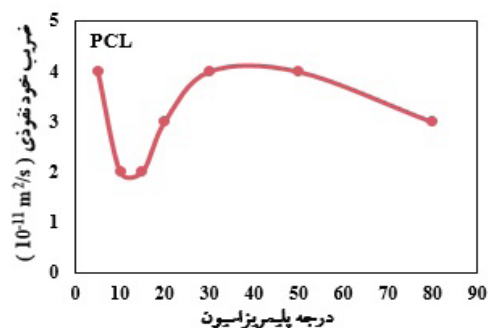
شکل ۱۳ تغییرات RDF بر حسب درجه‌ی پلیمری شدن مختلف برای پلیمر زیست تخریب پذیر PCL.

زیست تخریب پذیر PCL با درجات پلیمری شدن مختلف در شکل ۱۲ نشان داده شده است. مقادیر ضریب نفوذ به دست آمده از مرتبه‌ی $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ هستند و همان‌طور که در شکل نیز مشاهده می‌شود، به طور کلی افزایش درجه‌ی پلیمری شدن منجر به ضریب خودنفوذی زنجیره‌های پلیمری می‌شود.

۳-۱۳ تابع توزیع شعاعی (RDF)

از جمله عامل‌های مهم که می‌تواند برای مطالعه‌ی موقعیت و توزیع اتم‌های مشخص شده و همچنین برهم کنش آن‌ها با مولکول‌های دیگر در سامانه‌های مورد مطالعه، مورد استفاده قرار می‌گیرد، تابع توزیع شعاعی (RDF) است. RDF نشان‌دهنده‌ی احتمال یافتن اتم در پوسته‌ی کروی با ضخامت Δr در فاصله‌ی r از اتم مرجع است که معمولاً در مبدأ قرار دارد. رابطه‌ی ۱۴، RDF را برای سامانه‌ای با حجم v که حاوی N ذره است را ارائه می‌دهد.

$$g_{AB}(r) = \langle n_{AB}(r) \rangle / 4\pi r^2 \Delta r \rho \quad (14)$$



شکل ۱۲ تغییرات ضریب نفوذ پلیمر زیست تخریب پذیر PCL بر حسب درجه‌ی پلیمری شدن.

۴ نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر درجه‌ی پلیمری شدن بر خواص مکانیکی و ترمودینامیکی پلی‌کاپرولاکتون در دما و فشار محیط (دما ۲۹۸ K و فشار ۱ bar) توسط شبه‌سازی دینامیک مولکولی، مورد بحث و بررسی قرار گرفت و عامل‌هایی همچون چگالی، حجم آزاد و حلالیت پلی‌کاپرولاکتون محاسبه و بررسی شد. نتایج شبه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی موجود، هم‌خوانی خوب و قابل قبولی با یکدیگر دارند. به علاوه نتایج نشان می‌دهد که افزایش درجه‌ی پلیمری شدن باعث کاهش

عامل حلالیت می‌شود؛ به طوری که از درجه‌ی پلیمری شدن ۲۰ تقریباً مقدار عامل حلالیت ثابت است. بررسی چگالی و مقدار FFV نیز نشان می‌دهد که با افزایش درجه پلیمری شدن بیش از ۲۰ تغییرات زیادی در این خواص مشاهده نمی‌شود. بنابراین می‌توان گفت که برای محاسبه خواص فیزیکی و عملکردی PCL، می‌توان از درجه پلیمری شدن ۲۰ به منظور کاهش حجم محاسبات استفاده کرد و انتظار می‌رود نتایج حاصل از شبه‌سازی مولکولی هم‌خوانی خوب و قابل قبولی با داده‌های آزمایشگاهی داشته باشد.

مراجع

1. Nair L.S., Laurencin C.T., Biodegradable Polymers as Biomaterials, *Progress in Polymer Science*, 32, 762-798, **2007**.
2. Lee W.H., Loo C.Y., Young P., Traini D., The Development and Achievement of Polymeric Nanoparticles for Cancer Drug Treatment, *In Particulate Technology for Delivery of Therapeutics*, 25-82, **2017**.
3. Zhou Y., Dong Y., Huang G., Wang Y., Huang X., Zhang F., Lysosome-oriented, Dual-stage pH-responsive Polymeric Micelles for β -lapachone Delivery, *Journal of Materials Chemistry B*, 4, 7429-7440, **2016**.
4. May P.A., Munaretto F.N., Hamoy M.B., Robb M.J., Moore J.S., Is Molecular Weight or Degree of Polymerization a Better Descriptor of Ultrasound-induced Mechanochemical Transduction?, *ACS Macro Letters*, 5, 177-180, **2016**.
5. Makadia H.K., Siegel S.J., Poly Lactic-co-glycolic Acid (PLGA) as Biodegradable Controlled Drug Delivery Carrier, *Polymers*, 3, 1377-1397, **2011**.
6. Ramezanzpour M., Leung S.S.W., Delgado-Magneroa K.H., Bashe Y.M., Thewalt J., Tieleman D.P., Computational and Experimental Approaches for Investigating Nanoparticle-based Drug Delivery Systems, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, 1688-1709, **2016**.
7. Alonso H., Bliznyuk A.A., Gready J.E., Combining Docking and Molecular Dynamic Simulations in Drug Design, *Medicinal Research Reviews*, 26, 531-568, 2006.
8. Subashini, M., Devarajan P. V., Sonavane G. S., Doble M., Molecular Dynamics Simulation of Drug Uptake by Polymer, *Journal of Molecular Modeling*, 17, 1141-1147, **2011**.
9. Rahmati M., Modarress H., Gooya R., Molecular Simulation Study of Polyurethane Membranes, *Polymer*, 53, 1939-1950, **2012**.
10. Agustin M.B., Nakatsubo F., Yano H., The Thermal Stability of Nanocellulose and Its Acetates with Different Degree of Polymerization, *Cellulose*, 23, 451-464, **2016**.
11. Hallac B.B., . Ragauskas A.J., Analyzing Cellulose Degree of Polymerization and Its Relevancy to Cellulosic Ethanol, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 5, 215-225, **2011**.
12. Rhee S.H., Effect of Molecular Weight of Poly (ϵ -caprolactone) on Interpenetrating Network Structure, Apatite-forming Ability, and Degradability of Poly (ϵ -Caprolactone)/silica Nano-hybrid Materials, *Biomaterials*, 24, 1721-1727, **2003**.
13. Yang Y.Q., Zhao B., Li Z.D., Lin W.J., Zhang C.Y., Guo X.D, Wang J.F, Zhang L.J., pH-sensitive Micelles Self-Assembled from Multi-arm Star Triblock Co-polymers Poly (ϵ -caprolactone)-b-poly (2-(Diethylamino) Ethyl Methacrylate)-b-poly (Poly (Ethylene Glycol) Methyl Ether Methacrylate) for Controlled Anticancer Drug Delivery, *Acta Biomaterialia*, 9, 7679-7690, **2013**.
14. Bernini M.C., Fairen-Jimenez D., Pasinetti M., Ramirez-Pastor A.J., Snurr, R.Q., Screening of Bio-compatible Metal-organic Frameworks as Potential Drug Carriers Using Monte Carlo Simulations, *Journal of Materials Chemistry B*, 2, 766-774, **2014**.
15. Deshmukh S. A., Li Z., Kamath G., Suthar K. J., Sankaranarayanan S. K., Mancini D. C., Atomistic Insights Into Solvation Dynamics and Conformational Transformation in Thermo-sensitive and Non-Thermo-sensitive Oligomers, *Polymer*, 54, 210-222, **2013**.
16. Razmimanesh F., Amjad-Iranagh S., Modarress H., Molecular Dynamics Simulation Study of Chitosan and Gemcitabine as a Drug Delivery System, *Journal of Molecular Modeling*, 21, 165, **2015**.
17. Andersen, H.C., Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure And/or Temperature, *The Journal of Chemical Physics*, 72, 2384-2393, **1980**.
18. Berendsen H.J., Postma J. P. M., Van Gunsteren W. F., DiNola A., Haak J. R., Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath, *The Journal of Chemical Physics*, 81, 3684-3690, **1984**.

19. Scaffaro R., Lopresti F., Sutura A., Botta L., Fontana RM., Puglia AM., Gallo G., Effect of PCL/PEG Based Membranes on Actinorhodin Production in Streptomyces Coelicolor Cultivations, *Macromolecular Bioscience*, 16, 686-693, **2016**.
20. L C., WANG J., Denitrification Performance and Biofilm Characteristics Using Biodegradable Polymers PCL as Carriers and Carbon Source, *Chemosphere*, 91, 1310-1316, **2013**.
21. Bordes C., Freville V., Ruffin E., Marote P., Gauvrit J.Y, Briañon S., Lantéri P., Determination of Poly (ϵ -caprolactone) Solubility Parameters: Application to Solvent Substitution in a Microencapsulation Process, *International Journal of Pharmaceutics*, 38, 236-243, **2010**.
22. Chang C. Y., Ju S. P., Wang L. F., Chen C. C., Chuang Y. C., Wu H. L., Chen H. T. Investigation of the Self-Assembly of CS and PCL Copolymers with Different Molecular Weights in Water Solution by Coarse-grained Molecular Dynamics Simulation, *Journal of Molecular Modeling*, 23,151, **2017**.
23. Cong H., Radosz M., Towler B.F., Shen Y., Polymer-inorganic Nanocomposite Membranes for Gas Separation, *Separation and Purification Technology*, 55, 281-291, **2007**.
24. Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., Van Gunsteren W. F., DiNola A., Haak J. R., Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath, *Journal of Chemical Physics*, 81, 3684-3690, **1984**.
25. Qiang L., Li Z., Zhao T., Zhong S., Wang H., Cui X., Atomic-scale Interactions of the Interface Between Chitosan and Fe₃O₄. *Colloids and Surfaces A: Physico-Chemical and Engineering Aspects*, 419, 125-132, **2013**.

واژه‌های کلیدی:

پلیمرهای
زیست تخریب پذیر
زیست‌سازگاری
مهندسی بافت
پلیمرهای قابل تزریق

پلیمرهای سنتزی زیست تخریب پذیر مورد استفاده در مهندسی بافت

علی مرادیان، جعفر خادم زاده یگانه*

قم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

در این مقاله پلیمرهای مصنوعی زیست تخریب پذیر با تمرکز بر توانایی آن‌ها در برنامه‌های مهندسی بافت بررسی شده است. سنتز، خواص، زیست تخریب پذیری، سازوکارهای تخریب و محصولات آزاد شده در حین تخریب برای مهم‌ترین و پرکاربردترین این پلیمرها مطالعه شده است. اکثر پلیمرهای زیست تخریب پذیر متعلق به خانواده پلی استرها هستند. پلیمرهای شناخته شده پلی گلیکولیک اسید و پلی لاکتیک اسید از این خانواده هستند. برخی از معایب این پلیمرها برای استفاده در مهندسی بافت، ضعف زیست‌سازگاری، انتشار محصولات تجزیه اسیدی، فرایندپذیری ضعیف و افت خواص مکانیکی در اوایل فرایند تخریب است. پلیمرهای تجزیه پذیر دیگر مانند پلی ارتواستر، پلی انیدرید، پلی فسفاژن و نیز پلی یورتان مطالعه شده‌اند و به‌طور خلاصه مزایا و معایب آن‌ها مورد بحث قرار گرفته است. با پیشرفت در مهندسی بافت، توسعه پلیمرها برای رفع نیازهای بیشتر، ضروری است. اخیراً توسعه و ساخت ترکیبات پلیمری قابل تزریق بر پایه پلی پروپیلن فومارات و پلی انیدریدها برای پاسخگویی به نیازهای مهندسی بافت مرتبط با ارتوپدی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. امروزه پلی یورتان‌ها نیز به دلیل توانایی بالا در طراحی ساختار پلیمر برای رسیدن به خواص مکانیکی و زیست تخریب پذیری برای کاربردهای خاص توسعه زیادی یافته‌اند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

jkh.yeganeh@gmail.com

۱ مقدمه

پلیمرهای مصنوعی (سنتزی) زیست تخریب پذیر مزیت‌های مختلفی را نسبت به مواد دیگر برای ساخت داربست در مهندسی بافت ارائه می‌دهند. از مهم‌ترین این مزایا می‌توان به قابلیت طراحی خواص مکانیکی و سینتیک تخریب در کاربردهای مختلف اشاره کرد. پلیمرهای مصنوعی را می‌توان به اشکال هندسی مختلفی با ساختاری دارای منافذ با طراحی دلخواه برای رشد بافت تهیه کرد. علاوه بر این در ساختار این پلیمرها می‌توان گروه‌های عاملی شیمیایی مناسب برای رشد بافت قرار داد. پلیمرهای مصنوعی زیست تخریب پذیر مختلفی مانند پلی‌اسید گلیکولیک، پلی‌اسید لاکتیک و کوپلیمرهای آن‌ها، پلی‌دی‌اکسانون و کوپلیمرهای تری‌متیلن کربنات و گلیکولید در تعدادی از کاربردهای بالینی استفاده شده‌اند [۱]. مهم‌ترین کاربرد آن‌ها شامل نخ‌های بخیه قابل جذب، سامانه‌های دارورسانی و ابزارهای ثابت کننده ارتوپدی (در درمان شکستگی) مانند پین‌ها، میله‌ها و پیچ‌ها هستند [۲]. در میان خانواده پلیمرهای مصنوعی، پلی‌استرها برای این کاربردها جذابیت زیادی دارند، زیرا آب‌کافت پیوند استری باعث راحت‌تر تخریب شدن آن‌ها می‌شود. محصولات تخریبی در بعضی موارد از طریق مسیرهای سوخت‌وساز بدن جذب می‌شود و این امکان وجود دارد که با تغییر ساختار، سینتیک تجزیه کنترل شود. پلی‌استرها همچنین برای کاربردهای مهندسی بافت به ویژه بافت استخوان مورد توجه قرار گرفته است [۳]. تلاش برای درمان زخم‌ها و بیماری‌های ارتوپدی از طریق مهندسی بافت، توسعه پلیمرهای جدیدی که الزامات مورد نیاز را برآورده می‌کنند ضروری کرده است. این موارد شامل توانایی داربست برای حفظ خواص مکانیکی در طی رشد بافت‌ها و تخریب تدریجی به محصولات زیست‌سازگار و توانایی دریافت سلول‌ها، فاکتورهای رشد و غیره است. همچنین بایستی بتواند محیط رسانش استخوان (خاصیتی است که استخوان پیوند شده بتواند به عنوان داربست در استخوان گیرنده جایگزین شود تا بافت استخوانی از اطراف آن نفوذ کرده، جایگزین پیوند شود) و القای استخوان‌سازی (خاصیتی است که خود استخوان پیوند شده علاوه بر این که نقش داربست را ایفا می‌کند، دارای فعالیت استخوان‌سازی باشد) را تأمین کند. علاوه بر این، توسعه ترکیباتی با قابلیت پلیمری شدن درجا

که می‌تواند به عنوان سامانه‌های بارگذاری سلول در قالب مایع یا خمیر تزریق پذیر عمل کند، توجه روز افزونی را برای کاربرد در مهندسی بافت جلب کرده است. بسیاری از پلیمرهای قابل تجزیه موجود در حال حاضر تمام این الزامات را برآورده نمی‌سازند و ممکن است ایجاد تغییرات شیمیایی قابل توجهی در ساختار آن‌ها مورد نیاز باشد [۴]. استفاده از داربست‌های ساخته شده از پلیمرهای مصنوعی و طبیعی و سرامیک‌ها به طور گسترده‌ای برای جراحی ارتوپدی مورد بررسی قرار گرفته است. این روش مزایایی مانند توانایی تولید ساختارهای منفذدار با اندازه، شکل و خواص مکانیکی متناسب با کاربردهای مختلف را دارد. با این حال، مشکل بودن ایجاد شکل‌های هندسی پیچیده در این داربست‌ها که متناسب با حفره‌ها و قسمت‌های معیوب در بدن باشد، پیوند آن‌ها به بافت‌های استخوانی و قرار دادن سلول‌ها و عوامل رشد در آن‌ها و نیاز به عمل جراحی باز از معایب اصلی این رویکرد است [۵]. در صورتی ماده‌ای می‌تواند به عنوان داربست در مهندسی بافت مورد استفاده قرار گیرد که تعدادی از الزامات را برآورده کند. این موارد شامل زیست‌سازگاری، زیست تخریب پذیری به محصولات غیرسمی در مدت زمان مورد استفاده، قابلیت فرایندپذیری به شکل‌های پیچیده با تخلخل مناسب، توانایی حمایت از رشد و تکثیر سلولی، خواص مکانیکی مناسب و همچنین حفظ مقاومت مکانیکی در اکثر مراحل روند بازسازی بافت است. توسعه ترکیب پلیمری قابل تجزیه که بتواند به صورت آرتروسکوپی (وسیله جراحی است که پزشک متخصص ارتوپدی از آن برای دیدن داخل مفصل، برای تشخیص یا درمان بیماری استفاده می‌کند) تزریق شود، دارای مزایای متعددی در مهندسی بافت نسبت به داربست‌های پیش ساخته است. مزیت اصلی استفاده از تزریق ژل به صورت آرتروسکوپی این است که باعث اجتناب از عمل جراحی در بسیاری موارد می‌شود. از دیگر مزایای این روش پر کردن حفره‌ها با شکل‌های هندسی پیچیده و ایجاد پیوند خوب به بافت است. سلول‌ها، فاکتورهای رشد و سایر اجزای مورد نیاز برای حمایت از رشد سلولی نیز می‌تواند همراه با ژل در محل مورد نظر قرار گیرد. چنین سامانه‌های پلیمری را می‌توان برای تولید ساختار متخلخل در حین پخت (Curing) با هدف تسهیل جریان مواد مغذی به

ابزارهای ثابت کننده شکست استخوان و داربست ها برای پیوند سلولی مورد استفاده قرار می گیرند [۸].

۲-۱-۱ پلی گلیکولیک اسید، پلی لاکتیک اسید و کوپلیمرهای آن ها

پلی گلیکولیک اسید (PGA) ماده گرمانرم سخت با میزان تبلور بالا است (۴۶-۵۰٪). دمای انتقال شیشه ای و ذوب PGA به ترتیب ۳۶ و ۲۲۵ درجه سانتی گراد است. به علت بلورینگی بالا، PGA در اکثر حلال های آلی به استثنای حلال های آلی به شدت فلورینه مانند هگزاfluoroisopropanol، محلول نیست. اگرچه روش های فراورش رایج مانند اکستروژن، تزریق و قالب گیری فشاری می توانند برای ساخت PGA به اشکال مختلف استفاده شوند.

به دلیل حساسیت بالای این پلیمر نسبت به تخریب به روش آب کافت، کنترل دقیق شرایط فراورش ضروری است. داربست های متخلخل و اسفنج ها نیز می توانند

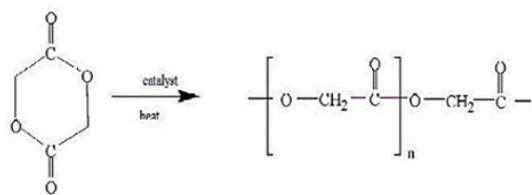
جدول ۱ پلی استرهای زیست تخریب پذیر

Polymer	Polymer repeat unit structure
Poly(glycolic acid)	$\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$
Poly(lactic acid)	$\left[\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$
Poly(glycolic-co-lactic acid)	$\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$
Poly(dioxanone)	$\left[\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_{10})_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$
Poly(ε-caprolactone)	$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$
Poly(3-hydroxybutyrate)	$\left[\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$
Poly(3-hydroxyvalerate)	$\left[\text{O}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$
Poly(valerolactone)	$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$
Poly(tartronic acid)	$\left[\text{O}-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$
Poly(β-malonic acid)	$\left[\text{O}-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$

سلول ها در طول رشد و تکثیر فرمول بندی کرد. علاوه بر این، چنین پلیمرهایی برای تهیه داربست های از پیش ساخته شده با اشکال پیچیده با ساختار منافذ مناسب که اجزای زیستی در آن قرار گرفته اند، کاربردی هستند. با این حال، علاوه بر الزامات اصلی ذکر شده در بالا، هر ترکیب پلیمری تزریقی باید با الزامات زیر مطابقت داشته باشد که در برنامه های مهندسی بافت مفید واقع شود. در حالت ایده آل، پیش پلیمر باید حالت مایع یا خمیری داشته باشد، بدون ایجاد تغییر شیمیایی قابل سترون شدن باشد و ظرفیت لازم برای قرار گرفتن اجزای زیستی در آن وجود داشته باشد. پس از تزریق، مخلوط پلیمری باید به سطح زیستی پیوند بخورد و برای درمان به ساختاری جامد و متخلخل با خواص مکانیکی مناسب با توجه به کاربردها تبدیل شود. فرایند جامد شدن (پخت) باید با حداقل تولید حرارت باشد و واکنش های شیمیایی که در حین پخت انجام می شود نباید به سلول ها یا بافت های مجاور آسیب برساند. این پلیمر پخت شده در حالی که رشد سلول ها را در خود تسهیل می کند و تکثیر و مهاجرت سلولی را ممکن می سازد، باید به طور ایده آل به اجزای زیست سازگاری که جذب یا از بدن دفع می شود، تجزیه شود [۶ و ۷]. هدف از این مقاله، معرفی و مطالعه مهمترین پلیمرهای زیست تخریب پذیر و توانایی آن ها در توسعه سامانه های پلیمری قابل تزریق در مهندسی بافت است. این بررسی به سنتز، کاربردهای بالقوه، زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری این پلیمرها می پردازد و توانایی این پلیمرها در توسعه ترکیبات پلیمری تزریقی مطالعه شده است.

۲ مهم ترین پلیمرهای تجزیه پذیر ۲-۱ پلی استرها

اکثر پلیمرهای زیست تخریب پذیر موجود متعلق به خانواده پلی استرها است. در جدول ۱ پلیمرهای کلیدی در این خانواده فهرست شده است. در این میان پلی (اسید α-هیدروکسی) مانند پلی گلیکولیک اسید (PGA)، پلی لاکتیک اسید (PLA) و طیف وسیعی از کوپلیمرهای آن ها از دیرباز به عنوان مواد زیست تخریب پذیر در کاربردهای بالینی مورد مطالعه قرار گرفته اند. این پلیمرها به عنوان نخ بخیه، صفحات و اتصالات



شکل ۱ پلیمری شدن حلقه گشای گلیکولید

منجر به آسیب بافت شوند. گیلدین (Gilding) بیان کرد که نهایتاً اسید گلیکولیک در شرایط درون تنی به دی اکسید کربن و آب تبدیل شده و حذف آن از بدن از طریق سامانه تنفسی در نظر گرفته می شود [۱۳].

با این حال هولینگر (Hollinger) پیشنهاد کرده است که تنها لاکتیک اسید این مسیر را دنبال می کند و اسید گلیکولیک به گلیوکسیلات (توسط گلیکولات-اکسیداز) تبدیل می شود که پس از واکنش با گلیسین-ترانس آمیناز (نوعی آنزیم از دسته ی آمینوترانسفرازها) به گلیسین تبدیل می شود [۱۴].

پلی لاکتیک اسید در سه شکل ایزومری (+)I، (-)d و راسمیک (d,l) (مخلوط ۵۰/۵۰) وجود دارد و در کنار نام پلیمرها معمولاً برای نشان دادن دستوارگی (Chirality) به صورت اختصار نوشته می شود. پلی LA (l) و پلی LA (d) جامدات نیمه بلوری هستند که سرعت تخریب آب کافتی آن با PGA مشابه است. PLA نسبت به PGA آب گریزتر بوده، مقاومت بیشتری نسبت به PGA در برابر حمله آب کافتی دارد. برای اکثر کاربردها، از ایزومر (l) اسید لاکتیک استفاده می شود. زیرا این ایزومر به صورت ترجیحی در بدن در سوخت و ساز شرکت می کند [۱۳ و ۱۴]. کوپلیمرهای پلی (اسید لاکتیک-گلیکولیک) (PLGA) و PGA از معدود پلیمرهای زیست تخریب پذیری هستند که از اداره غذا و داروی آمریکا (FDA) برای استفاده های بالینی انسانی اجازه استفاده دارند. طیف گسترده ای از کوپلیمرهای اسید لاکتیک و اسید گلیکولیک بررسی شده است. دو مجموعه اصلی عبارتند از: (l)LA/GA و (dl)LA/GA. گیلدین و رید نشان داده اند که این کوپلیمرها در ترکیب درصدی در محدوده ۲۵ تا ۷۵٪ برای (l)LA/GA و ۰-۷۰٪ برای (dl)LA/GA آمورف هستند [۱۳]. کوپلیمرهای (l)LA/GA در ترکیب درصدی مختلف مقاومت بیشتری در برابر آب کافت دارند. GA/LA با ترکیب درصد ۷۰/۳۰ دارای بالاترین

از PGA ساخته شوند، اما خصوصیات و ویژگی های تخریب تحت تأثیر روش فراورش قرار می گیرند. روش ریخته گری حلال (Solvent Casting)، روش های خاص استخراج مایع-جامد (Leaching) و نیز روش قالب گیری فشاری برای ساخت کاشتنی های بر پایه PGA استفاده می شود [۹].

برای تولید PGA با وزن مولکولی بالا، پلیمری شدن حلقه گشای گلیکولید (دیمر حلقوی گلیکولیک اسید) (شکل ۱) پیشنهاد شده است و هر دو روش پلیمری شدن محلولی و مذاب می توانند استفاده شوند [۱۰]. بدین منظور کاتالیزورهای متداول مورد استفاده شامل قلع، آنتیموان یا روی است. در صورت استفاده از کاتالیزور قلع (II) اتیل هگزانوآت، دما حدود ۱۷۵ درجه سانتی گراد و مدت زمان ۲ تا ۶ ساعت برای پلیمری شدن مورد نیاز است. اگرچه این پلیمرها می توانند با کاتالیزور اسیدی و پلیمری شدن مرحله ای سنتز شوند، اما پلیمرهای حاصل معمولاً دارای وزن مولکولی کم و اغلب خواص مکانیکی ضعیف هستند [۱۱]. جذابیت PGA به عنوان پلیمر زیست تخریب پذیر در کاربردهای پزشکی این است که محصول تجزیه آن، گلیکولیک اسید است که از اجزای شرکت کننده در سوخت و ساز سلولی بوده و طبیعی است. کاربرد اصلی PGA در نخ های بخیه قابل جذب بوده و مطالعات متعدد، سازوکار تخریب ساده را از طریق تحلیل (تخریب) همگن نشان داده است. فرایند تخریب در دو مرحله اتفاق می افتد؛ اولین مرحله نفوذ آب به ناحیه آمورف ماتریس و تجزیه آب کافتی زنجیره ها از ناحیه گروه های استری است. مرحله دوم تخریب، شامل عمدتاً مناطق بلوری پلیمر است که زمانی غالب می شود که اکثر مناطق آمورف تخریب (خورده) شده اند [۱۲].

در یک مطالعه از نخ های بخیه تجاری دکسون (Dexon) در شرایط برون تنی (In Vitro) (آزمایشگاهی)، تخریب مرحله اول در ۲۱ روز اول و در ۲۸ روز بعدی تخریب مناطق بلوری غالب است. پس از ۴۹ روز، با کاهش حدود ۴۲ درصدی وزن شاهد از دست دادن کامل خواص مکانیکی خواهیم بود. از آنجا که تخریب PGA به صورت توده است، از دست دادن ناگهانی خواص مکانیکی رخ می دهد. اگر چه محصول تخریب گلیکولیک اسید در غلظت های بالا قابل جذب است، اما آن ها می توانند با افزایش غلظت موضعی اسید

قابل توجهی شوند یا ممکن است آثار نامطلوب را در روند ترمیم بافت افزایش دهند. کوپلیمرهای PLA-PGA که در کاربردهای ترمیم استخوان مورد استفاده قرار گرفته‌اند نشان می‌دهند که این کوپلیمرها زیست‌سازگار، غیرسمی و غیر التهابی هستند. از آنجا که PLA-PGA به طور موفقیت‌آمیز در کاربردهای بالینی مانند نخ بخیه مورد استفاده قرار می‌گیرد، استفاده از آن‌ها در ابزارهای تثبیت‌کننده یا کاشتنی‌ها در بافت‌های اسکلتی عضلانی ممکن است در نظر گرفته شود. نگرانی‌های مربوط به زیست‌سازگاری این مواد زمانی ایجاد شد که مشاهده شد ممکن است PLA و PGA احتمالاً به علت تخریب اسیدی باعث تولید مواد سمی شوند. این مسأله، نگرانی عمده‌ای در کاربردهای ارتوپدی است که کاشتنی‌هایی با اندازه‌های قابل توجه استفاده می‌شود که ممکن است باعث آزاد شدن محصولات تخریب‌شده با غلظت اسیدی موضعی بالا شود. نگرانی دیگر، انتشار ذرات کوچک هنگام تخریب است که می‌تواند التهاب ایجاد کند. نشان داده شده است هنگامی که ماده تخریب می‌شود ذرات کوچکی جدا شده که توسط ماکروفاژها و سلول‌های غول‌پیکر چند هسته در بر گرفته و هضم شده‌اند. همچنین می‌توان اشاره کرد که هیچ‌گونه واکنش زیستی نامطلوبی رخ نمی‌دهد؛ به خصوص اگر حجم مواد نسبتاً کوچک باشد. در مطالعات بالینی، جایی که PGA به عنوان تثبیت‌کننده شکست استفاده شده است، پاسخ‌های خارجی بدن (پاسخی از بافت زیستی به هر ماده خارجی در بافت) یا واکنش استئولیتیک (انحلال استخوان، به خصوص از دست دادن کلسیم از استخوان) گزارش شده است [۱۶].

۲-۱-۲ پلی‌لاکتون‌ها

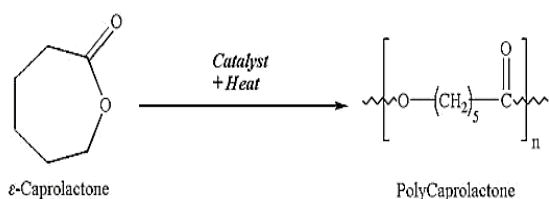
بیشترین مطالعه در این خانواده در مورد پلی‌کاپرولاکتون (PCL) صورت گرفته است. PCL پلیمری نیمه‌بلوری با دمای انتقال شیشه‌ای در حدود ۶۰- درجه سانتیگراد و دمای نقطه ذوب پایین (۵۹ تا ۶۴ درجه سانتیگراد) است. PCL با سرعت بسیار کمتر از PLA تخریب می‌شود و پلیمری پایه‌ای و مفید برای توسعه سامانه‌های رهایش دارو در بدن در طولانی مدت است.

پلی‌کاپرولاکتون توسط پلیمری شدن حلقه‌گشای مونومر حلقوی ε-کاپرولاکتون تهیه و از نوعی کاتالیزور قلع (Tin (II) 2-ethylhexanoate) برای کاتالیزوری پلیمری شدن استفاده می‌شود (شکل ۲)، هم چنین از الکل‌هایی

میزان جذب آب است. از این رو بیشترین میزان تجزیه و آب‌کافت را دارد. در مطالعات دیگری نشان داده شده که ترکیب درصد ۵۰/۵۰ ناپایدارترین کوپلیمر در مقابل آب‌کافت است. با این حال، به طور کلی پذیرفته شده است که کوپلیمرها با ترکیب درصدهای میانی بسیار ناپایدارتر از هموپلیمرها هستند. اولین استفاده تجاری از این کوپلیمرها در نخ بخیه‌ای به نام تجاری ویکریل بود که شامل ۸% LA(I) و ۹۲% GA است. استفاده اصلی از این کوپلیمرها در زمینه رهایش کنترل شده دارو است [۱۵].

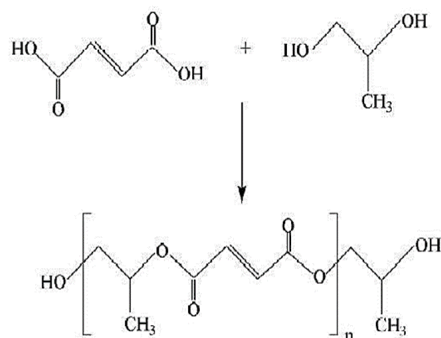
۲-۱-۱-۱ زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری پلی‌لاکتیدها

تخریب PLA، PGA و کوپلیمرهای PLA/PGA به طور کلی شامل آب‌کافت تصادفی پیوندهای استری است. PLA به اسیدلاکتیک که معمولاً در بدن موجود است، تخریب می‌شود. سپس این اسید وارد چرخه تری‌کربوکسیلیک اسید شده (چرخه تری‌کربوکسیلیک اسید شامل واکنش‌های شیمیایی توسط موجودات هوازی برای آزادسازی انرژی ذخیره شده در مواد است) و به عنوان آب و دی‌اکسید کربن دفع می‌شود. تجمع قابل توجه محصولات تخریب PLA در هیچ یک از اعضای حیاتی بدن گزارش نشده است. استفاده از PLA نشانه‌گذاری شده با کربن ۱۳ (ایزوتوپ فعال) رادیواکتیو و وجود اندک آن در مدفوع یا ادرار نشان می‌دهد که بیشتر محصولات تخریب از طریق تنفس خارج شده است [۱۴]. همچنین گزارش شده است که علاوه بر آب‌کافت PGA، تجزیه آن توسط آنزیم‌های معین، به خصوص آن‌هایی که دارای فعالیت استراز هستند (آب‌کافت استرهای خاص) تجزیه می‌شوند. اسیدگلیکولیک نیز می‌تواند با ادرار دفع شود. میزان تخریب با عواملی از قبیل پیکربندی مولکولی، نسبت کوپلیمر، بلورینگی، وزن مولکولی، ریزساختار، میزان تنش‌ها، مقدار مونومر باقی مانده، تخلخل و محل کاشت مشخص می‌شود. آزمایش‌ها در هر دو شرایط برون‌تنی و درون‌تنی (In vivo) برای تعیین زیست‌سازگاری PLA و PGA انجام شده است. بسیاری از مطالعات نشان می‌دهد که این پلیمرها به اندازه کافی زیست‌سازگار هستند. اگرچه مطالعات خاصی خلاف آن را نشان می‌دهد. مطالعات اخیر نشان می‌دهد که داربست‌های متخلخل PLA-PGA ممکن است باعث واکنش‌های بدنی یا موضعی



شکل ۲ پلیمری شدن حلقه‌گشای کاپرولاکتون

بنزوئیل پراکسید به عنوان آغازگر رخ می‌دهد. چندین روش برای تولید PPF گزارش شده است که هر کدام به خواص مختلف پلیمر منجر می‌شوند. محصولات با ساختار پیچیده ناشی از واکنش‌های جانبی که شامل حالت‌های مختلف افزودن هستند، به دست می‌آیند. در روشی دی‌اتیل فومارات و پروپیلن گلیکول با کاتالیزور پاراتولون سولفونیک اسید در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد واکنش داده می‌شود. عملکرد (بازده) این فرایند فقط ۳۵٪ است. در روش دیگر، پروپیلن گلیکول و فوماریک اسید ابتدا در دمای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد گرم شده، به تدریج درجه حرارت تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. پلی(پروپیلن فومارات) دی‌آل با وزن مولکولی در محدوده ۵۰۰ تا ۱۲۰۰ و شاخص پراکندگی ۳ تا ۴ را می‌توان به‌طور معمول با این روش تهیه کرد. روش سوم شامل تهیه تریمر بیس (هیدروکسی پروپیل) فومارات و تریمر پروپیلن بیس (هیدروژن مالئات) با واکنش به ترتیب پروپیلن گلیکول/ فوماریک اسید و مالئیک انیدرید/ پروپیلن-گلیکول است. سپس دو تریمر در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد برای تولید PPF واکنش نشان می‌دهند. همچنین بیس (هیدروکسی پروپیل) فومارات تریمر می‌تواند با واکنش فوماریل کلرید و پروپیلن گلیکول در دمای محیط



شکل ۳ تهیه کوبلی استر PPF

با وزن مولکولی پایین به عنوان آغازگر و کنترل کننده وزن مولکولی پلیمر می‌توان استفاده کرد [۱۷].

۲-۱-۲ زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری پلی‌لاکتون‌ها

مدت زمان تخریب هموپلیمر PCL دو یا سه سال است. PCL با وزن مولکولی اولیه ۵۰,۰۰۰ حدود سه سال طول می‌کشد تا در شرایط کشت برونی تخریب شود. میزان آب‌کافت را می‌توان توسط کوبلیمری شدن با سایر لاکتون‌ها تغییر داد. به عنوان مثال کوبلیمر کاپرولاکتون و والرولاکتون به راحتی تجزیه می‌شود. کوبلیمرهای کاپرولاکتون با لاکتید (dl) برای تولید نمونه‌های با سرعت تخریب بیشتر سنتز شده است. خود PCL نیز ماده‌ای غیرسمی و بافت‌سازگار در نظر گرفته شده است. آلیاژ کردن با پلیمرهای دیگر، کوبلیمرهای بلوکی، پلی‌آل‌ها با وزن مولکولی کم و ماکرومرها بر پایه کاپرولاکتون، بعضی از راهبردهای ممکن برای مطالعه این دسته از پلیمرها برای کاربردهای مختلف است [۱۸].

۲-۱-۳ پلی(پروپیلن فومارات)ها

اخیراً پلی‌استرهای بر پایه اسیدفوماریک در توسعه پلیمرهای تجزیه‌پذیر مورد توجه قرار گرفته‌اند و بیشترین تحقیقات در مورد کوبلی استر PPF (شکل ۳) صورت گرفته است. تخریب این کوبلیمر منجر به تولید اسیدفوماریک شده که ماده‌ای طبیعی است و در چرخه تری‌کربوکسیلیک اسید و ۱،۲-پروپان دی‌آل، که رقیق‌کننده‌ای معمول در ترکیبات دارویی است یافت می‌شود.

این کوبلیمر همچنین دارای پیوندهای غیر اشباع در ساختار خود است که می‌تواند در واکنش‌های ایجاد اتصالات عرضی استفاده شود. ترکیبات پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر قابل تزریق بر پایه PPF در منابع گزارش شده است.

سامانه‌های قابل تزریق توسعه یافته بر پایه PPF دارای مزیت ایجاد اتصالات عرضی به روش شیمیایی است. تعدادی از مطالعات در مورد سنتز، خواص و ویژگی‌های تخریب شرایط درون تنی (موجودات زنده) در ارتباط با پلی(پروپیلن فومارات) گزارش شده است. کوبلیمرها به پروپیلن گلیکول، پلی(اسیدآکریلیک-کو-اسیدفوماریک) و اسیدفوماریک تجزیه می‌شوند. واکنش اتصال عرضی معمولاً با متیل متاکریلات یا وینیل پیرولیدون و

را هنگامی که در زیر پوست موشها کاشته شده نشان نمی‌دهد. در ابتدا پاسخ التهابی خفیف مشاهده شده، طی ۱۲ هفته کپسول لیفی (کیسه بافتی محکم در عین حال انعطاف‌پذیر که دور تا دور مفصل را فرا می‌گیرد.) در اطراف کاشتنی تشکیل می‌شود [۲۰].

۲-۱-۴ پلی‌انیدریدها

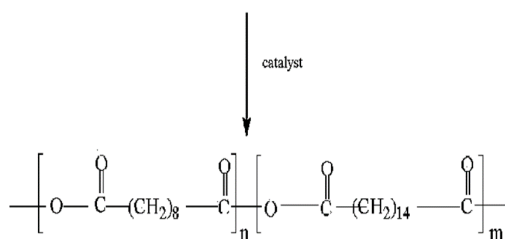
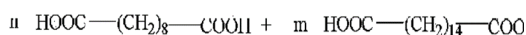
پلی‌انیدریدها دسته‌ای از پلیمرهای تجزیه‌پذیر و زیست‌سازگار با ویژگی‌های عالی رهایش کنترل شده هستند که به صورت گسترده مطالعه شده‌اند. پلی‌انیدریدها با فرسایش همگن سطح تخریب می‌شوند و کاربرد اصلی آن‌ها در رسانش کنترل‌شده دارو است. سامانه‌های تحویل دارو بر پایه این پلیمر از نظر بالینی نیز استفاده شده است. پلی‌انیدریدها به وسیله آب‌زدایی دی‌اسیدها یا مخلوطی از دی‌اسیدها به وسیله پلیمری شدن تراکمی مذاب سنتز می‌شوند (شکل ۴).

مونومرهای دی‌کربوکسیلیک اسید تبدیل به مخلوطی از انیدریدهای استیک اسید به وسیله بازگشت استیک‌انیدرید اضافی می‌شوند. پلیمرها با وزن مولکولی بالا با استفاده از پلیمر شدن تراکمی مذاب پیش‌پلیمرها در خلاء تحت نیتروژن تهیه می‌شوند. لانگر و همکاران [۲۱]. پلی‌انیدرید (I) را برای برنامه‌های تحویل دارو سنتز کردند. پلی‌انیدرید (I) (شکل ۵) برای رسانش Carmustine (نوعی داروی شیمی‌درمانی برای درمان سرطان اولیه مغز)، به موقعیت‌هایی در مغز که در آن تومور حذف شده است، استفاده می‌شود. محصولات تخریب غیرسمی و سازوکار تخریب فرسایش همگن سطح این امکان را می‌دهد تا مواد دارویی با نرخ مشخصی آزاد شود. پلی‌انیدریدها دارای خواص مکانیکی محدودی بوده که استفاده از آن‌ها را در کاربردهای

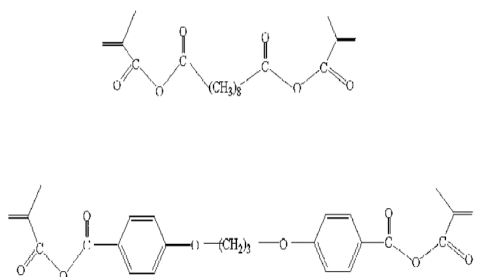
تهیه شود. تریمر خالص در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد در حضور کاتالیزور فرایند استری شدن (تبادل گروه آلکیل‌الکلی و استری) (Antimony(III) oxide) برای تولید PPF، واکنش می‌دهد. PPF با وزن مولکولی در محدوده ۷۵۰ تا ۱۵۰۰ می‌تواند توسط این روش تهیه شده و شاخص پراکنندگی آن از ۱/۷ تا ۳ متغیر است. به نظر می‌رسد که دست‌یابی به PPF با وزن مولکولی بالا به علت واکنش‌های جانبی، به خصوص وجود پیوند دوگانه در ساختار دشوار است. بنابراین افزودن پرکننده‌ها یا واکنش‌های بیشتر برای تشکیل اتصالات عرضی برای رسیدن به استحکام مکانیکی خوب لازم است. خواص مکانیکی به شدت به روش سنتز و نوع عامل ایجاد اتصال عرضی وابسته است. خواص مکانیکی می‌تواند با ترکیب مواد سرامیکی مانند تری‌کلسیم فسفات (TCP)، کلسیم کربنات یا کلسیم سولفات بهبود یابد. این مواد کامپوزیتی دارای مقاومت فشاری در محدوده ۲ تا ۳۰ مگاپاسکال هستند. β -TCP به ویژه برای تقویت مفید بوده و ترکیبات بدون تقویت‌کننده TCP خیلی زود در کاشتنی خرد می‌شوند. ایجاد اتصالات عرضی در PPF توسط عوامل N-وینیل‌پیرولیدون، بنزوئیل‌پراکسید، کلرید سدیم و TCP برای طیف وسیعی از فرمول‌بندی‌ها، حداکثر در دمای حدود ۳۸ تا ۴۸ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد. در مقایسه با ۹۴ درجه سانتی‌گراد برای سیمان، پلی‌اتیل‌تتارکریلات (نوعی بافت مصنوعی استخوان) بسیار کمتر است. زمان پخت بین ۱ تا ۱۲۱ دقیقه متغیر است که به کامپوزیت‌ها اجازه می‌دهد تا برای کاربردهای خاصی طراحی شوند. استحکام فشاری بین ۱ تا ۱۲ مگاپاسکال نیز متغیر است [۱۹].

۲-۱-۳-۱ زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری پلی‌(پروپیلن فومارات)‌ها

PPF به صورت حجمی (توده) تخریب می‌شود و زمان تخریب آن بستگی به ساختار پلیمر و سایر اجزای آن دارد. PPF توسط آب‌کافت به فوماریک‌اسید و پروپیلن‌گلیکول تجزیه می‌شود. بر اساس مطالعات شرایط برون‌تنی، زمان لازم برای از دست دادن ۲۰ درصد وزن از ۸۴ روز (کامپوزیت PPF/B TCP) تا بیش از ۲۰۰ روز (کامپوزیت PPF/CaSO₄) گزارش شده است. β -TCP این ترکیبها نه تنها استحکام مکانیکی را افزایش می‌دهد، بلکه به عنوان بافر، تغییرات pH را طی روند تخریب به حداقل می‌رساند. PPF، پاسخ التهابی طولانی مدت



شکل ۴ پلیمری شدن تراکمی دی‌اسید



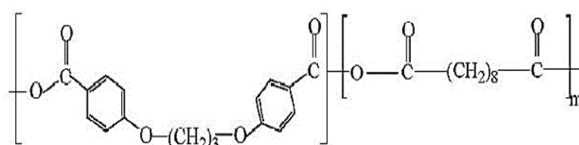
شکل ۶ ماکرومراهای دی متاکریلات

کاهش (واکنش‌های رداکس) و آغازگر نوری وسیله‌ای برای رسیدن به پخت کارآمد نمونه‌هایی با ضخامت زیاد است. بسته به مونومرهای مورد استفاده، خواص مکانیکی و همچنین زمان تخریب می‌تواند متفاوت باشد. استحکام فشاری ۳۰ تا ۴۰ مگاپاسکال و استحکام کششی ۱۵ تا ۲۷ مگاپاسکال، مشابه با استخوان‌های اسفنجی (در انتهای استخوان‌های طولانی و همچنین در استخوان‌های لگنی، دنده‌ها، جمجمه و مهره‌های ستون فقرات یافت می‌شود) گزارش شده است [۲۲].

۲-۱-۴-۱ زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری پلی‌انیدریدها

پلی‌انیدریدها زیست‌سازگار بوده و ویژگی‌های تخریب آن‌ها به خوبی مشخص شده است و از نظر بالینی در سامانه‌های دارورسانی استفاده شده است. پلی‌انیدریدها با آب کافت پیوند انیدریدی تجزیه می‌شوند. با انتخاب مناسب مونومرهای دی‌اسید، می‌توان میزان تخریب آب‌کافتی را با تغییرات ساده در ساختار زنجیر پلیمر تغییر داد.

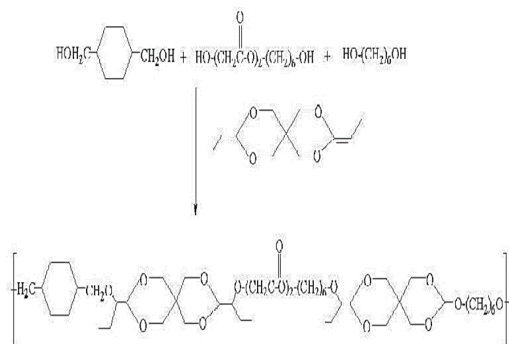
پلی (سباسیک اسید) به سرعت (حدود ۵۴ روز در سالین، محلول کلرید سدیم در آب) تجزیه می‌شود، در حالی که پلی (بیس کربوکسی فنوکسی) تجزیه بسیار آهسته‌تری (حدود ۱ سال) دارد. بر این اساس، ترکیبی از مقادیر مختلف این مونومرها باعث می‌شود پلیمر با خواص تخریب سفارشی برای کاربرد خاصی طراحی شود. حداقل پاسخ‌های التهابی به سامانه سباسیک‌اسید/بیس کربوکسی فنوکسی پروپان (SA/PPP) زمانی که در زیر پوست موش‌ها کاشته شده تا ۲۸ هفته گزارش شده است. بافت عروقی سست در طول ۲۸ هفته به داخل کاشتنی رشد کرده و شواهدی از تشکیل کپسول مفصلی مشاهده نشده است. هیچ اطلاعاتی در مورد استریل‌پذیری پلیمر و تولید گرما در طول پلیمری شدن



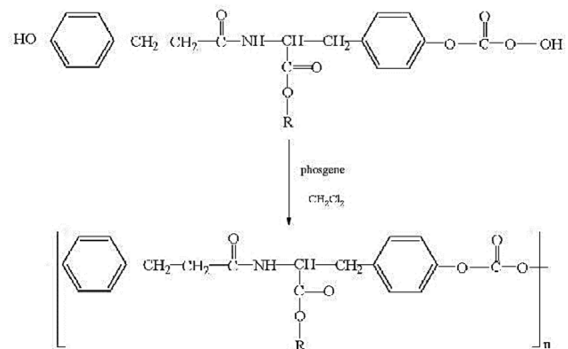
شکل ۵ پلی‌انیدرید (I)

بارگذاری (تحمل تنش و بار) مانند ارتوپدی محدود می‌کند. به عنوان مثال پلی‌بیس کربوکسی فنوکسی، مدول ۱/۳ مگاپاسکال دارد که بسیار کمتر از مدول استخوان انسان (۴۰ تا ۶۰ مگاپاسکال) است. با هدف ترکیب خواص، تخریب سطحی پلی‌انیدریدها و خواص مکانیکی مناسب پلی‌ایمیدها، کوپلیمر (انیدرید-کو-ایمید) به ویژه برای کاربردهای ارتوپدی توسعه داده شده است. به طور مثال می‌توان به کوپلیمرهای ایمیدگیلیسین یا ایمیدآلانین از این دسته نام برد. کوپلیمرهای (انیدرید-کو-ایمید) به طور قابل توجهی سبب بهبود خواص مکانیکی، به ویژه استحکام فشاری می‌شوند. موادی با استحکام فشاری در محدوده ۵۰ تا ۶۰ مگاپاسکال برای پلی (انیدریدها-کو-ایمیدها) بر پایه سوکسینیک اسید (Succinic Acid)، ایمیدگیلیسین (Trimellitylimidoglycine) و ایمیدوآلانین (Trimellitylimidoalanine) گزارش شده است. تخریب این کوپلیمرها ابتدا از طریق آب‌کافت پیوندهای انیدریدی و به دنبال آن آب‌کافت پیوندهای ایمیدی اتفاق می‌افتد. پلی‌انیدریدها با قابلیت شبکه‌ای شدن برای استفاده در برنامه‌های ارتوپدی، مخصوصاً با تمرکز بر دست‌یابی به استحکام مکانیکی بالا، توسعه یافته‌اند. سامانه‌های توسعه یافته بر پایه انیدریدهای دی‌متاکریلات است. شکل ۶ ماکرومراهای دی‌متاکریلات را بر پایه سباسیک اسید و بیس (کربوکسی فنوکسی) هگزان را نشان می‌دهد. در هر دو روش استفاده از اشعه فرابنفش (UV) و نور مرئی برای پخت این ماکرومراها مورد بررسی قرار گرفته است [۲۱].

مؤثرترین روش برای پلیمری شدن نوری (light-Activated) این ماکرومونومرها، آغازگر نوری کامفورکینون (Camphorquinone) به میزان ۱ درصد وزنی و اتیل‌دی‌متیل‌آمینوزوات به میزان ۱ درصد وزنی با انرژی 150 mW/cm^2 (Surface Power Density)، مورد نیاز است. ترکیب شروع واکنش به وسیله اکسایش و



شکل ۸ نوعی پلی اورتواستر



شکل ۷ پلی کربنات مبتنی بر تیروزین

استخوان شده است [۲۴].

۲-۱-۶ پلی اورتواسترها

پلی اورتواسترها (POE) خانواده دیگری از پلیمرهای شناخته شده به عنوان پلیمرهای قابل تجزیه مناسب برای کاربردهای ارتوپدی هستند. هلر و همکاران (Heller) [۲۵] سنتز خانواده‌ای از پلی اورتواسترها که تخریب همگن سطح دارد را گزارش کرده‌اند (شکل ۸). با اضافه کردن بخش‌های لاکتیدی به ساختار پلیمر، زمان تخریب از ۱۵ تا صدها روز را می‌توان به دست آورد. تخریب بخش‌های لاکتیدی باعث تولید کربوکسیلیک اسید شده که تخریب اورتواستر را تسهیل می‌کند. مطالعات اولیه در شرایط زیست درون تنی نشان داده است که POE در مقایسه با پلی (دی لاکتید-کو-گلیکولید) برای افزایش رشد استخوان موثرتر است [۲۵].

۲-۲ پلی یورتان‌ها

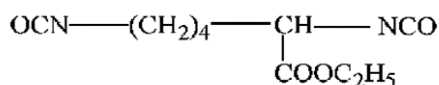
پلی یورتان‌ها (PU) دسته بزرگی از الاستومرهای سنتزی هستند که برای انواع کاشتنی‌های پزشکی به ویژه برای کاشتنی‌هایی با کارایی طولانی مدت مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. آن‌ها خواص مکانیکی عالی و زیست سازگاری خوبی دارند و در ساخت کاشتنی‌های پزشکی مانند ضربان ساز قلب و پیوند عروق استفاده می‌شوند. پیشرفت‌های اخیر در پلی یورتان‌های بر پایه سیلوکسان که دارای پایداری بیشتر در محیط زنده نسبت به پلی اتری یورتان‌های معمولی (به عنوان مثال پلی تترامیلن اکسید) (PTMO) هستند، فرصت‌هایی را برای توسعه طیف وسیع کاشتنی‌های پزشکی برای کاربردهای مزمن (دراز مدت) فراهم کرده‌اند.

گزارش نشده است. یک مطالعه ۱۲ هفته‌ای با استفاده از ضخامت ۲-۳ میلی متر در استخوان ران (قسمت فوقانی که مفصل زانو را تشکیل می‌دهد) خرگوش، تحمل خوبی از سامانه پلیمری SA/PPP و بافت استخوانی در ناحیه بیرونی برخی از کاشتنی‌ها نشان می‌دهد [۲۴].

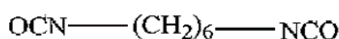
۲-۱-۵ پلی کربنات بر پایه تیروزین

پلی کربنات بر پایه تیروزین (یکی از ۲۲ آمینو اسید اصلی یاخته‌های زنده) (شکل ۷) به عنوان پلیمرهای قابل تجزیه نویددهنده کاربرد در مصارف ارتوپدی گزارش شده است.

این پلیمرها دارای سه پیوند با قابلیت آب کافت آید، کربنات و استر هستند. مطالعات نشان داده‌اند که گروه کربنات با سرعت بیشتری نسبت به گروه استر آب کافت می‌شود و پیوند آید در شرایط آزمایشگاهی پایدار است. از آنجا که آب کافت گروه‌های کربنات دو الکل و دی اکسیدکربن را تولید می‌کند، مشکل تولید اسید که در پلی استرها وجود دارد کمتر دیده می‌شود. با تنوع ساختاری گروه جانبی R، پلیمرهایی با خواص مکانیکی مختلف، سرعت تخریب و همچنین پاسخ سلولی می‌توانند آماده شوند. پلی کربنات دارای گروه جانبی اتیل استر است که داربست خوبی برای پیوند استخوان است (استخوان پیوند شده به عنوان داربست در استخوان گیرنده جایگزین می‌شود تا بافت استخوانی در آن نفوذ کرده و جایگزین پیوند شود). و خواص مکانیکی کافی برای تحمل تمرکز بار بر استخوان را نشان می‌دهد. مطالعات زیستی درون تنی نشان می‌دهد که این پلیمر، زیست سازگار بوده و باعث افزایش رشد



(II) lysine diisocyanate



(III) 1,6-hexane diisocyanate

شکل ۹ دی ایزوسیانات های غیرسمی

شبکه های بر پایه کاپرولاکتون تری آل حداکثر به مدت ۴۰ روز پایدار بودند در حالی که شبکه های کوپلیمری مبتنی بر میزان لاکتید بالا حداقل مقاومت را داشته و تخریب قابل توجهی در حدود ۳ روز مشاهده شده است. بروین و همکاران (Bruin) [۲۷] سنتز شبکه های پلی یورتان قابل تجزیه بر پایه پیش پلیمرهای ستاره ای پلی استر را گزارش کرده اند. پیش پلیمرهای ستاره ای از ماینوزیتول (Myoinositol)، نوعی قند کربوکسیلیک موجود در بافت پستانداران، مولکول قندی پنتاهیدروکسی) با کوپلیمری شدن حلقه گشای -لاکتید یا گلیسلید با کاپرولاکتون تهیه شده است. پیش پلیمرها با استفاده از ۲،۶-دی ایزوسیانات هگزانوات اتصال عرضی می شوند. محصولات تخریب این شبکه های PU غیرسمی محسوب می شوند. پلیمرهای شبکه ای تولید شده، کشسان بوده (افزایش طولی حدود ۳۰۰ تا ۵۰۰٪) همچنین استحکام کششی بین ۸ تا ۴۰ مگاپاسکال داشته که وابسته به عوامل مختلفی همانند طول شاخه است. آزمایش های اولیه روی کوچکچه هندی (نوعی جونده پستاندار) نشان داده که پلی یورتان زمانی که به صورت زیرجلدی (پوستی) وارد می شود زیست تخریب پذیر است. شبکه های پلی یورتان بر پایه LDI و پلی (گلیکولید-کو-کاپرولاکتون) ماکرودی آل توسط بروین و همکاران [۲۷] به عنوان دو لایه پوست مصنوعی مورد بررسی قرار گرفته اند. تخریب پوست درون بدن موجود زنده سریع تر از شرایط آزمایشگاهی است. کاشتتنی زیر پوستی در کوچکچه هندی نشان می دهد که شبکه های پلی یورتان متخلخل باعث رشد سریع سلول می شوند و تقریباً به طور کامل

پلی یورتان ها را می توان طوری طراحی کرد تا دارای پیوندهای شیمیایی قابل تجزیه در محیط های زیستی باشند. از آنجایی که پلی یورتان ها طیف وسیعی از خواص مکانیکی و زیست سازگاری خوبی را نشان می دهند، علاقه ای به ایجاد پلی یورتان های قابل تجزیه برای کاربردهای پزشکی مانند داربست در مهندسی بافت به وجود آمده است. با این حال، مشکل عمده، سمیت محصولات تخریب شده، به ویژه آن هایی است که از مولکول دی ایزوسیانات حاصل شده است. به عنوان مثال، محصولات تخریب پلی یورتان بر پایه دی ایزوسیانات ها مانند ۴،۴-متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات (MDI) یا تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) سمی هستند. بر این اساس، در طراحی پلی یورتان های تجزیه پذیر، دی ایزوسیانات هایی مانند دی ایزوسیانات لیزین (LDI) (۲،۶-دی ایزوسیانات هگزانوات) و دیگر دی ایزوسیانات های آلیفاتیک مانند هگزامتیلن دی ایزوسیانات (HDI) و ۱،۴-بوتان دی ایزوسیانات استفاده شده است [۲۶].

۲-۱-۲ خواص و زیست تخریب پذیری پلی یورتان های بر پایه دی ایزوسیانات های آلیفاتیک

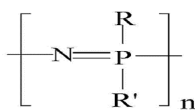
تعدادی از مطالعات در مورد سنتز و خواص برخی از پلی یورتان ها بر اساس لیزین دی ایزوسیانات (LDI) (II) شکل ۹ گزارش شده است. لیزین دی ایزوسیانات به صورت تجاری قابل دسترس نیست؛ اما می توان از لیزین هیدروکلرید (L-lysine Monohydrochloride) تهیه کرد. استوری و همکاران (Storey) [۱۷] سال ۱۹۹۴ پلی استریورتان شبکه ای را از LDI و مجموعه ای از پلی استرهای تری آل بر اساس -dl- (لاکتید)، کاپرولاکتون و کوپلیمرهای آن ها تهیه کرده اند. شبکه های بر پایه پلی (dl-lactide)، سخت و شکننده با دمای انتقال شیشه ای ۶۰ درجه سانتی گراد و دارای استحکام نهایی کششی در حدود ۴۰ تا ۷۰ مگاپاسکال است. در حالی که آن هایی که بر پایه کاپرولاکتون تری آل ها هستند، دارای مدول کشسانی پایین تری با استحکام کششی ۱ تا ۴ مگاپاسکال هستند. شبکه های کوپلیمری با خاصیت الاستومری (قابلیت ارتجاعی) بیشتر (افزایش طول تا ۶۰۰٪) استحکام فشاری بین ۳ تا ۲۵ مگاپاسکال دارند. تخریب آب کافتی تحت شرایط شبیه سازی شده فیزیولوژیکی بسته به نوع تری آل مورد استفاده است و شبکه های بر پایه Lactide-dl بیشترین پایداری را داشته و به مدت ۶۰ روز هیچ گونه تخریبی در آن مشاهده نشد.

بر پایه PCL نسبتاً قوی تر هستند. با این حال، هیچ نتیجه‌ای در مورد تخریب این پلی‌یورتان‌ها گزارش نشده است. پنینگ و همکاران (Pennings) [۲۷] در طراحی پوست مصنوعی متشکل از مخلوط پلی‌لاکتید/ پلی‌یورتان که PU غیرقابل تجزیه است گزارش‌هایی ارائه داده‌اند. مطالعات درون تنی کوچک‌های هندی نشان داد که پوست مصنوعی به خوبی به زخم چسبیده (پیوند خورده) است و از عفونت‌ها و از دست دادن مایع تا ۴۰ روز در اثر جایگزینی با پوست محافظت می‌کند که نشان‌دهنده توانایی این پلیمر برای استفاده به عنوان پوست مصنوعی است. اسپانس و همکاران (Spaans) [۳۲]، داربست‌های پلی‌یورتان-اوره و پلی‌یورتان-آمید با تخلخل ریز را برای تعمیر و جایگزینی منیسک مفصل زانو (صفحه هلالی لیفی- غضروفی که قسمتی از فاصله مفصلی بین استخوان درشت نی و ران را پر می‌کند) مورد ارزیابی قرار دادند. بخش‌های نرم در این پلی‌یورتان‌ها به نسبت ۵۰/۵۰ از لاکتید/PCL و گسترش‌دهنده‌های زنجیره‌ای (Chain Extender) از قبیل آدیپیک‌اسید و آب است، واکنش دومی با ۱،۴-بوتان‌دی‌ایزوسایانات، دی‌اکسیدکربن را برای تولید داربست متخلخل فراهم می‌کند. بلورهای نمک نیز برای تولید ساختار متخلخل افزوده شده و افزودن مواد فعال سطحی به همراه امواج فراصوت، ساختار متخلخل را تنظیم می‌کند. داربست‌های متخلخل با تخلخل ۷۰ تا ۸۰ درصد با استفاده از این روش به دست می‌آید. این داربست‌ها طی بخیه زدن، مشکل پارگی نشان می‌دهند که تا حدی با استفاده از سامانه بخیه‌زنی متفاوت می‌توان از این مشکل دور شد. منیسک جایگزین کارگذاشته شده که تنها شامل بافت لیف-غضروف است پس از ۱۸ هفته، تخریب غضروف مفصلی را کاهش داد.

۲-۲-۲ زیست‌سازگاری و زیست تخریب پذیر پلی‌یورتان‌های تخریب پذیر

اگر چه تعدادی از مطالعات مورد بحث در بالا نشان می‌دهد که زیست‌سازگاری پلی‌یورتان‌های قابل تجزیه بر اساس مطالعات آزمایشگاهی برون تنی و درون تنی موجود زنده رضایت بخش است و مطالعات حیوانی، رشد سریع سلول را بدون واکنش‌های جانبی (مضر) با بافت نشان می‌دهد. با این حال، اثر محصولات تخریب و چگونگی حذف این محصولات از بدن به وضوح درک نشده است [۲۷].

۴ الی ۸ هفته بعد از کاشت، تخریب شده و واکنش مضر ایجاد نمی‌کنند. ژانگ و همکاران (Zang) [۲۸] داربست پلی‌یورتانی بر پایه پتید (زنجیره‌های کوتاهی از مونومرهای اسید آمینه) را برای مهندسی بافت، توسعه داده‌اند. LDI ابتدا با گلیسرول واکنش داده تا پیش پلیمری ایجاد شود که بعد از واکنش با آب شبکه (دارای اتصالات عرضی) اسفنجی متخلخل را به علت آزاد شدن دی‌اکسید کربن تولید می‌کند. مطالعات اولیه رشد سلول‌های استرومال (سلول‌های بافت همبند هر عضو، بافت پیوندی) در مغز استخوان خرگوش نشان داده است که ماتریس پلیمر از رشد سلول حمایت می‌کند و فنوتیپ رشد (خصوصیات قابل مشاهده یا صفت هر ارگانیسم مانند خصوصیات بیوشیمیایی یا فیزیولوژیکی) شبیه به آن‌هایی است که بر روی پلی‌استایرن کشت می‌شوند. هیرت و همکاران (Hirt) [۲۹] در مورد سنتز و خواص پلی‌یورتان‌های قابل تجزیه بر اساس LDI، ۴،۲،۲-تری‌اتیل‌هگزامتیلن‌دی‌ایزوسایانات و تعدادی از پلی‌استر و کوپلی‌استر پلی‌آل مانند دیورز (Diorez) (نام تجاری)، کاپرولاکتون، کوپلیمرهای اتیلن‌گلیکول، و پلی‌هیدروکسی بوتیرات و کوپلیمرهای والرات گزارشاتی داده‌اند. پلی‌یورتان‌های کشسان با میزان طول شکست بیش از ۷۸۰٪ و استحکام کششی پایین بین ۵/۸ تا ۸/۱ مگاپاسکال متغیرند. سعد و همکاران (Saad) [۳۰] در مورد برهم کنش سلول و بافت برای چهار پلیمر تولید شده از ۴،۲،۲-تری‌متیل‌هگزامتیلن‌دی‌ایزوسایانات و ۲،۶-دی‌ایزوسایانات و متیل کاپروآت و پلی‌آل کوپلیمر ذکر شده در بالا و دو محصول تجاری دی‌آل شامل Diorez و PCL-Diorez گزارش‌هایی داده‌اند. مطالعات آزمایشگاهی نشان داد که این پلی‌استر-یورتان‌ها، ماکروفاژها (نوعی از سلول‌های سفید خون که که سامانه ایمنی بدن را تشکیل می‌دهد) را فعال نکرده و سطح چسبندگی سلولی و رشد را به خوبی نشان دادند که با نتایج درون تنی موجودات زنده نیز تأیید شد. ارتباط بین ساختار و خصوصیات با پلی‌یورتان‌های تخریب پذیر بر پایه ۲،۶-دی‌ایزوسایانات متیل کاپروآت، پلی‌کاپرولاکتان، پلی‌اتیلن‌اکسید (PEO) و اتصال‌دهنده زنجیره (Chain Extender) اسید آمینه (فنیل آلانین) توسط وودهاوس و همکاران (Woodhouse) [۳۱] مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج آن‌ها نشان داد که پلی‌اتریورتان (PEU) بر پایه PEO به طور کلی ضعیف‌تر بوده ولی مواد



شکل ۱۰ ساختار کلی پلی فسفاژن

تولید حرارت و واکنش شیمیایی که با اجزای زیستی مداخله نمی کند نیز برای توسعه چنین ترکیبات پلیمری بسیار مهم است. طیف وسیعی از پیش سازهای آلیگومری با ساختار زنجیری تجزیه پذیر که توانایی تولید چنین ترکیبات پلیمری را دارند در تحقیقات گزارش شده است. بسیاری از این ها بر پایه خانواده های مختلف پلیمرهای قابل تجزیه ای هستند که قبلاً مورد بحث قرار گرفته اند. اکثر آن ها حاوی گروه های عاملی استری در ساختار زنجیری هستند. جدول ۲ خلاصه ای از خواص پلیمرهای زیست تخریب پذیر را در بر می گیرد در حالی که جدول ۳ برخی از درشت دی آل ها و ماکرومرها با ساختار زنجیری تجزیه پذیر مناسب برای توسعه ترکیبات پلیمری تزریقی فراهم می کند. تنها چند پلیمر مصنوعی مبتنی بر تزریق در تحقیقات گزارش شده است. پلی پروپیلن فومارات و دی متاکریلات پلی انیدرید دو نوع پیش ساز هستند که به تازگی به عنوان سامانه های پلیمری شدن در محل با توان بالقوه ای برای برنامه های مهندسی بافت ارتوپدی گزارش شده اند. پلیمر تزریقی مبتنی بر پلی (ارتو استر) برای استفاده در کنترل درد و درمان پریودنتال (عفونت لثه و دیگر بافت های نگه دارنده دندان ها) گزارش شده است. شبکه ای کردن فومارات ها در محل با استفاده از آغازگر بنزوئیل پراکسید در حضور متیل متاکریلات و وینیل پیرولیدین به دست آمده است، در حالی که آغازگرهای UV و نور مرئی برای دی متاکریلات پلی انیدریدها استفاده شده است [۳۵].

۴ نتیجه گیری

اکثر پلیمرهای تجزیه پذیر متعلق به خانواده پلی استرها هستند که از این خانواده پلی گلیکولیک اسید، پلی لاکتیک اسید و کوپلیمرهای آن ها از دیرباز مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته اند. این پلیمرها در استفاده برای کاربردهای بالینی سابقه نسبتاً طولانی داشته و آن ها نقش کلیدی در برنامه های کاربردی پزشکی مختلف که پلیمرهای تجزیه پذیر مورد نیاز بوده را دارند. طراحی

۲-۳ پلی فسفاژن ها

پلی فسفاژن ها شامل چند صد پلیمر مختلف با ساختار کلی مشابه شکل ۱۰ هست. پلی فسفاژن های مختلف با استفاده از واکنش های جایگزین درشت مولکولی ساخته شده روی واسطه پلیمری فعال (واکنش پذیر)، پلی (دی کلرو فسفاژن)، $(\text{NPCl}_2)_n$ ساخته می شوند. اگرچه اکثر پلی فسفاژن ها زیست پایدار هستند، اضافه کردن گروه های عاملی (جانبی) خاص از جمله آمینو اسید استرها، گلوکوزیل، گلیسیل، لاکتات یا ایمیدازولیل ها می تواند پلی فسفاژن ها را زیست تخریب پذیر کند. آب کافت پلیمر، منجر به آزادسازی گروه های جانبی شده و فسفات و آمونیاک نیز به واسطه تخریب ساختار زنجیره اصلی آزاد می شود [۳۳].

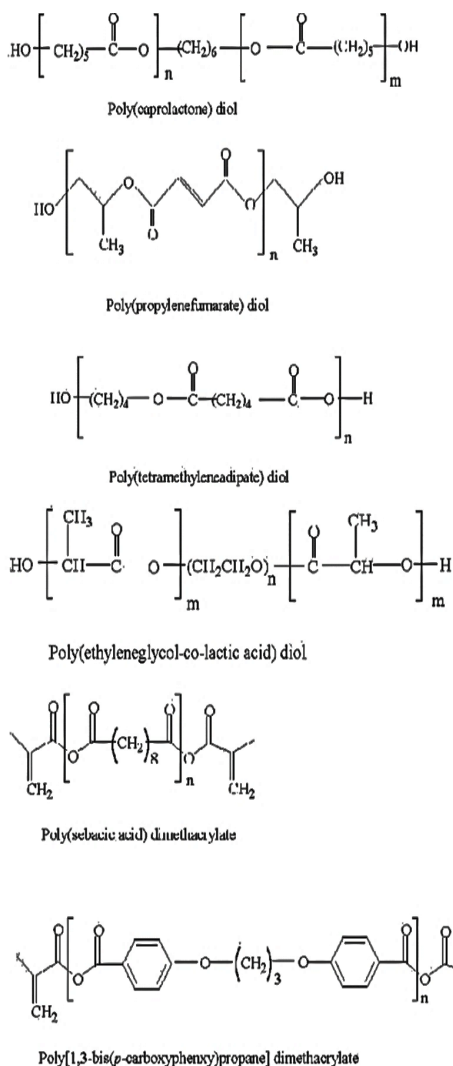
۲-۳-۱ زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری پلی فسفاژن ها

لورنسن و همکاران (Laurencin) [۳۴] متیل فنوکسی، ایمیدازولیل یا اتیل گلیسینات را به عنوان گروه جانبی روی پلی فسفاژن ها قرار داده و آن ها را در بازسازی بافت اسکلتی مورد بررسی قرار داده اند. هر دو ماده رشد که در پوشش سطحی استخوان ها و مغز استخوان قرار دارند) را پشتیبانی می کنند. افزایش گروه های جانبی ایمیدازولیل باعث کاهش اتصال سلول ها و رشد در سطح پلیمر و افزایش میزان تخریب پلیمر می شود. در مقابل، جایگزینی با گروه اتیل-گلیسینات، باعث افزایش چسبندگی و رشد سلول و همچنین افزایش میزان تخریب پلیمرها شد. در مطالعه دیگری، ماتریس متخلخل از پلی فسفاژن (اتیل گلیسینات ۵۰٪ و متیل فنوکسی ۵۰٪) با اندازه منافذ ۱۵۰ تا ۲۵۰ میکرومتر نشان داده شده که بستر خوبی برای پیوستگی و رشد سلول های استئوبلاستی (سلول پیش ساز که ماتریس را برای تولید استخوان تشکیل می دهد) است [۳۴].

۳ توسعه پلیمرهای تزریقی و زیست تخریب پذیر برای مهندسی بافت

توسعه ترکیبات پلیمری قابل تزریق برای برنامه های کاربردی مهندسی بافت نیازمند تهیه پیش ماده هایی با خواص فیزیکی مناسب و گروه های عاملی برای پخت است. انتخاب روش پخت مناسب با کمترین میزان

جدول ۳ ترکیبات پلیمری قابل تزریق



به طور گسترده مطالعه شده‌اند. خواص زیست سازگاری خوب و رهایش کنترل شده عالی دارند. پلی‌انیدرید با فرسایش حجمی تخریب می‌شود و کاربرد اصلی آن در رهایش کنترل شده دارو است. اخیراً پلی‌انیدریدهایی با قابلیت پخت نوری برای استفاده در برنامه‌های ارتوپدی توسعه داده شده است. پلی‌کربنات مشتق شده از تیروزین، پلی‌ارتوآسترها، پلی‌یورتان‌ها و پلی‌فسفاژن‌ها نیز به عنوان پلیمرهای زیست تخریب پذیر مورد بررسی قرار گرفته‌اند. بررسی مطالعات نشان می‌دهد که تلاش‌های نسبتاً کمی برای توسعه ترکیبات پلیمری

جدول ۲ خلاصه‌ای از خواص پلیمرهای زیست تخریب پذیر

Polymer	Thermal & Mechanical Properties			Processing Method	Approx. Degradation Time (months)	Degradation Products
	Melting Point (°C)	Glass Transition (°C)	Approximate Strength			
Polyesters						
Poly(glycolic acid)	225-230	35-40	7.0 GPa (Modulus)	E, IM, CM, SC	6 to 12	Glycolic acid
Poly(L-lactic acid)	173-178	60-65	2.7 GPa (Modulus)	E, IM, CM, SC	>24	L-lactic acid
Poly(D,L-lactic acid)	amorphous	55 to 60	1.9 GPa (Modulus)	E, IM, CM, SC	12 to 16	D,L-lactic acid
Poly(D,L-lactico-glycolic acid) (85/15)	amorphous	50 to 55	2.0 GPa (Modulus)	E, IM, CM, SC	5 to 6	D,L-lactico acid and glycolic acid
Poly(D,L-lactico-co-glycolic acid) (85/15)	amorphous	50 to 55	2.0 GPa (Modulus)	E, IM, CM, SC	4 to 5	D,L-lactico acid and glycolic acid
Poly(D,L-lactico-co-glycolic acid) (85/15)	amorphous	45 to 50	2.0 GPa (Modulus)	E, IM, CM, SC	3 to 4	D,L-lactico acid and glycolic acid
Poly(D,L-lactico-co-glycolic acid) (85/15)	amorphous	45 to 50	2.0 GPa (Modulus)	E, IM, CM, SC	1 to 2	D,L-lactico acid and glycolic acid
Poly(capolactone)	58 to 63	-65 to 60	0.4 GPa (Modulus)	E, IM, CM, SC	>24	Caproic acid
Poly(propylene fumarate)	-	-	2 to 30 MPa (compressive strength)	Injectable prepolymer cross-linked via free radical initiation	Depends on the formulation, several months based on <i>in-vitro</i> data	Fumaric acid, propylene glycol and poly(acrylic acid-co-fumaric acid)
Polyanhydrides, polycarbonates, polyurethanes, and polyphosphazenes						
Poly[1,6-bis(carboxyphenyl)hexane]	-	-	1.3 MPa (Young's modulus)	Thermoplastic	12 (<i>in-vitro</i>)	Dicarboxylic acids
Tyrosine-derived polycarbonate	-	-	Sufficient mechanical strength for load bearing bone fixation	Thermoplastic	Very slow degradation (<i>in-vitro</i>)	Tyrosine, carbon dioxide and alcohols
Polyurethane based on LDI and poly(glycolide-co-ε-caprolactone)	-	-	8 to 40 MPa tensile strength	Castable thermoset	1 to 2	Lysine, glycolic and caproic acids
Ethylglycinate polyphosphazene	-	-	-	Thermally processable	>1 (<i>in-vitro</i>)	Phosphates & ammonia from backbone and other products depending on side chain structure

پلی‌استرهای مختلف از طریق ترکیب مونومرهای مختلف نیازهای متناسب با کاربردهای گوناگون را در اختیار می‌گذارند. علاوه بر این، توسعه پیش‌سازه‌هایی نظیر پلی‌آل‌ها و ماکرومونومرهای بر پایه پلی‌استرها ممکن است در فرمول‌بندی‌های پلیمری قابل تزریق و قابل پخت در محل استفاده شود. پلی‌پروپیلن فومارات، نمونه‌ای از سامانه پلیمری تزریقی بر پایه پلی‌استر است. پلی‌انیدریدها یکی دیگر از پلیمرهایی هستند که

به طور کلی دارای زیست‌سازگاری خوب است. آن‌ها همچنین فرصت‌های قابل توجهی برای رسیدن به طیف وسیعی از خواص مکانیکی با طراحی ساختار پلیمر ارائه می‌دهند. با انتخاب پیش‌پلیمرهای ستاره‌ای، درخت‌واره یا شاخه‌ای، می‌توان تغییرات ساختاری را برای کنترل سینتیک تخریب و همچنین افزودن گروه‌های عاملی مناسب برای بهبود اتصال سلول‌ها معرفی کرد. در زمینه مهندسی بافت که به سرعت در حال پیشرفت است، پلی‌یورتان فرصت‌های زیادی برای ایجاد داربست‌های مناسب برای انواع برنامه‌های کاربردی را فراهم می‌کند [۳۰].

تزیقی برای استفاده در برنامه‌های مهندسی بافت انجام شده است. چالش‌های کلیدی در توسعه چنین ترکیباتی شامل انتخاب پیش‌سازه‌های مناسب که ترکیبات تخریب آن‌ها زیست‌سازگار و قابل جذب بوده، توانایی داخل کردن (اضافه کردن) سلول‌ها و سایر اجزا برای حمایت از تکثیر سلول‌ها، توانایی پخت در محل در محیط داخل بدن با حداقل تولید گرما و توانایی کنترل سینتیک تخریب با توجه به برنامه مورد نظر را نیز داشته باشد. پلی‌یورتان‌ها مزایای بسیاری در طراحی ترکیبات پلیمری تزیقی و زیست‌تخریب‌پذیر ارائه می‌دهند. پلی‌یورتان

مراجع

1. Shalaby W., Shalaby K., Burg J.L., *Absorbable and Biodegradable Polymers*, CRC Press, USA, Boca Raton, **2003**.
2. Maitz M.F., *Applications of Synthetic Polymers in Clinical Medicine*, *Biosurface and Biotribology*, 1, 161-176, **2015**.
3. Guo B., Peter X., *Synthetic Biodegradable Functional Polymers for Tissue Engineering: A Brief Review*, *Science China Chemistry*, 57, 490-500, **2014**.
4. Gohil S.V., Suhail S., Rose J., Vella T., *Polymers and Composites for Orthopedic Applications. Materials for Bone Disorders*, Chapter 8, USA, **2017**.
5. Kaitlyn S., Griffin Korbin M., Davis, Todd O., McKinley J.O., *Evolution of Bone Grafting: Bone Grafts and Tissue Engineering Strategies for Vascularized Bone Regeneration*, *Clinical Reviews in Bone and Mineral Metabolism*, 13, 232-244, **2015**.
6. Kohn J., Langer R., *Bioresorbable and Bioerodible Materials*. In: *An Introduction to Materials in Medicine*. Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemon JE, eds. Academic Press, San Diego, 65-73, **1997**.
7. Burg K.J.L., Porter S., Kellam J.F., *Biomaterials Development for Bone Tissue Engineering*, *Biomaterials*, 21, 2347-2359, **2000**.
8. Tyler B., Gullotti D., Mangraviti A., Utsuki T., Brem H., *Poly(lactic Acid (PLA) Controlled Delivery Carriers for Biomedical Applications*, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 163-175, **2016**.
9. Mikos A.G., Temenoff J.S., *Formation of Highly-porous Biodegradable Scaffolds for Tissue Engineering*, *EJB Electron J Biotechnol*, 3, 114-119, **2000**.
10. Hollinger J.O., Jamiolkoski D.D., Shalaby S.W., *Bone Repair and a Unique Class of Biodegradable Polymers the Polyesters*, *Biomedical Applications of Synthetic Biodegradable Polymers*, Boca Raton, FL, 197-222, **1997**.
11. Agrawal C.M., Athanasiou K.A., Heckman J.D., *Biodegradable PLA/PGA Polymers for Tissue Engineering in Orthopaedics*, *Material Science Forum*, 250, 115-128, **1997**.
12. Gentile P., Chiono V., Irene Carmagnola, Paul V. Hatton, *An Overview of Poly(lactic-co-glycolic) Acid (PLGA)-Based Biomaterials for Bone Tissue Engineering*, *International Journal of Molecular Sciences*, 15, 3640-3659, **2014**.
13. Gilding D.K., Reed A.M., *Biodegradable Polymers for Use in Surgery Polyglycolic/poly(acetic acid)homo- and Copolymers*, *Polymer*, 20, 1459-1464, **1979**.
14. Hollinger J.O., *Preliminary Report on Osteogenic-potential of a Biodegradable Copolymer of Poly(lactide (PLA) and Polyglycolide (PGA)*, *J Biomed Mater Res*, 17, 71-82, **1983**.
15. Washington M.A Swiner D.J., Bell K.R., Morgan V., *The Impact of Monomer Sequence and Stereochemistry on the Swelling and Erosion of Biodegradable Poly(lactic-co-glycolic acid) Matrices*, *Biomaterials*, 117, 66-76, **2017**.
16. Böstman O., Päivaäranta U., Partio E., Vasenius J., Manniner M., Rokkanen P., *Degradation and Tissue-replacement of an Absorbable Polyglycolide Screw In the Fixation of Rabbit Osteomies*, *J Bone Joint Surg*, 74, 1021-1031, **1992**.
17. Storey R.F., Taylor A.E., *Effect of Stannous Octoate on the Composition, Molecular Weight, and Molecularweight Distribution of Ethyleneglycol-initiated Poly(ε-caprolactone)*, *J Macromol Sci- Pure Appl Chem A*, 35, 723-750, **1998**.
18. Asghari F., Samiei M., Adibkia K., Akbarzadeh A., Davaran S., *Biodegradable and Biocompatible Polymers for Tissue Engineering Application: A Review*, *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 45, 185-192, **2017**.
19. Peter S.J., Miller M.J., Yaszemski M.J., Mikos A.G., *Poly(propylene fumarate)*. In: *Handbook of Biodegradable Polymers*. Domb AJ, Kost J, Wiseman DM eds. Harwood Academic Publishers, Amsterdam, **1997**.
20. Peter S.J., Miller S.T., Zhu G., Yasko A.W., Mikos A.G., *In vivo Degradation of a Poly(Propylene Fuma-*

- rate)/ β -tricalcium Phosphate Injectable Composite Scaffold, *J Biomed Mater Res*, 41, 1-7, **1998**.
21. Domb A.J., Langer R., Polyanhydrides I: Preparation of High Molecular Weight Polyanhydrides, *J Polym Sci, Part A, Polymer Chem*, 25, 3373-3386, **1987**.
22. Anseth K.S., Svaldi D.C., Laurencin C.T., Langer R., Photopolymerisation of Novel Degradable Networks For orthopaedic Applications. In: Photopolymerization. Scranton A, Bowman C, Peiffer R, eds. ACS Symposium Series 673; American Chemical Society, Washington DC, 189-202, **1997**.
23. Laurencin C.T., Peirrie-Jacques H.M., Langer R., Toxicology and Biocompatibility Considerations in The evaluation of Polymeric Materials for Biomedical Applications, *Clin Lab Med*, 10, 549-570, **1990**.
24. Jinku Kim, Sean McBride, Amy Donovan, Aniq Darr, Tyrosine-derived polycarbonate scaffolds for bone regeneration in a rabbit radius critical-size defect model, *Biomedical Materials*, 10, 3, **2015**.
25. Ng S.Y., Vandamme T., Tayler M.S., Heller J., Synthesis and Erosion Studies of Self-catalysed poly(orthoester), *Macromolecules*, 30, 770-772, **1997**.
26. RochaBarrioni B., Carvalho S.M., Oréfice R.L., Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyurethane Films Based on HDI with Hydrolyzable Cross-linked Bonds and a Homogeneous Structure for Biomedical Applications, *Materials Science and Engineering C*, 52, 22-30, **2015**.
27. Bruin P., Venstra G.J., Nijenhuis A.J., Pennings A.J., Design and Synthesis of Biodegradable Poly(esterurethane)elastomer Networks Composed of Non-toxic-building Blocks, *Makromol Chem Rapid Commun*, 9, 589-594, **1988**.
28. Zang J.Y., Beckman E.J., Piesco N.P., Agrawal S., A New Peptide-based Urethane Polymer: Synthesis, Biodegradation, and Potential to Support Cell Growth In-vitro, *Biomaterials*, 21, 1247-1258, **2000**.
29. Hirt T.D., Neuenschwander P., Suter U.W., Synthesis of Degradable, Biocompatible, and Tough Block copolyesterurethanes, *Macromol Chem Phys*, 197, 4253-4268, **1996**.
30. Saad B., Hirt T.D., Welti M., Uhlschmid G.K., Neuenschwander P., Suter U.W., Development of Degradable Polyesterurethanes for Medical Applications: In Vitro and in Vivo evaluation, *J Biomed Mater Res*, 36, 65-74, **1997**.
31. Skarja G.A., Woodhouse K.A., Structure-property Relationships of Degradable Polyurethane Elastomers Containing an Amino Acid-based Chain Extender, *J Appl Polymer Sci*, 75, 1522-1534, **2000**.
32. Spaans C.J., Belgraver V.W., Rienstra O., De Groot J.H., Veth R.P.H., Pennings A.J., Solvent-free Fabrication of Micro-porous Polyurethane Amide and Polyurethane-urea Scaffolds for Repair and Replacement of the Knee-joint meniscus, *Biomaterials*, 21, 2453-2460, **2000**.
33. Kenneth S., Ogueri Jorge L., Escobar Ivirico., Lakshmi S., Nair Harry R., Allcock, Biodegradable Polyphosphazene-based Blends for Regenerative Engineering, *Regenerative Engineering and Translational Medicine*, 3, 15-31, **2017**.
34. Laurencin C.T., El-Amin S.F., Ibim, S.E., Willoughby D.A., Attawia M., Allcock H.R., Ambrosio A.A., A highly Porous 3-dimensional Polyphosphazene Polymer-matrix for Skeletal Tissue Regeneration, *J Biomed Mater Res*, 30, 133-138, **1996**.
35. Gunatillake P.A., Adhikari R., Biodegradable Synthetic Polymers for Tissue Engineering, *European Cells and Materials*, 5, 1-16, **2003**.

واژه‌های کلیدی:

درجه کارشناسی
کارشناسی ارشد
آموزش پلیمر

تاز با مدرک کارشناسی (Bachelor) و کارشناسی ارشد (Master) جایگزین شد. اما همچنان هماهنگی برای اجرای این تغییرات در تمام دانشگاه‌ها شکل نگرفته است. دانشگاه‌ها در حال حاضر برای کارشناسی ۶-۸ ترم و کارشناسی ارشد را ۴ تا ۲ ترم در نظر گرفته‌اند. برنامه آموزشی بنظر می‌آید که تبدیل به وضعیتی شده که دانشجویان در واقع به دنبال امتیاز است و نه کسب آموزش عالی.

سامانه آموزش آلمان

آموزش در آلمان به چند مرحله تقسیم می‌شود (شکل ۱). ابتدا کودکان بین ۲ تا ۶ ساله برنامه کودکستان و

آموزش پلیمر در آلمان

نویسنده: پاتریک تئاتو (پژوهشگاه فنی و شیمی ماکرومولکول- هامبورگ-آلمان)

ترجمه: هوری میوه‌چی

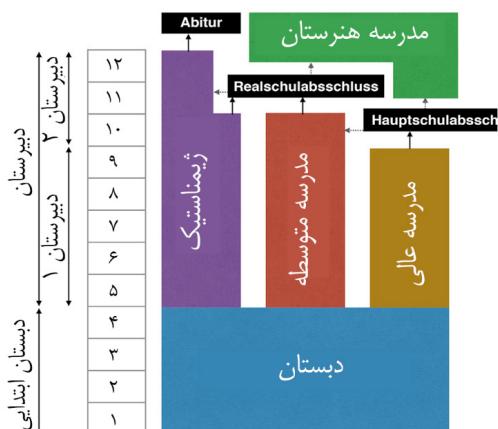
عضو هیئت مدیره انجمن پلیمر ایران

چکیده

این مقاله، مروری بر آموزش نوین علوم پلیمر به عنوان بخشی از آموزش شیمی و مهندسی شیمی، در آلمان است. با تغییر برنامه قبلی آموزشی بنام "دیپلم- Diplom" به سامانه آموزشی "کارشناسی" و "کارشناسی ارشد" و "دکترا" آموزش پلیمر در آلمان متحول شده است. هدف از این گزارش گذری اجمالی بر آموزش پلیمر در آلمان برای آشنایی دانشجویان آلمانی (ملی) و بین‌المللی است.

مقدمه

آموزش عالی در آلمان در دهه‌های اخیر چند مسیر مختلف را پیموده است. تغییرات آموزشی در اروپا از چند منظر مورد بررسی و از شرایط متفاوتی تاثیر پذیرفته است. ابتدا، برنامه ارزیابی دانشجویان بین‌المللی برای اولین بار در سال ۲۰۰۰ شروع شد و هر ۳ سال یکبار عملکرد علمی دانش آموزان ۱۵ ساله در ریاضیات، علوم تجربی و علوم انسانی مورد ارزیابی قرار گرفت؛ با هدف بهبود سیاست‌های آموزشی و نتایج حاصل از آن. در توافق نامه بلونیا (Bologna) بین کشورهای مختلف اروپایی تضمین کیفیت مدارک آموزش عالی مورد موافقت قرار گرفت و باعث تحول شدیدی در سامانه آموزش عالی آلمان شد. سامانه قدیمی "دیپلم" که برای علوم تجربی ۸ سال و یکسال برای ارائه



شکل ۱ نمای عمومی سامانه مدارس آلمان

درس‌های اصلی در طیف وسیع مهندسی ارائه می‌دهند. دانشجویان دانشگاه‌های کاربردی با گذراندن موفقیت آمیز مدارس عالی نیز می‌توانند وارد دانشگاه‌ها شوند. اکثر دانشگاه‌ها (نظری و کاربردی) ورود به گرایش شیمی پلیمر را از طریق رشته شیمی فراهم می‌کنند. از زمان تبدیل سامانه قدیم به جدید (کارشناسی و کارشناسی ارشد اقتباس از سایر کشورها) تمایز رشته‌های اصلی در گرایش شیمی کل دانشگاه‌ها از وضوح کامل برخوردار نیست، اما بر اساس آنچه تعریف می‌شود مواد درسی دانشگاه‌های کاربردی تاکید ویژه‌ای بر جنبه‌های عملی و روش‌های مختلف دارند.

بیش از ۸۰ مرکز دانشگاهی در آلمان در رشته شیمی دانشجویی می‌پذیرند. درخواست به طور مستقیم به خود دانشگاه‌ها ارسال می‌شود. از زمان توافق نامه بلونیا در سال ۱۹۹۹ مدرک دیپلم دیگر در آلمان ارائه نمی‌شود و بطور کامل برنامه جدید کارشناسی به مدت ۶ تا ۸ ترم و برنامه کارشناسی ارشد برای ۲ تا ۴ ترم ارائه می‌شود (شکل ۲). طول هر ترم در آلمان بستگی به فصل دارد، ترم زمستانی به مدت ۱۵ هفته از اول اکتبر تا ۳۱ مارس و ترم تابستانی به مدت ۱۴ هفته از اول ماه آوریل شروع و در ۳۰ ماه سپتامبر پایان می‌یابد.

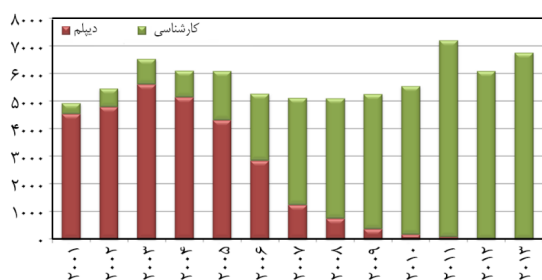
درجه کارشناسی در شیمی

دانشجویانی که رشته شیمی را به عنوان رشته اصلی دنبال می‌کنند باید به فرایندهای شیمیایی و ارتباط آنها با نظم‌های ساختاری آشنایی کامل پیدا کنند. در مواد

دبستان (مرکز مراقبت روزانه کودکان Kindergarten) را به عنوان پیش مدرسه می‌گذرانند. آموزش ابتدایی ۴ ساله در دبستان، که به طور عمده دولتی و تحت آموزش رایگان است سپری می‌شود و هیچ برنامه علمی در این مراحل اجرا نمی‌شود. پس از آن دانش آموزان مقطع متوسطه را با توجه به عملکردشان در مدارس عالی، عمومی و یا هنرستان ادامه می‌دهند. بیشتر مدارس در این مقطع دولتی اند گرچه تعدادی مدرسه متوسطه عمومی و هنرستان غیر دولتی وجود دارد. آموزش شیمی بخشی از برنامه نیمه دوم فاز آموزشی متوسطه است که علوم پلیمر در مرحله پایانی آن افزوده شده است. قابل ذکر است که صنعت شیمیایی آلمان بسته‌های آموزش شیمی به صورت کیت (kit) های سرگرمی اطلاعات لازم را برای استفاده و کمک به ارتقای علمی دانش آموزان تولید می‌کنند. شرکت PlasticsEurope از تولیدکنندگان پلاستیک است که این وسایل را رایگان در اختیار آموزگاران و کلاس‌های ابتدایی مدارس قرار می‌دهند. این بسته‌ها که توسط کشورهای دیگر نیز خریداری می‌شوند شامل آزمون روی پلیمرها مانند اسفنج‌ها یا فوق جاذب‌ها هستند. مدارس عالی و مدارس عمومی (RealSchule) امکان فرصت شغلی را با توجه به واحد درسی اصلی فراهم می‌کنند. مدرسه عالی تحت عنوان ژیمنازیوم (Gymnasium) معمولا مدرک مدرسه عالی را پس از پایان فاز دوم آموزش متوسطه اعطا می‌کند. بستگی به برنامه هر ایالت فاز دوم که بین ۲ تا ۳ سال است، دانش آموز مدرک مدرسه عالی را دریافت کند. "Abitur"، امتحان ورود به دانشگاه است که در پایان دوره مدرسه برگزار می‌شود. در فاز دوم آموزش متوسطه، درس شیمی پیشرفته رشته انتخابی است و الزامی نیست. دانش آموزانی که شیمی را انتخاب می‌کنند دید قوی نسبت به شیمی معدنی، آلی و شیمی تجزیه کسب می‌کنند. در کل دوره برنامه علوم پلیمر مقداری اجرا می‌شود، اما پوشش کامل سنتز پلیمرها در انتهای دروس شیمی آلی ارائه می‌شود.

تحصیلات دانشگاهی – آموزش مرحله سوم

تحصیلات مرحله سوم یا در دانشگاه‌های با تدریس نظری (مدارس عالی) و یا در دانشگاه‌های کاربردی انجام می‌شود. با مقایسه تحصیلات عالی سنتی، دانشگاه‌های امروزی از نوع فنی مهندسی یا دانشگاه‌های فناوری‌اند که

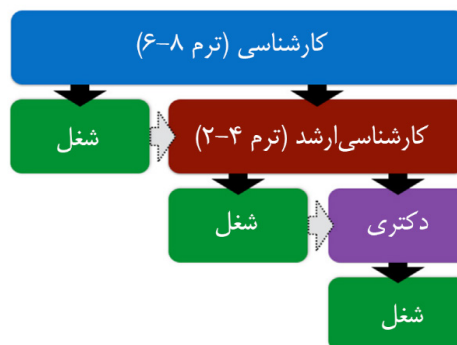


شکل ۳ دانشجویان سال اول در دیپلم یا کارشناسی شیمی در دانشگاه‌ها

پلیمر پیشرفته در قسمت آخر مواد درسی کارشناسی به عنوان درس اجباری متشکل از کلاس‌های نظری و آزمایشگاهی است. در این مقطع شیمی و فیزیک درشت مولکول‌ها تدریس می‌شود و در این رابطه درس مرتبط با شیمی آلی، فناوری شیمیایی، شیمی فیزیک و علوم مواد نیز ارائه می‌شود. مفاهیم شیمی کلوئیدی، رئولوژی و حالت جامد و فیزیک بین سطوح و ریاضیات جوانب نظری فیزیک یا بیوشیمی را می‌پوشاند. قابل ذکر است که بیشتر مطالعات در مقطع کارشناسی به زبان آلمانی است که دانش زبان آلمانی ضرورت دارد. تعداد کمی از دانشگاه‌ها کل مقطع کارشناسی را در رشته علوم پلیمر با رشته‌های نزدیک به آن ارائه می‌دهند. این دانشگاه‌ها شامل دانشگاه بایروث (Bayreuth) رشته علوم پلیمر و کلوئیدها را در مقطع کارشناسی ارائه می‌دهند. دانشگاه‌هایی نیز برنامه کارشناسی نیمه وقت را در رشته شیمی پلیمر ارائه می‌دهند.

درجه کارشناسی ارشد

همانند کارشناسی شیمی، بیشتر دانشگاه‌ها علوم پلیمر را تدریس می‌کنند. ۹۸ درصد دانشجویان که به درجه کارشناسی نائل می‌شوند در مقطع کارشناسی ارشد نیز نام نویسی می‌کنند. در دانشگاه‌های کاربردی فقط ۵۰ درصد آنان پس از کسب کارشناسی ادامه تحصیل می‌دهند. برای دانشگاه‌هایی که شامل برنامه کارشناسی ارشد ۴ ترمی هستند ۳ ترم آن مشتمل بر سخنرانی‌های پیشرفته و دوره آزمایشگاهی در شیمی است. در اینجا آموزش علوم پلیمر بخشی از مواد درسی ارشد به عنوان



شکل ۲ نمای عمومی رشته شیمی در دانشگاه‌ها

درسی آنان به حل مسائل این بخش‌ها می‌پردازند و آزمایش‌های علمی را بطور مستقل انجام می‌دهند. برای این منظور مفاهیم نظری در جلسات درسی، سمینارها و دوره‌های آزمایشگاهی ارائه می‌شوند و درس‌های عملی را دانشجویان خود بطور مستقل که شامل کار با مواد شیمیایی و استفاده از دستگاه‌های جدید است دنبال می‌کنند. این درس‌های عملی آزمایشگاهی ۳۰ تا ۴۰ درصد مواد درسی شیمی را شامل می‌شود و دانشجویان باید ۳۰ امتیاز در هر ترم کسب کنند.

در آلمان ۵۶ دانشگاه و ۲۳ دانشگاه کاربردی رشته شیمی را به عنوان رشته اصلی ارائه می‌دهند. انجمن شیمی آلمان ثبت نام دانشجویان را در دانشگاه‌های آلمانی (شکل ۳) پیگیری می‌کنند و نشان می‌دهد که از سال ۲۰۰۳ ثبت نام برای مدرک قدیم در رشته شیمی به تدریج رو به کاهش بوده است و برای دوره‌های کارشناسی و کارشناسی ارشد افزایش نشان می‌دهد. در کل تعداد ثبت نام دانشجویان در دانشگاه‌های آلمان برای رشته شیمی به ۵۰۰۰ تا ۶۰۰۰ می‌رسد. در دانشگاه‌های کاربردی تعداد دانشجویان ثبت نام شده در رشته شیمی به ۲۰۰۰ نفر می‌رسد. جالب است که در سال‌های اخیر تعداد دانشجویان شیمی افزایش یافته است. شیمی پلیمر بخشی از رشته شیمی در مقطع کارشناسی است. بیشتر دانشگاه‌ها رشته شیمی پایه پلیمر را در این مقطع گنجانده‌اند. سخنرانی‌های درسی تصویری کلی از روش‌های سنتز پلیمر و شناسایی و کاربردهای ترکیبات درشت مولکول‌ها را ارائه می‌دهند. جزئیات درس‌ها در دانشگاه‌های مختلف متفاوت است. شیمی

دریافت پذیرش مستقیماً به استاد ارسال می‌شود. این روش کاری در هر دانشگاهی در آلمان قابل اجرا است. روش دوم این‌که طی برنامه مدونی با ساختار معین نظارت بر فعالیت‌های دانشجویان توسط گروهی از استادان انجام می‌شود. برنامه‌های مدون ساختاری برای PhD تحت نظارت کالج‌های پژوهشی ماکس پلانک و دیگر کالج‌های تحصیلات تکمیلی اجرا می‌شود.

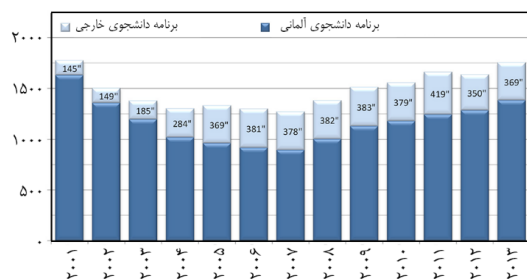
همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، در فاصله سال‌های ۲۰۰۴ تا ۲۰۰۷ تعداد درجات دکتری اعطا شده در شیمی افت داشته و حدود ۱۷۰۰ تا در سال بوده است. تعداد مدرک دکتری اعطا شده به دانشجویان خارجی از سال ۲۰۰۵ بطور ثابت زیر ۴۰۰ نفر است. از این تعداد درجات اعطا شده ۷۴ درصد پس از تکمیل دوره مشغول به کار شده‌اند و ۱۴ درصد برای فوق دکترا ادامه داده‌اند.

مطالعات فوق دکتری

فوق دکتری پس از دریافت درجه دکتری صورت می‌گیرد. مشابه برنامه دکتری، مطالعات فوق دکتری در دانشگاه‌ها، مراکز پژوهشی ماکس پلانک، هلم هولتز، لایب نیتز یا انجمن و یا موسسات پژوهشی و در صنعت می‌تواند انجام شود. دوره آن معمولاً بین ۱ تا ۳ سال به طول می‌انجامد که افراد واجد شرایط به طور خاص روی پروژه پژوهشی مشغول می‌شوند. افراد برای ادامه پروژه در فوق دکتری هزینه لازم را با تدریس یا توسط نهاد دیگری که پشتیبان طرح پژوهشی است، تامین و پرداخت می‌کنند.

آموزش در علوم پلیمر

برنامه درسی شیمی دانشگاه‌های آلمان با یکدیگر



شکل ۴ مدارک دکترا در شیمی آلمان

رنگ روشن فارغ التحصیل خارجی و رنگ تیره فارغ التحصیل آلمان

درس اجباری مشتمل بر دروس پیشرفته و آزمایشگاهی پیشرفته است. دانشجویانی که رشته علوم پلیمر را به عنوان رشته اصلی انتخاب می‌کنند وارد گروه پژوهشی می‌شوند که متمرکز بر علوم پلیمر برای کارشناسی ارشد در ترم ۴ است. برای پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشجویان پژوهش مستقلی را معمولاً تحت نظارت دانشجوی PhD انجام می‌دهند و در پایان، دانشجو از پایان‌نامه خود دفاع می‌کند. دانشگاه‌هایی که برنامه ارشد تخصصی در علوم پلیمر را ارائه می‌دهند به طور مثال دانشگاه بایروث و دانشگاه فنی دورتموند (Dortmund) است. برنامه مشترک دانشگاه آزاد برلین، دانشگاه هومبولت (Humbolt) برلین، دانشگاه فنی برلین و دانشگاه پوتسدام (Potsdam) در علوم پلیمر نیز فعال هستند.

بطور مشابه دانشگاه مارتین لوتر (Martin Luther) در هاله ویتنبرگ (Halle Wittenberg) در ارائه رشته علوم مواد پلیمری در مقطع ارشد فعالیت دارند. مدارس عالی آلن (Aalen) رشته فناوری پلیمر و آخن برنامه فناوری پلاستیک‌ها و نساجی را می‌پوشانند. دانشگاه فرایبورگ (Freiburg) درجه ارشد را روی مواد تجدید پذیر علوم پلیمر ارائه می‌دهد.

درجه دکترا

پس از دریافت کارشناسی ارشد برخی از دانشجویان در آلمان به دنبال کسب درجه دکتری می‌روند. پیش‌نیاز ورود به برنامه دکتری دارا بودن کارشناسی ارشد شیمی، یا رشته‌های مشابه است. بطور رسمی دانشجویان رشته شیمی موفق به دریافت دکتری در علوم تجربی می‌شوند. دانشگاه‌های فنی در رشته‌های مهندسی نیز مدرک دکتری ارائه می‌دهند. دوره‌های دکتری نیز به زبان انگلیسی و هم‌آلمانی اجرا می‌شود که معمولاً ۳/۵ سال است. دوره‌های دکترا در مراکز پژوهشی ماکس پلانک، هلم هولتز، لایب نیتز انجام می‌شود. هزینه مالی دوره‌های دکتری با تدریس، یا بورس‌های دانشجویی یا توسط سازمان‌هایی دیگر (اعتبارات و قراردادهای پژوهشی) پوشش می‌شود. دراصل مطالعات در مقطع دکتری یا بصورت مطالعه خاص یا طبق برنامه تدوین شده برای PhD اجرا می‌شود. مطالعه خاص برای کسب مدرک PhD می‌تواند بر اساس ارتباط بین استاد و دانشجو بدون هیچ برنامه درسی دنبال شود. در این روش تقاضا برای

اطلاعات در مورد آموزش شیمیایی و شیمی درشت مولکول از پژوهشی و آموزش در حوزه علوم پلیمر حمایت می‌کند. بطور مثال انجمن اطلاعات عمومی در اختیار دانشجویان ورودی رشته شیمی قرار می‌دهد. این انجمن کنفرانس‌های دوسال یکبار در رشته شیمی درشت مولکول که بسیار مورد توجه دانشجویان دکتری و دانشکده‌هاست برگزار می‌کند. این انجمن تاکید خاص بر پژوهشگران جوان دارد که در کنار کلاس‌های آموزشی تخصصی جایزه ریموند استادلر (Reimund Stadler) را اهدا می‌کند.

این انجمن آمار استخدام فارغ التحصیلان را پیگیری می‌کند و نشان داده است که استخدام فارغ التحصیلان علوم پلیمر از رشته شیمی پیشی گرفته است.

نتیجه گیری

آموزش پلیمر در آلمان فعال و متنوع است. تفاوت‌های بازاری در مواد درسی دانشگاه‌های مختلف وجود دارد. بنابراین دانشجویان با توجه به رشته تخصصی مورد علاقه باید دانشگاه مورد نظرشان را انتخاب کنند، گرچه می‌توانند دانشگاه را تغییر دهند با اینکه در آلمان مرسوم نیست. برای دانشجویانی که تمایل به تغییر دانشگاه دارند پیشنهاد می‌شود. که پس از گذراندن دوره کارشناسی ارشد این اقدام را انجام دهند. آلمان آموزش پلیمر را در همه مقاطع که در سطح جهانی مطرح هستند ارائه می‌دهد. نکته دیگر اینکه موسسه تبادل فرهنگی آلمان هزینه‌های قابل توجهی را برای دانشجویان بین‌المللی در تمام مقاطع برای یک دوره کامل و یا یک ترم مشخص تخصیص داده است.

تفاوت دارند. بطور مثال دروس اجباری- اختیاری و یا تمرین‌ها و کارهای آزمایشگاهی متفاوت هستند. بیشتر دانشگاه‌ها حداقل ۲ ساعت سخنرانی در کلاس مقدماتی و یک ساعت تمرین دارند. سپس دانشجویان مبادرت به گذراندن درس‌های اجباری می‌کنند که با دانش روز در شیمی فیزیک پلیمر یا مهارت آزمایشگاهی همراه است. منابع درسی نیز می‌توانند متفاوت باشند. کتاب مقدماتی روی شیمی پلیمر به زبان آلمانی توسط پروفسور Tieke بسیار شناخته شده است گرچه تنها منبع نیست. همچنین کتاب‌های انگلیسی نیز در کلاس‌های آلمانی مورد استفاده قرار می‌گیرند که شامل کتاب مشهور "اصول پلیمریزاسیون" توسط Odian است. مقدمه‌ای بر پلیمرها توسط Young and Lovell یا کتاب کلاسیک فلوری Flory تحت عنوان "اصول شیمی پلیمر" نیز استفاده می‌شوند که راهنمای مفیدی برای درس‌های آزمایشگاهی هستند.

با ثبت نام در برنامه کارشناسی ارشد دانشجویان می‌توانند برای دوره‌های پیشرفته علوم پلیمر در بسیاری دانشگاه‌ها، اما نه همه‌ی آنها وارد شوند و معمولاً ترم اول برنامه کارشناسی ارشد شامل دوره‌های اختیاری در شیمی معدنی، آلی و شیمی فیزیک است. در دو ترم بعد آن امکان انتخاب دروس اجباری برای دانشجویان فراهم می‌شود که پیرو آن درس‌های پیشرفته در علوم پلیمر بصورت سخنرانی و آزمایشگاهی است. در ترم آخر دانشجویان نیز کارشناسی ارشد را شروع می‌کنند که با مشارکت گروه پژوهشی روی موضوعی خاص صورت می‌پذیرد.

انجمن شیمی آلمان

انجمن شیمی آلمان (GDCH) منابع ارزشمندی از

