

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

رشته شیمی آلی

رساله دکتری

تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری یددار به منظور بررسی میزان کدورت آنها نسبت به

پرتو ایکس

سعید شیرعلی زاده

اساتید راهنما:

دکتر حسین نصر اصفهانی

دکتر علی کیوانلو

استاد مشاور:

دکتر محمد باخرد

دی ماه ۱۳۹۶

شماره: ۱۶۹۹ د.س
تاریخ: ۹۶، ۱۱، ۲
ویرایش:

باسمه تعالی



فرم شماره ۱۲: صورت جلسه نهایی دفاع از رساله دکتری (Ph.D)
(ویژه دانشجویان ورودی های ۹۴ و ما قبل)

بدینوسیله گواهی می شود آقای سعید شیرعلی زاده دانشجوی دکتری رشته شیمی آلی به شماره دانشجویی ۹۱۲۴۶۳۵ ورودی مهرماه سال ۱۳۹۱ در تاریخ ۱۳۹۶/۱۰/۲۶ از رساله نظری / عملی خود با عنوان تهیه نانوکامپوزیت های پلیمری یددار به منظور بررسی میزان کدورت آنها نسبت به پرتو ایکس میزان کدورت آنها نسبت به پرتو ایکس دفاع و با اخذ نمره ۱۹-۲۰ به درجه: عالی نائل گردید.

<input type="checkbox"/> الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰	<input checked="" type="checkbox"/> ب) درجه بسیار خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۷
<input type="checkbox"/> ج) درجه خوب: نمره ۱۶/۹۹ - ۱۵	<input type="checkbox"/> د) غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد
<input type="checkbox"/> ه) رساله نیاز به اصلاحات دارد	

ردیف	هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبۀ علمی	امضاء
	دکتر حسین نصرافهانی	استاد راهنمای اول	دانشیار	
	دکتر علی کیوانلو	استاد راهنمای دوم	دانشیار	
	دکتر محمد باخرد	مشاور	استاد	
	دکتر حسین بهنیاافر	استاد مدعو خارجی	استاد	
	دکتر حمزه کیانی	استاد مدعو خارجی	دانشیار	
	دکتر حسین میقانی	استاد مدعو خارجی	دانشیار	
	دکتر مهدی میرزائی	نماینده تحصیلات تکمیلی دانشکده	استادیار	

مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه:

ضمن تأیید مراتب فوق مقرر فرمائید اقدامات لازم در خصوص انجام مراحل دانش آموختگی آقای سعید شیرعلی زاده بعمل آید.



تقدیم به

پدر و مادر مهربانم

و

برادران عزیزم

تقدیر و تشکر

شکرشایان نثار ایزدمنان که توفیق رارفتق راهم ساخت تا مطیع دکتری را به پایان برسانم. اکنون که به فضل الهی این پژوهش به ثمر رسیده است، بر خود واجب می دانم از همه کسانی که به نحوی در انجام این مهم مریاری نموده اند، پاسکزاری و قدردانی نمایم.

پاسکزار کسانی، هستم که سر آغاز تولد من، مستند، مقدس ترین واژه دلفت نامه دلم، آنان که مهر آسمانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است...

استوارترین تکیه گاهم، دستان پر مهر پدرم و سبزترین نگاه زندگیم، چشمان سبز مادام...

که هر چه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هر چه بگویم قطره ای از دریای بی کران مهربانان را پاس توانم بگویم. امروز هستی ام به امید شامت و فردا کلید باغ بهشتم رضای شما... ره آوردی کران سنگ تر از این ارزان نداشتم تا به خاک پایتان نثار کنم، باشد که حاصل تلاشم نسیم کوزه غبار محنتگیمان را بزوداید. بوسه بردستان پر مهربان...

پاس از مهربان زندگیم، برادران عزیزم... که با هم آغاز کردیم، در کنار هم آموختیم و به امید هم به آینده چشم می دوزیم. قلمم لبریز از عشق به شامت و خوشبختی تان تنهای آرزویم...

نمی توانم معنایی بالاتر از تقدیر و تشکر بر زبانم جاری سازم و پاس خود را در وصف استاد خویش آشکار نمایم، که هر چه گویم و سرایم، کم گفته ام. از استاد فرهیخته و فرزانه جناب آقای دکتر حسین نصر صفاغابی که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشید و بار اهنایی های بی دینخ خود کحل بسیاری از سختی ها را برایم آسان تر نمودند و با سعه صدر این مسیر پر از فراز و نشیب را برایم هموار ساختند، تشکر می کنم.

پنجمین از اساتید راهنمای دوم و مشاور خود، جناب آقای دکتر علی کیوانلو و جناب آقای دکتر محمد باخرد به خاطر بکارگیری صمیمانه شان قدردانی می نمایم.

از زحمات و مساعدت های بکار ارجمندم سرکار خانم دکتر طیبه بشاری که در به ثمر رسیدن این پژوهش مریاری نمودند تشکر می نمایم.

تعهد نامه

اینجانب سعید شیرعلی زاده دانشجوی دوره دکتری رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه نانوکامپوزیت های پلیمری بیدار به منظور بررسی میزان کدورت آنها نسبت به پرتو ایکس تحت راهنمایی آقای دکتر حسین نصر اصفهانی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

یکی از ویژگی‌های مهم و ضروری یک زیست‌ماده، داشتن «کدورت در مقابل پرتو ایکس» می‌باشد؛ چرا که شناسایی و تعیین موقعیت دقیق تجهیزات پزشکی از جمله ایمپلنت‌ها و پروتزها در بدن موجودات زنده با استفاده از روش غیر تخریبی و ارزان قیمت تصویربرداری به وسیله‌ی پرتو ایکس انجام می‌شود. مواد رادیوپاک در بسیاری از زمینه‌های درمانی از جمله انسداد رگ‌های خونی، ساخت ایمپلنت‌ها، پروتزها و ردیابی موقعیت یک دارو در فرایند دارورسانی کاربرد دارند. این مواد به علت دارا بودن چگالی الکترونی بالا و توانایی جذب پرتو ایکس، ارزیابی وضعیت بافت‌ها و اندام‌های مورد نظر را بعد از اعمال درمانی به وسیله‌ی روش‌های غیر تخریبی تسهیل می‌نمایند.

کوپلیمرهای رادیوپاک پلی‌[متیل متاکریلات]-کو-(N -۴-یدوفنیل)آکریل آمید] و پلی‌[متیل متاکریلات]-کو-(N -۵،۴،۳-تری‌یدوفنیل)آکریل آمید]، از واکنش کوپلیمر پلی‌[متیل متاکریلات]-کو-(آکریلیک اسید) با ترکیبات ۴-یدوفنیل ایزوسیانات و ۵،۴،۳-تری‌یدوفنیل ایزوسیانات (عوامل ایجاد کدورت) تهیه شدند. اتم‌های ید موجود در ساختار این کوپلیمرها، عامل ایجاد کدورت در برابر پرتو ایکس می‌باشند. همچنین پلی‌یورتان-اوره یددار، طی فرایند دو مرحله‌ای، با استفاده از ترکیب ۴،۴'-دی‌فنیل‌متان دی‌ایزوسیانات (MDI)، پلی‌اتیلن گلیکول (۱۰۰۰ PEG $M_n=1000$) و ترکیب ۴-(۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌ان (IUr) تهیه شده و خواص آن مورد بررسی قرار گرفت. ساختار پلیمرهای به دست آمده با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR)، رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR)، پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) بررسی شد. میزان کدورت پلیمرهای یددار در مقابل پرتو ایکس، با استفاده از دستگاه‌های رادیوگرافی بررسی، و با تیغه‌های آلومینیم دارای ضخامت‌های مختلف (به عنوان شاهد) مقایسه شد. با توجه به کاربردهای بالینی پلیمرهای رادیوپاک، میزان سمیت و تاثیر این پلیمرها بر سلول‌های زنده، با استفاده از آزمایش MTT بر روی سلول‌های شبه فیبروبلاستی جنینی موش سوئیسی (رده سلولی NIH3T3) در شرایط آزمایشگاهی، و بر اساس استاندارد ISO10993-5 مورد بررسی قرار گرفت. به منظور اصلاح خواص حرارتی و مکانیکی پلیمرهای سنتز شده، نانو کامپوزیت‌های رادیوپاک با استفاده از نانوذرات کلونیزیت 20A و گرافن اکسید ساخته شدند. خواص نانو کامپوزیت‌ها با استفاده از آنالیز وزن‌سنجی گرمایی (TGA)، آنالیز مکانیکی-دینامیک-حرارتی (DMTA)، تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و آنالیز پراش پرتو ایکس بررسی شد.

کلیدواژه: پلیمرهای رادیوپاک، کدورت، پلی‌[متیل متاکریلات]، پلی‌اورتان-اوره، نانو کامپوزیت، کلونیزیت 20A، گرافن اکسید.

مقالات مستخرج از پایان نامه

1. S. Shiralizadeh, H. Nasr-isfahani*, A. Keivanloo, M. Bakherad, Mono- and triiodophenyl isocyanate as radiopacifying agents for methacrylate-based copolymers; biocompatibility and non-toxicity, *RSC. Adv.* 6 (2016) 110400-110408.
2. S. Shiralizadeh, H. Nasr-isfahani*, A. Keivanloo, M. Bakherad, Radiopaque nanocomposites based on biocompatible iodinated N-phenyl amide-modified methyl methacrylate/acrylic acid copolymer, *J Polym Res* 24 (2017) 186-197.
3. S. Shiralizadeh, H. Nasr-isfahani*, A. Keivanloo, M. Bakherad, Preparation of radiopaque nanocomposites by using iodinated polymers, *24th Iranian Seminar of Organic Chemistry*, University of Azarbaijan Shahid Madani, Tabriz, Iran 2016, 24-26Aug.
4. S. Shiralizadeh, H. Nasr-isfahani*, A. Keivanloo, M. Bakherad, Synthesis of iodinated copolymers for medical purposes, *24th Iranian Seminar of Organic Chemistry*, University of Azarbaijan Shahid Madani, Tabriz, Iran 2016, 24-26Aug.

فهرست مطالب

۱	مقدمه	۲
۱-۱	تاریخچه کشف پرتو ایکس	۲
۲-۱	عوامل ایجاد کدورت (رادیوپاک)	۵
۱-۲-۱	عوامل رادیوپاک یددار	۷
۲-۲-۱	ریزمولکول‌های رادیوپاک یددار	۷
۳-۲-۱	پلیمرهای رادیوپاک یددار	۹
۴-۲-۱	مروری بر پژوهش‌های انجام‌شده	۱۲
۳-۱	نانو فناوری	۳۳
۱-۳-۱	نانوکامپوزیت‌های پلیمری	۳۳
۴-۱	انواع مواد تقویت‌کننده مورد استفاده در تهیه نانوکامپوزیت‌ها	۳۵
۵-۱	مونتموریلونیت (خاک رس)	۳۸
۱-۵-۱	اصلاح سطح مونتموریلونیت با استفاده از ترکیبات آلی	۳۹
۲-۵-۱	نمونه‌هایی از نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از مونتموریلونیت	۴۱
۶-۱	گرافن و مشتقات آن	۴۵
۱-۶-۱	گرافن اکسید	۴۸
۲-۶-۱	نمونه‌هایی از نانوکامپوزیت‌های ساخته شده با استفاده از گرافن اکسید	۴۹
۷-۱	روش‌های مرسوم برای ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری	۵۳

- ۸-۱ مورفولوژی و ساختارهای مختلف نانوکامپوزیت‌ها..... ۵۷
- ۹-۱ اهداف پروژه..... ۶۰
- ۲ بحث و نتیجه‌گیری ۶۲
- ۱-۲ پژوهش اول: تهیه کopolymerهای رادیوپاک بر پایه‌ی متیل متاکریلات با استفاده از ترکیبات مونو و تری‌یدوفنیل ایزوسیانات به عنوان عامل ایجاد کدورت..... ۶۲
- ۱-۱-۲ سنتز پلی‌[متیل متاکریلات]-کو-(آکریلیک اسید)، تهیه‌ی کopolymer (۴۶) ۶۳
- ۲-۱-۲ سنتز ۴-یدوبنزوئیل آزید (۴۸) ۶۳
- ۳-۱-۲ سنتز ۴-یدوفنیل ایزوسیانات (۵۱) ۶۴
- ۴-۱-۲ سنتز پلی‌[متیل متاکریلات]-کو-(*N*-۴-یدوفنیل)آکریل‌آمید)، تهیه کopolymer (۵۲) ۶۵
- ۵-۱-۲ سنتز ۴-آمینو-۳،۵-دی‌یدوبنزوئیک اسید (۵۴) ۶۶
- ۶-۱-۲ سنتز ۳،۴،۵-تری‌یدوبنزوئیک اسید (۵۶) ۶۸
- ۷-۱-۲ سنتز ۳،۴،۵-تری‌یدوبنزوئیل آزید (۵۷) ۶۹
- ۸-۱-۲ سنتز ۳،۴،۵-تری‌یدوفنیل ایزوسیانات (۵۹) ۷۰
- ۹-۱-۲ سنتز پلی‌[متیل متاکریلات]-کو-(*N*-۳،۴،۵-تری‌یدوفنیل)آکریل‌آمید)، تهیه‌ی کopolymer (۶۰) ۷۱
- ۱۰-۱-۲ طیف زیرقرمز کopolymerهای (۴۶)، (۵۲) و (۶۰) ۷۲

- ۷۳..... ۱۱-۱-۲ طیف NMR کوپلیمر (۴۶)
- ۷۵..... ۱۲-۱-۲ طیف NMR کوپلیمر (۵۲)
- ۷۷..... ۱۳-۱-۲ طیف NMR کوپلیمر (۶۰)
- ۷۹..... ۱۴-۱-۲ تعیین نسبت ترکیب کوپلیمر (۴۶) با استفاده از تیتراسیون اسید-باز
- ۱۵-۱-۲ تعیین نسبت ترکیب کوپلیمرهای (۵۲) و (۶۰) با استفاده از تیتراسیون پتانسیومتری- اندازه‌گیری مقدار ید..... ۸۰
- ۱۶-۱-۲ تعیین وزن مولکولی کوپلیمرهای (۴۶)، (۵۲) و (۶۰)..... ۸۲
- ۱۷-۱-۲ تجزیه عنصری کوپلیمرهای (۴۶)، (۵۲) و (۶۰)..... ۸۴
- ۱۸-۱-۲ طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس کوپلیمرهای (۴۶)، (۵۲) و (۶۰)..... ۸۴
- ۱۹-۱-۲ آنالیز وزن‌سنجی گرمایی کوپلیمرهای (۴۶)، (۵۲) و (۶۰)..... ۸۶
- ۲۰-۱-۲ آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی کوپلیمرهای (۴۶)، (۵۲) و (۶۰)..... ۸۷
- ۲۱-۱-۲ رادیوگرافی کوپلیمرهای (۴۶)، (۵۲) و (۶۰)..... ۸۹
- ۲۲-۱-۲ بررسی اثر سمیت سلولی و زیست-سازگاری کوپلیمرهای (۵۲) و (۶۰)..... ۹۰
- ۲۳-۱-۲ جمع‌بندی..... ۹۵
- ۲-۲ پژوهش دوم: تهیه نانوکامپوزیت‌های رادیوپاک با استفاده از کوپلیمرهای زیست-سازگار متیل متاکریلات-آکریلیک اسید یددار و کلونیژیت 20A..... ۹۶
- ۱-۲-۲ فرآیند سنتز..... ۹۷

- ۱۰۱..... طیف زیرقرمز کوپلیمر (۶۱)
- ۱۰۲..... طیف $^1\text{H-NMR}$ کوپلیمر (۶۱)
- ۱۰۳... 3I-C20A-X و 1I-C20A-X، PIC-C20A-X آنالیز XRD نانوکامپوزیت‌های
- ۱۰۶.... 3I-C20A-X و 1I-C20A-X، PIC-C20A-X آنالیز SEM نانوکامپوزیت‌های
- ۱۱۰..... 3I-C20A-X و 1I-C20A-X، PIC-C20A-X آنالیز حرارتی نمونه‌های
- ۱۱۴..... 3I-C20A-5 و 1I-C20A-5، PIC-C20A-5 رادیوگرافی نمونه‌های
- ۱۱۶..... جمع‌بندی ۸-۲-۲
- ۳-۲ پژوهش سوم: تهیه نانوکامپوزیت‌های رادیوپاک با استفاده از کوپلیمرهای زیست-سازگار
- ۱۱۸..... متیل متاکریلات-آکریلیک اسید یددار و گرافن اکسید
- ۱۱۹..... ۴-۲ فرآیند سنتز
- ۱۱۹..... 3I-GO-X و 1I-GO-X، PIC-GO-X آنالیز XRD نانوکامپوزیت‌های
- ۱۲۲..... 3I-GO-X و 1I-GO-X، PIC-GO-X آنالیز SEM نانوکامپوزیت‌های
- ۱۲۶..... 3I-GO-X و 1I-GO-X، PIC-GO-X آنالیز حرارتی نمونه‌های
- ۱۳۰..... 3I-GO-5 و 1I-GO-5، PIC-GO-5 رادیوگرافی نمونه‌های
- ۱۳۲..... جمع‌بندی ۵-۴-۲
- ۵-۲ پژوهش چهارم: تهیه نانوکامپوزیت‌های رادیوپاک پلی‌اورتان-اوره/گرافن اکسید با استفاده از
- ۱۳۳..... ترکیب ۴-(۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌ان
- ۱۳۴..... ۱-۵-۲ فرآیند سنتز

- ۱۳۵ ۲-۵-۲ سنتز ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-یدوفنیل)سمی کاربازید (۶۲)
- ۱۳۸ ۳-۵-۲ سنتز ۴-(۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی آن (IUr) (۶۴)
- ۱۴۱ ۴-۵-۲ سنتز ۱-اتوکسی کربونیل-۴-فنیل سمی کاربازید (۶۵)
- ۱۴۲ ۵-۵-۲ سنتز ۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی آن (PhUr) (۶۶)
- ۱۴۳-۵-۶ سنتز پلی اورتان-اوره رادیوپاک با استفاده از ۴-(۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی آن (PUU-IUr) (۶۷)
- ۱۴۴ ۷-۵-۲ سنتز پلی اورتان-اوره با استفاده از ۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی آن (PUU-PhUr) (۶۹)
- ۱۴۵ ۸-۵-۲ نانوکامپوزیت های پلی اورتان-اوره یددار/گرافن اکسید (PUU-IUr/GO)
- ۱۴۶ ۹-۵-۲ آنالیز XRD نانوکامپوزیت های PUU-IUr/GO
- ۱۴۷ ۱۰-۵-۲ آنالیز حرارتی پلیمر (۶۷)، (۶۹) و نانوکامپوزیت های PUU-IUr/GO
- ۱۴۸ ۱۱-۵-۲ آنالیز دینامیکی-مکانیکی-حرارتی نانوکامپوزیت های PUU-IUr/GO
- ۱۴۹ ۱۲-۵-۲ آنالیز FE-SEM نانوکامپوزیت های PUU-IUr/GO
- ۱۵۰ ۱۳-۵-۲ رادیوگرافی پلی اورتان-اوره های (۶۷)، (۶۹) و نمونه PUU-IUr-0.1
- ۱۵۱ ۱۴-۵-۲ بررسی سمیت سلولی و زیست-سازگاری نمونه PUU-IUr و PUU-IUr-0.1
- ۱۵۲ ۱۵-۵-۲ جمع بندی
- ۱۵۳ ۶-۲ نتیجه گیری

۱۶۵.....	۷-آینده‌نگری
۱۷۲.....	۳ بخش تجربی
۱۷۲.....	۱-۳ مشخصات مواد شیمیایی
۱۷۵.....	۲-۳ دستگاه‌وری
۱۷۵.....	۱-۲-۳ طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FT-IR)
۱۷۶.....	۲-۲-۳ طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR)
۱۷۷.....	۳-۲-۳ آنالیز وزن‌سنجی گرمایی (TGA)
۱۷۷.....	۴-۲-۳ آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)
۱۷۸.....	۵-۲-۳ پراش پرتو ایکس (XRD)
۱۷۹.....	۶-۲-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)
۱۸۰.....	۷-۲-۳ تجزیه عنصری
۱۸۱.....	۸-۲-۳ کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC)
۱۸۲.....	۹-۲-۳ آنالیز دینامیکی-مکانیکی-حرارتی (DMTA)
۱۸۳.....	۱۰-۲-۳ تصویربرداری به وسیله پرتو ایکس
۱۸۴.....	۱۱-۲-۳ آزمایش سمیت سلولی (MTT assay)
۱۸۵.....	۳-۳ سنتز پلی‌[متیل متاکریلات]-کو-(آکریلیک اسید)، تهیه‌ی کوپلیمر (۴۶)
۱۸۶.....	۴-۳ بهبود کوپلیمر (۴۶) با استفاده از ۴-یدوفنیل ایزوسیانات

- ۱-۴-۳ سنتز ۴-یدوبنزوئیل آزید (۴۸) ۱۸۶
- ۲-۴-۳ سنتز ۴-یدوفنیل ایزوسیانات (۵۱) ۱۸۷
- ۳-۴-۳ سنتز پلی [(متیل متاکریلات)-کو-(*N*-۴-یدوفنیل)آکریل آمید]، تهیه‌ی کوپلیمر
 (۵۲) ۱۸۷
- ۵-۳ بهبود کوپلیمر (۴۶) با استفاده از ۳،۴،۵-تری‌یدوفنیل ایزوسیانات ۱۸۷
- ۱-۵-۳ سنتز ۴-آمینو-۳،۴،۵-دی‌یدوبنزوئیک اسید (۵۴) ۱۸۷
- ۲-۵-۳ سنتز ۳،۴،۵-تری‌یدوبنزوئیک اسید (۵۶) ۱۸۸
- ۳-۵-۳ سنتز ۳،۴،۵-تری‌یدوبنزوئیل آزید (۵۷) ۱۸۹
- ۴-۵-۳ سنتز ۳،۴،۵-تری‌یدوفنیل ایزوسیانات (۵۹) ۱۸۹
- ۵-۵-۳ سنتز پلی [(متیل متاکریلات)-کو-(*N*-۳،۴،۵-تری‌یدوفنیل)آکریل آمید]، تهیه‌ی
 کوپلیمر (۶۰) ۱۹۰
- ۶-۳ بهبود کوپلیمر (۴۶) با استفاده از فنیل ایزوسیانات، تهیه‌ی کوپلیمر (۶۱) ۱۹۰
- ۷-۳ تهیه نانوکامپوزیت کوپلیمرهای (۵۲)، (۶۰) و (۶۱) با استفاده از نانوذرات کلونیژیت
 20A ۱۹۱
- ۸-۳ تهیه نانوکامپوزیت کوپلیمرهای (۵۲)، (۶۰) و (۶۱) با استفاده از نانوذرات گرافن اکسید
 ۱۹۲
- ۹-۳ سنتز پلی‌اورتان-اوره با استفاده از ۴-(۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌آن .. ۱۹۳

- ۱-۹-۳ سنتز ۱-اتوکسی کربونیل-۴-۴-یدوفنیل)سمی کاربازید (۶۲) ۱۹۳
- ۲-۹-۳ سنتز پیش‌پلیمر (۶۸) با استفاده از ۴،۴-دی‌فنیل‌متان دی‌ایزوسیانات و پلی‌اتیلن گلیکول) ۱۹۴
- ۳-۹-۳ سنتز پلی‌اورتان-اوره رادیوپاک با استفاده از ۴-۴-یدوفنیل)-(۴،۲،۱-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌آن، تهیه‌ی پلیمر (۶۷) ۱۹۴
- ۱۰-۳ سنتز پلی‌اورتان-اوره با استفاده از ۴-فنیل-۴،۲،۱-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌آن ۱۹۵
- ۱-۱۰-۳ سنتز ۱-اتوکسی کربونیل-۴-فنیل سمی کاربازید (۶۵) ۱۹۵
- ۲-۱۰-۳ سنتز ۴-فنیل-۴،۲،۱-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌آن (PhUr) (۶۶) ۱۹۵
- ۳-۱۰-۳ سنتز پلی‌اورتان-اوره با استفاده از ترکیب ۴-فنیل-۴،۲،۱-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌آن، تهیه‌ی پلیمر (۶۹) ۱۹۶
- ۱۱-۳ تهیه نانوکامپوزیت پلیمر (۶۷) با استفاده از گرافن اکسید ۱۹۶

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱ تصویر جلد مجله آموزشی «جنرال الکترونیک» مربوط به اولین آزمایش میکروسکوپ پرتو ایکس. ۵
- شکل ۲-۱ ساختار برخی از ریزمولکول‌های رادیوپاک تجاری. ۹
- شکل ۳-۱ مونومر ۲-(۴-یدوبنزوئیلوکسی)-اتیل متاکریلات (4-IEMA). ۱۶
- شکل ۴-۱ مونومرهای *N*-وینیل-۲-پیرولیدینون (NVP)، ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA). ۱۶
- شکل ۵-۱ ۲،۲'-بیس [۴-(۲-هیدروکسی-۳-متاکریلوئیلوکسی پروپیل)-فنیل] پروپان (Bis-GMA). ۳۰
- شکل ۶-۱ طرح هندسی نانوذرات مختلف و رابطه نسبی مساحت سطح به حجم آنها. ۳۷
- شکل ۷-۱ ساختار سدیم مونتموریلونیت. ۳۹
- شکل ۸-۱ مدل‌های مختلف انباشتگی زنجیرهای آلکیل آمونیوم. ۴۱
- شکل ۹-۱ ساختارهای مشتق شده از گرافیت. ۴۷
- شکل ۱-۲ طیف زیرقرمز ترکیب ۴-یدوبنزوئیل آزید (۴۸). ۶۴
- شکل ۲-۲ طیف زیرقرمز ترکیب ۴-آمینو-۵،۳-دی‌یدوبنزوئیک اسید (۵۴). ۶۷
- شکل ۳-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۸۰ MHz) ترکیب ۴-آمینو-۵،۳-دی‌یدوبنزوئیک اسید (۵۴). ۶۷
- شکل ۴-۲ طیف زیرقرمز ترکیب ۳،۴،۵-تری‌یدوبنزوئیک اسید (۵۶). ۶۸
- شکل ۵-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۸۰ MHz) ترکیب ۳،۴،۵-تری‌یدوبنزوئیک اسید (۵۶). ۶۹
- شکل ۶-۲ طیف زیرقرمز ترکیب ۳،۴،۵-تری‌یدوبنزوئیل آزید (۵۶). ۷۰
- شکل ۷-۲ طیف FT-IR کopolymerهای (۴۶)، (۵۲) و (۶۰). ۷۳

- شکل ۸-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب (۴۶)..... ۷۴
- شکل ۹-۲ طیف $^{13}\text{C-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب (۴۶)..... ۷۵
- شکل ۱۰-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب (۵۲)..... ۷۶
- شکل ۱۱-۲ طیف $^{13}\text{C-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب (۵۲)..... ۷۷
- شکل ۱۲-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب (۶۰)..... ۷۸
- شکل ۱۳-۲ طیف $^{13}\text{C-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب (۶۰)..... ۷۹
- شکل ۱۴-۲ نمودار تغییرات پتانسیل کوپلیمر (1I-P(MMA-co-AA) (۵۲)..... ۸۱
- شکل ۱۵-۲ نمودار تغییرات پتانسیل کوپلیمر (3I-P(MMA-co-AA) (۶۰)..... ۸۱
- شکل ۱۶-۲ نمودار توزیع وزن مولکولی کوپلیمرهای (۴۶)، (۵۲) و (۶۰)..... ۸۳
- شکل ۱۷-۲ طیف پراش انرژی پرتو ایکس کوپلیمرهای (۴۶)، (۵۲) و (۶۰)..... ۸۵
- شکل ۱۸-۲ نمودارهای TGA و DTG کوپلیمرهای (۴۶)، (۵۲) و (۶۰)..... ۸۷
- شکل ۱۹-۲ نمودارهای DSC کوپلیمرهای (۴۶)، (۵۲) و (۶۰)..... ۸۸
- شکل ۲۰-۲ تیغه‌های آلومینیم و قرص‌های تهیه شده از کوپلیمرهای (۴۶)، (۵۲) و (۶۰)..... ۸۹
- شکل ۲۱-۲ تصویر رادیوگرافی تیغه آلومینیم، کوپلیمر (۴۶)، کوپلیمر (۵۲) و کوپلیمر (۶۰)..... ۹۰
- شکل ۲۲-۲ تصویر سلول‌های فیبروبلاست جنینی موش سوئسی..... ۹۲
- شکل ۲۳-۲ مقادیر مختلف کوپلیمر (۵۲) در کنار سلول‌های فیبروبلاست جنینی..... ۹۳
- شکل ۲۴-۲ مقادیر مختلف کوپلیمر (۶۰) در کنار سلول‌های فیبروبلاست جنینی..... ۹۴
- شکل ۲۵-۲ ساختار کلی نمک چهارتایی آمونیوم و ساختار 2M2HT..... ۹۸
- شکل ۲۶-۲ طرح کلی سنتز نانوکامپوزیت‌ها..... ۹۹

- شکل ۲۷-۲ طیف FT-IR کوپلیمر PIC-P(MMA-co-AA) (۶۱) ۱۰۱
- شکل ۲۸-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۸۰ MHz) ترکیب PIC-P(MMA-co-AA) (۶۱) ۱۰۲
- شکل ۲۹-۲ الگوی XRD نمونه‌های PIC-C20A-1، PIC-C20A-2، PIC-C20A-5 ۱۰۳
- شکل ۳۰-۲ الگوی XRD نمونه‌های 1I-C20A-1، 1I-C20A-2، 1I-C20A-5، 1I-C20A-10 و PIC-C20A-10 و کلونیزیت 20A ۱۰۴
- شکل ۳۱-۲ الگوی XRD نمونه‌های 3I-C20A-1، 3I-C20A-2، 3I-C20A-5، 3I-C20A-10 و کلونیزیت 20A ۱۰۵
- شکل ۳۲-۲ تصاویر SEM کوپلیمر (۶۱)، PIC-C20A-5 و PIC-C20A-10 ۱۰۷
- شکل ۳۳-۲ تصاویر SEM کوپلیمر (۵۲)، 1I-C20A-5 و 1I-C20A-10 ۱۰۸
- شکل ۳۴-۲ تصاویر SEM کوپلیمر (۶۰)، 3I-C20A-5 و 3I-C20A-10 ۱۰۹
- شکل ۳۵-۲ نمودار TGA/DTG کوپلیمر (۶۱)، PIC-C20A-1، PIC-C20A-2، PIC-C20A-5 ۱۱۰
- شکل ۳۶-۲ نمودار TGA/DTG کوپلیمر (۵۲)، 1I-C20A-1، 1I-C20A-2 و 1I-C20A-5 .. ۱۱۲
- شکل ۳۷-۲ نمودار TGA/DTG کوپلیمر (۶۰)، 3I-C20A-1، 3I-C20A-2 و 3I-C20A-5 ... ۱۱۳
- شکل ۳۸-۲ تصویر تیغه‌های آلومینیم و قرص‌های تهیه شده از نانوکامپوزیت‌ها و کلونیزیت 20A خالص ۱۱۵
- شکل ۳۹-۲ تصاویر رادیوگرافی نمونه‌های PIC-C20A-5، 1I-C20A-5، 3I-C20A-5 و کلونیزیت 20A ۱۱۶
- شکل ۴۰-۲ الگوی XRD نمونه‌های PIC-GO-1، PIC-GO-2، PIC-GO-5، PIC-GO-10 و گرافن ۱۱۷

اکسید خالص.....	۱۲۱
شکل ۴۱-۲ الگوی XRD نمونه‌های 1I-GO-1، 1I-GO-2، 1I-GO-5، 1I-GO-10 و گرافن اکسید	
خالص.....	۱۲۱
شکل ۴۲-۲ الگوی XRD نمونه‌های 3I-GO-1، 3I-GO-2، 3I-GO-5، 3I-GO-10 و گرافن اکسید	
خالص.....	۱۲۲
شکل ۴۳-۲ تصاویر SEM کوپلیمر (۶۱)، PIC-GO-5 و PIC-GO-10.....	۱۲۳
شکل ۴۴-۲ تصاویر SEM کوپلیمر (۵۲)، 1I-GO-5 و 1I-GO-10.....	۱۲۴
شکل ۴۵-۲ تصاویر SEM کوپلیمر (۶۰)، 3I-GO-5 و 3I-GO-10.....	۱۲۵
شکل ۴۶-۲ نمودارهای TGA/DTG کوپلیمر (۶۱)، PIC-GO-1، PIC-GO-2 و PIC-GO-5.....	۱۲۷
شکل ۴۷-۲ نمودارهای TGA/DTG کوپلیمر (۵۲)، 1I-GO-1، 1I-GO-2 و 1I-GO-5.....	۱۲۸
شکل ۴۸-۲ نمودارهای TGA/DTG کوپلیمر (۶۰)، 3I-GO-1، 3I-GO-2 و 3I-GO-5.....	۱۲۹
شکل ۴۹-۲ تیغه‌های آلومینیم و قرص‌های تهیه شده از نانوکامپوزیت‌های گرافن اکسید برای	
تصویربرداری پرتو ایکس.....	۱۳۱
شکل ۵۰-۲ تصاویر رادیوگرافی تیغه آلومینیم، PIC-GO-5، 1I-GO-5 و 3I-GO-5.....	۱۳۱
شکل ۵۱-۲ طیف زیرقرمز ترکیب (۶۲).....	۱۳۶
شکل ۵۲-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب (۶۲).....	۱۳۷
شکل ۵۳-۲ طیف $^{13}\text{C-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب (۶۲).....	۱۳۸
شکل ۵۴-۲ طیف زیرقرمز ترکیب (۶۴).....	۱۳۹
شکل ۵۵-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب (۶۴).....	۱۴۰

- شکل ۵۶-۲ طیف $^{13}\text{C-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب (۶۴). ۱۴۰
- شکل ۵۷-۲ طیف زیرقرمز ترکیب (۶۵). ۱۴۱
- شکل ۵۸-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۸۰ MHz) ترکیب (۶۵). ۱۴۲
- شکل ۵۹-۲ طیف زیرقرمز ترکیب (۶۶). ۱۴۳
- شکل ۶۰-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۸۰ MHz) ترکیب (۶۶). ۱۴۳
- شکل ۶۱-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب (۶۷). ۱۴۴
- شکل ۶۲-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب (۶۹). ۱۴۵
- شکل ۶۳-۲ ساختار کلی نانوکامپوزیت‌های PUU-IUr/GO. ۱۴۶
- شکل ۶۴-۲ فیلم‌های تهیه شده از پلیمرهای خالص و نانوکامپوزیت‌های سنتز شده با استفاده از پلیمر (۶۷). ۱۴۷
- شکل ۶۵-۲ نمودار XRD پلی‌اورتان-اوره (۶۷) و نانوکامپوزیت‌های PUU-IUr/GO. ۱۴۸
- شکل ۶۶-۲ نمودارهای TGA و DTG پلیمر (۶۷) و نانوکامپوزیت‌های PUU-IUr/GO. ۱۵۰
- شکل ۶۷-۲ مقایسه پایداری حرارتی پلیمرهای PUU-IUr (۶۷) و PUU-PhUr (۶۹). ۱۵۱
- شکل ۶۸-۲ نمودارهای E' و $\tan \delta$ پلیمر (۶۷) و نانوکامپوزیت‌های PUU-IUr/GO. ۱۵۴
- شکل ۶۹-۲ تصاویر FE-SEM نمونه PUU-IUr. ۱۵۶
- شکل ۷۰-۲ تصاویر FE-SEM نمونه PUU-IUR-0.1. ۱۵۷
- شکل ۷۱-۲ تصاویر FE-SEM نمونه PUU-IUR-0.2. ۱۵۸
- شکل ۷۲-۲ تصاویر FE-SEM نمونه PUU-IUR-0.5. ۱۵۹
- شکل ۷۳-۲ تصاویر FE-SEM نمونه PUU-IUR-1. ۱۶۰

- شکل ۲-۷۴ تصاویر رادیوگرافی نمونه‌های PUU-PhUr، PUU-IUr و PUU-IUr-0.1 ۱۶۱
- شکل ۲-۷۵ تصاویر تهیه شده از سلول‌ها بعد از کشت در مجاورت نمونه (۶۷) و PUU-IUr-0.1 ۱۶۳
- شکل ۳-۱ دستگاه طیف‌سنج زیر قرمز (FT-IR) مدل Shimadzu Model 460 ۱۷۵
- شکل ۳-۲ دستگاه طیف‌سنج زیر قرمز (FT-IR) مدل Bruker model vector 22 ۱۷۶
- شکل ۳-۳ دستگاه طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای ۱۷۶
- شکل ۳-۴ دستگاه آنالیز وزن‌سنجی گرمایی (TGA) ۱۷۷
- شکل ۳-۵ دستگاه آنالیز گرماسنجی تفاضلی (DSC) ۱۷۸
- شکل ۳-۶ دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) ۱۷۹
- شکل ۳-۷ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۱۸۰
- شکل ۳-۸ دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) ۱۸۰
- شکل ۳-۹ دستگاه تجزیه عنصری (CHNO) ۱۸۱
- شکل ۳-۱۰ دستگاه کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) ۱۸۲
- شکل ۳-۱۱ آنالیز دینامیکی-مکانیکی-حرارتی (DMTA) ۱۸۳
- شکل ۳-۱۲ دستگاه رادیوگرافی کلینیکی مدل Xgenus, DeGotzen ۱۸۳
- شکل ۳-۱۳ دستگاه رادیوگرافی EcoRay, FXD-900 ۱۸۴

فهرست طرح‌ها

- طرح ۱-۱ تهیه ترکیب آیوپامیدول از مواد اولیه تجاری در مقیاس صنعتی. ۹.....
- طرح ۲-۱ سنتز مشتقات متاکریلات یددار. ۱۳.....
- طرح ۳-۱ سنتز مونومرهای یددار ۲-هیدروکسی-۳-(متاکریلوئیلوکسی) پروپیل-۵،۳،۲-تری‌یدوبنزوات و ۳-(متاکریلوئیلوکسی) پروپیل-۵،۳،۲-تری‌یدوبنزوات. ۱۴.....
- طرح ۴-۱ ساخت مونومر *N*-کربوکسی-۶،۴،۲-تری‌یدوفنیل آکریل آمید (CIPA) و *N*-۳-کربوکسی-۶،۴،۲-تری‌یدوفنیل کرباموئیل-۶،۴،۲-تری‌یدوفنیل آکریل آمید (CIPCIPA). ۱۵.....
- طرح ۵-۱ اصلاح تکوفلکس با استفاده از ۵،۴،۳-تری‌یدوبنزوئیل کلراید (TIBCl). ۱۷.....
- طرح ۶-۱ اصلاح تکوفلکس با استفاده از *N*-۶،۲-دی‌یدو-۴-کربوکسی‌فنیل-۵،۴،۳-تری‌یدوبنزوئیل آمید (DCPTB). ۱۸.....
- طرح ۷-۱ روش تهیه و پلیمریزاسیون امولسیون مونومر یددار ۲-(متاکریلوئیلوکسی اتیل)-۵،۳،۲-تری‌یدوبنزوات. ۱۹.....
- طرح ۸-۱ بهینه‌سازی پلی‌یورتان (اوره) ساخته شده از ۴،۲-تولین‌دی‌ایزوسیانات با استفاده از مشتقات تری‌یدوبنزوئیک اسید. ۲۰.....
- طرح ۹-۱ کوپلیمریزاسیون مونومر متیل متاکریلات با گلیسیدیل متاکریلات و یددار کردن محصول نهایی. ۲۱.....
- طرح ۱۰-۱ تهیه مونومر ۲-(متاکریلوکسی اتیل)-۵،۳،۲-تری‌یدو بنزوات (MAOETIB). ۲۲.....
- طرح ۱۱-۱ تهیه پلی‌یورتان یددار با استفاده از ترکیبات ۴،۴-متیلن بیس (فنیل ایزوسیانات)، پلی‌(تترامتیلن گلیکول) و ۴،۴-ایزوپروپیلیدین بیس (۶،۲-دی‌یدوفنول). ۲۳.....
- طرح ۱۲-۱ تهیه کوپلیمرهای رادیوپاک با استفاده از مونومر ۲-(۲-یدوبنزوئیل اتیل) متاکریلات

- ۲۵.....(2-IEMA)
- طرح ۱۳-۱ تهیه پلی(استر-یورتان) رادیوپاک یددار زیست-تخریب پذیر با استفاده از ترکیب پلی(ع-۴) کاپرولاکتون) دی آل..... ۲۶
- طرح ۱۴-۱ واکنش یددار کردن هیدروکینون بیس(۲-هیدروکسی اتیل) اتر و مراحل ساخت پلی یورتان یددار..... ۲۷
- طرح ۱۵-۱ بهینه سازی پلی(وینیل الکل) به وسیله ی ترکیب ۴-یدوبنزیل برماید و ۵،۳،۲-تری یدوبنزیل برماید..... ۲۸
- طرح ۱۶-۱ سنتز دو مرحله ای پلی(استر-اوره)های بر پایه آمینو اسید فنیل آلانین..... ۲۹
- طرح ۱۷-۱ مراحل تهیه پلی یورتان یددار با استفاده از N -(۳،۱-دی هیدروکسی پروپان-۲-ایل)-۵،۳،۲-تری یدوبنزامید..... ۳۰
- طرح ۱۸-۱ تهیه پلی(لاکتیک اسید)-پلی یورتان با استفاده از ۴،۴'-ایزوپروپیلیدین دی-(۶،۲-دی یدوفنول) (IBPA)..... ۳۱
- طرح ۱۹-۱ تهیه پلی استر و پلی(استر-یورتان)های رادیوپاک زیست-تخریب پذیر از طریق پلیمریزاسیون باز شدن حلقه ترکیبات L، DL-لاکتید و کاپرولاکتون..... ۳۲
- طرح ۲۰-۱ اصلاح مونتموریلونیت با ترکیبات آلی..... ۴۱
- طرح ۲۱-۱ اصلاح سطح مونتموریلونیت با استفاده از ترکیب آغازگر ATRP..... ۴۲
- طرح ۲۲-۱ تهیه نانوکامپوزیت های خاک رس-پلی تری آزول سولفون دار..... ۴۳
- طرح ۲۳-۱ سیستم روزن رانی به کمک آب به همراه سیستم تزریق دوغاب خاک رس..... ۴۴
- طرح ۲۴-۱ تهیه نانوکامپوزیت های هیدروژلی با استفاده از MEO₂MA، OEGMA و خاک رس..... ۴۴
- طرح ۲۵-۱ ساختار آتلول و مونتموریلونیت..... ۴۵

- طرح ۱-۲۶ لایه‌لایه شدن گرافیت اکسید و تبدیل آن به گرافن اکسید. ۴۹
- طرح ۱-۲۷ تهیه نانوکامپوزیت پلی(متیل متاکریلات)-گرافن اکسید با روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد انتقال اتم (ATRP). ۵۰
- طرح ۱-۲۸ واکنش بین پلی(متیل متاکریلات) و نانوصفحات گرافن اکسید عامل‌دار شده. ۵۱
- طرح ۱-۲۹ تهیه نانوکامپوزیت پلی(متیل متاکریلات)-گرافن اکسید با روش پلیمریزاسیون سوسپانسیونی در حضور آغازگر رادیکال آزاد کاتیونی. ۵۲
- طرح ۱-۳۰ فرایند تشکیل کامپوزیت گرافن اکسید/PMMA با ساختار هسته-پوسته. ۵۲
- طرح ۱-۳۱ تهیه کامپوزیت‌های PMMA-گرافن اکسید با استفاده از روش پلیمریزاسیون درجا، توده و ریخته‌گری. ۵۳
- طرح ۱-۳۲ فرایند تهیه نانوکامپوزیت‌های ترموپلاستیک با استفاده از روش پلیمر مذاب. ۵۴
- طرح ۱-۳۳ فرایند تهیه نانوکامپوزیت‌ها به روش محلول. ۵۵
- طرح ۱-۳۴ نمونه‌ای از سنتز نانوکامپوزیت به روش پلیمریزاسیون درجا. ۵۶
- طرح ۱-۳۵ انواع میکروساختارهای کامپوزیت‌ها. ۵۸
- طرح ۱-۳۶ حالت‌های مختلف توزیع لایه‌های ارگانوکی در پلیمر زمینه. ۵۹
- طرح ۱-۲-۱ سنتز کوپلیمر (MMA-co-AA) P(۴۶). ۶۳
- طرح ۲-۲-۴ سنتز ترکیب ۴-یدوفنیل ایزوسیانات (۵۱). ۶۵
- طرح ۲-۳-۱ سنتز کوپلیمر یددار II-P(MMA-co-AA) (۵۲). ۶۵
- طرح ۲-۴-۱ مکانیسم واکنش گروه عاملی کربوکسیلیک اسید با ایزوسیانات. ۶۶
- طرح ۲-۵-۳ سنتز ۳،۴،۵-تری‌یدوفنیل ایزوسیانات (۵۹). ۷۱
- طرح ۲-۶-۳ سنتز کوپلیمر یددار 3I-P(MMA-co-AA) (۶۰). ۷۲

ایزوسیات.....	۱۰۰
طرح ۸-۲ مسیر سنتز پلی‌اورتان-اوره با استفاده از مشتقات یورازول.....	۱۳۵
طرح ۹-۲ مسیر سنتز ترکیب ۴-(۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌ان (۶۴).....	۱۳۸
طرح ۱۰-۲ تهیه کوپلیمر رادیوپاک با استفاده از پلی‌[متیل متاکریلات]-کو-(آکریلوئیل کلراید) و ۴-یدو آنیلین.....	۱۶۶
طرح ۱۱-۲ تهیه کوپلیمر رادیوپاک با استفاده از پلی‌استایرن کلرومتیل‌دار شده و ترکیب ۴-یدو آنیلین.....	۱۶۷
طرح ۱۲-۲ تهیه کوپلیمر رادیوپاک شبکه‌ای با استفاده از پلی‌استایرن کلرومتیل‌دار شده و یورازل یددار.....	۱۶۷
طرح ۱۳-۲ تهیه کوپلیمر رادیوپاک با استفاده از پلی‌استایرن کلرومتیل‌دار شده و آمینو اسید یددار.....	۱۶۸
طرح ۱۴-۲ تهیه پلی‌اورتان-اوره رادیوپاک با استفاده از یورازل یددار و انواع ایزوسیانات‌ها.....	۱۶۹
طرح ۱۵-۲ تهیه پلی‌اورتان-اوره رادیوپاک با استفاده از یورازل یددار و ترکیب بیس فنول A یددار.....	۱۷۰
طرح ۱-۳ شکستن نمک MTT به وسیله‌ی آنزیم سوکسینات دهیدروژناز و تبدیل آن به فورمازان.....	۱۸۵

فهرست جداول

- جدول ۱-۲ وزن مولکولی و شاخص پراکندگی کopolymerهای (۴۶)، (۵۲) و (۶۰)..... ۸۲
- جدول ۲-۲ تجزیه عنصری کopolymerهای (۴۶)، (۵۲) و (۶۰)..... ۸۴
- جدول ۳-۲ مشخصات کلویزیت 20A..... ۹۹
- جدول ۴-۲ نام اختصاری نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از کopolymerهای (۵۲)، (۶۰)، (۶۱) و کلویزیت 20A..... ۱۰۰
- جدول ۵-۲ مشخصات حرارتی کopolymerهای (۵۲)، (۶۰)، (۶۱) و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از کلویزیت 20A..... ۱۱۴
- جدول ۶-۲ نام اختصاری نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از کopolymerهای (۵۲)، (۶۰)، (۶۱) و گرافن اکسید..... ۱۱۹
- جدول ۷-۲ مشخصات حرارتی کopolymerهای (۵۲)، (۶۰)، (۶۱) و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از گرافن اکسید..... ۱۳۰
- جدول ۸-۲ نام اختصاری نمونه‌های نانوکامپوزیت PUU-IUr/GO..... ۱۴۷
- جدول ۹-۲ مشخصات حرارتی پلیمرهای (۶۷)، (۶۹) و نانوکامپوزیت‌ها..... ۱۵۲
- جدول ۱۰-۲ مقادیر E' و T_g پلیمر (۶۷) و نانوکامپوزیت‌های PUU-IUr/GO در دماهای مختلف..... ۱۵۵
- جدول ۱-۳ مواد شیمیایی مورد نیاز برای تهیه پلی [متیل متاکریلات]-کو-(آکریلیک اسید) [۴۶] و بهبود آن..... ۱۷۲
- جدول ۲-۳ مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده برای ساخت ۴-(۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-.....

- تری آزلیدین-۵،۳-دی آن. ۱۷۳.....
- جدول ۳-۳ مشخصات مواد شیمیایی مورد نیاز برای ساخت پلی اورتان-اوره (۶۷). ۱۷۳.....
- جدول ۴-۳ مشخصات حلال های شیمیایی استفاده شده برای تهیه پلیمرها و نانوکامپوزیت ها.. ۱۷۴
- جدول ۵-۳ مشخصات کلونیزیت 20A. ۱۷۴.....
- جدول ۶-۳ مشخصات گرافن اکسید (GO). ۱۷۵.....
- جدول ۷-۳ مشخصات نانوکامپوزیت های تهیه شده با استفاده از کوپلیمرهای (۵۲)، (۶۰)، (۶۱) و کلونیزیت 20A. ۱۹۱.....
- جدول ۸-۳ مشخصات نانوکامپوزیت های تهیه شده با استفاده از کوپلیمرهای (۵۲)، (۶۰)، (۶۱) و گرافن اکسید. ۱۹۲.....

فصل اول

مقدمه

۱-۱ تاریخچه کشف پرتو ایکس

زمانی که برای نخستین بار در ماه نوامبر سال ۱۸۹۵ کشف پرتو ایکس^۱ توسط «ویلهلم کنراد رونتگن^۲» گزارش شد، تحول عظیمی در علوم مختلف از جمله پزشکی پدید آمد؛ چراکه با استفاده از این پرتو، تصویربرداری از بافت‌ها و اندام‌های داخلی بدن که به راحتی قابل بررسی و شناسایی نبودند، میسر شده بود. در ۸ نوامبر ۱۸۹۵ در حالی که رونتگن مشغول تحقیق پیرامون خواص پرتوهای کاتدی بود، به صورت کاملاً تصادفی نوعی پرتو در لامپ کاتدی توجه وی را جلب نمود. او تا ۲۸ دسامبر ۱۸۹۵ خواص این پرتو که آن را پرتو مجهول یا ایکس (X) نامید (بعدها به آن «پرتو رونتگن» نیز گفته شد)، به طور کامل مورد بررسی قرار داد و نتایج حاصل از آزمایش‌های خود را در مقاله‌ای بیان نمود. به همین علت اولین جایزه نوبل فیزیک در سال ۱۹۰۱ به وی اعطا شد. طی همان سال‌ها بسیاری از مراکز درمانی از پرتو ایکس برای شناسایی و درمان بافت‌های استخوانی آسیب‌دیده در طی اعمال جراحی بهره بردند. اولین رادیوگرافی از بدن انسان در ۲۲ دسامبر ۱۸۹۵ به عمل آمد و در سال ۱۸۹۶ گزارشی از تحقیقات اولیه و نخستین تصویر پرتو ایکس به دانشگاه‌های اروپا فرستاده شد که شور و هیجان خاصی را به همراه داشت. در همان سال‌های نخست ران‌وز^۳ در فرانسه و بورچ^۴ در انگلستان از پرتو ایکس در تحقیقات گیاه‌شناسی به منظور بررسی ساختار درونی گیاهان از طریق بزرگنمایی پرتونگار تماسی استفاده نمودند. همچنین در ژانویه سال ۱۸۹۶ رادیگوت^۵ آزمایش‌های متعددی را برای طراحی یک صفحه فلورسنت به منظور استفاده در

۱- X-ray

۲- Wilhelm Konrad Roentgen

۳- Ranwez

۴- Burch

۵- Radiguet

تصویربرداری با استفاده از پرتو ایکس انجام داد تا اینکه پس از مدت کوتاهی هایکوک^۱ و نویل^۲ از این روش برای تصویربرداری از آلیاژها بهره بردند. ثمره همه این تلاش‌ها منجر به ابداع روشی شد که امروزه از آن به‌عنوان «بررسی غیر مخرب»^۳ یاد می‌شود که اساس آن بر پایه توانایی نفوذ پرتو ایکس به داخل ساختارهای متراکم (برخلاف سطوح نازک و اندام‌های بیرونی) می‌باشد [۱].

پرتونگاری رایانه‌ای توسط پرتو ایکس، یک روش کاملاً شناخته‌شده برای تصویربرداری از بافت‌ها و اندام‌های داخلی بدن می‌باشد که کاربردهای بسیار زیادی در زمینه‌های پزشکی و تحقیقاتی دارد [۲-۴]. از پرتونگاری با تفکیک بالا می‌توان برای تصویربرداری سه‌بعدی اندام‌هایی نظیر سیستم گوارشی، قلب و عروق، مجاری ادرار و کلیه، کبد، ریه‌ها، بافت‌های متراکم استخوانی، غضروف‌ها و بافت‌های سرطانی استفاده نمود. استفاده از این فن‌آوری رشد چشمگیری داشته است. امروزه بیش از ۴۵۰۰۰ دستگاه پرتونگاری فعال در سراسر جهان وجود دارد؛ به‌گونه‌ای که فقط در ایالات متحده آمریکا سالیانه بالغ بر ۷۰ میلیون عکس‌برداری توسط پرتو ایکس انجام می‌شود [۵، ۶].

ایده اولیه استفاده از تصویربرداری با پرتو ایکس در زمینه پزشکی به کمی بعد از کشف پرتو ایکس توسط رونتگن برمی‌گردد. اولین دستگاه پرتونگاری پرتو ایکس که تصویربرداری را با موفقیت کامل انجام داد، در سال ۱۹۷۲ توسط هانسفیلد^۴ ساخته شد (شکل ۱-۱). وی در سال ۱۹۷۹ به همراه فیزیکدان اهل آفریقای جنوبی، گرماک^۵، جایزه نوبل پزشکی را به‌صورت مشترک برای تلاش‌های خود در زمینه تصویربرداری توسط پرتو ایکس دریافت نمود [۷].

۱- Heycock

۲- Neville

۳- Nondestructive examination

۴- Hounsfield

۵- Cormack

پرتو ایکس بخشی از تابش الکترومغناطیس با طول موجی بین ۰/۰۱ تا ۱۰ نانومتر می‌باشد. به‌طور معمول پرتو ایکس توسط یک لوله تخلیه‌شده از هوا که در آن ولتاژهای بالا برای شتاب دادن به الکترون‌ها از سمت کاتد به سمت آند (آلیاژی از تنگستن) مورد استفاده قرار می‌گیرد، تولید می‌شود. در این فرایند الکترون‌های پرشتاب، تابش‌های الکترومغناطیس را به شکل پرتو ایکس از خود ساطع نموده که بیشینه انرژی تابشی توسط انرژی الکترون‌های دیگر در برخوردهای تصادفی کاهش می‌یابد. ولتاژهای مورد استفاده در دستگاه‌های امروزی متفاوت بوده و معمولاً چیزی در حدود ۸۰ تا ۱۵۰ kVp (کیلوولتاژ پیک یا بیشترین ولتاژ استفاده شده در یک لوله پرتو ایکس) می‌باشد.

به‌طور کلی، موادی که چگالی (ρ) بیشتر و یا عدد اتمی (Z) بالاتری داشته باشند، تمایل بیشتری برای جذب پرتو ایکس دارند. ارتباط بین این دو پارامتر در فرمول «ضریب جذب پرتو ایکس (μ)» نمایش داده شده است:

$$\mu = \frac{\rho Z^4}{AE^3}$$

در این فرمول A جرم اتمی و E انرژی پرتو ایکس می‌باشد. رابطه بین جذب و عدد اتمی اهمیت زیادی در کاربردهای پزشکی دارد. عامل Z^4 امکان انتخاب نوع عامل ایجاد کدورت و همچنین بزرگ‌نمایی‌های مختلف برای انواع بافت‌ها را فراهم می‌نماید.

زمانی که انرژی پرتو ایکس تابیده شده با انرژی اتصال یک الکترون از لایه K در یک اتم برابر و یا کمی بیشتر باشد، افزایش شدید ناگهانی در ضریب جذب مشاهده می‌شود. مقدار این انرژی به‌عنوان لبه جذب (k) شناخته می‌شود که با افزایش عدد اتمی زیاد می‌شود؛ بنابراین ترکیباتی که دارای عوامل بازدارنده پرتو ایکس (عناصر با عدد اتمی بالا مانند ید یا باریوم) می‌باشند، گزینه‌های مناسبی برای کاربردهای بالینی و تصویربرداری از بافت‌ها می‌باشند [۹،۸].



شکل ۱-۱ تصویر جلد مجله آموزشی «جنرال الکتریک» مربوط به اولین آزمایش میکروسکوپ پرتو ایکس.

۲-۱ عوامل ایجاد کدورت (رادیوپاک)^۱

بسیاری از اندام‌های داخلی بدن انسان و سایر موجودات زنده به راحتی توسط پرتو ایکس قابل بررسی و مشاهده می‌باشند. توانایی یک ماده برای جذب پرتو ایکس با واحد هانسفیلد (HU) اندازه‌گیری می‌شود که بر این اساس به آب «مقدار چگالی^۲» صفر (برحسب واحد HU) و به هوا مقدار HU ۱۰۰۰- نسبت داده می‌شود. ضرایب بازدارندگی برای اغلب بافت‌های بدن در حدود HU ۱۰۰-۳۰ محاسبه شده است. در این میان بافت‌های ریوی به علت حجم زیاد هوایی که درون خود جای می‌دهند، با ضریب بازدارندگی برابر با هوا و بافت‌های معدنی مانند استخوان‌ها با دانسیته HU ۱۰۰۰ جز استثناء‌های قابل توجه می‌باشند. بسیاری از دستگاه‌های تصویربرداری نسبت به آب (به‌عنوان مرجع) کالیبره می‌شوند. برای یک ماده با

۱- Radiopaque

۲- Density value

ضریب بازدارندگی خطی (μ) مقدار توانایی آن برای جذب پرتو ایکس (HU) از طریق رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$HU = \frac{(\mu - \mu_{\text{water}})}{\mu_{\text{water}}} \times 1000$$

که در آن μ_{water} ، ضریب بازدارندگی خطی آب می‌باشد [۱۰-۱۳]. عوامل رادیوپاک مورد استفاده در کاربردهای بالینی نیاز به چندین ویژگی مهم دارند که عبارتند از:

- عامل رادیوپاک با افزایش ضریب بازدارندگی مطلق، بین تصویر بافت موردنظر و بافت‌های پیرامون آن تفاوت ایجاد نماید.
 - برای کاهش میزان مصرف ماده رادیوپاک، ماده موردنظر باید دارای مقدار زیادی (از نظر مولکولی، مولی و یا تعداد ذرات) از اتم‌های با عدد اتمی بالا باشد.
 - مدت‌زمان بازداری ماده موردنظر در بافت‌ها باید به‌گونه‌ای باشد که تصویربرداری به‌صورت کامل انجام بشود.
 - ماده رادیوپاک باید توانایی تشکیل محلول و یا سوسپانسیون‌های پایدار در شرایط فیزیولوژیکی (pH مناسب و اُسمولالیت^۱) با ویسکوزیته کم را داشته باشد.
 - ماده رادیوپاک و متابولیسم حاصل از آن نباید در بدن موجود زنده ایجاد سمیت کنند.
 - مواد رادیوپاک باید به سهولت از محیط بدن و در کمتر از ۲۴ ساعت خارج بشوند.
- با توجه به خصوصیات ذکرشده، انواع مختلفی از مواد رادیوپاک برای مصارف و کاربردهای مختلف در زمینه آزمایشگاهی و بالینی طراحی و ساخته شده‌اند.

۱- میزان تعادل بین آب و الکترولیت موجود در بدن یا پلاسمای خون (Osmolality)

۱-۲-۱ عوامل رادیوپاک یددار

به منظور دستیابی به مقادیر بالاتر ضرایب بازدارندگی، عناصر با اعداد اتمی بالاتر در ساخت مواد رادیوپاک مورد استفاده قرار می‌گیرند. اتم‌ها یکی از گزینه‌های پرمصرف در این زمینه است. ترکیبات سدیم یدید و لیتیم یدید به علت انحلال آسان در محیط‌های آبی، جزء اولین مواد رادیوپاک مورد استفاده در ساخت عوامل ایجاد کدورت بوده‌اند؛ اما با اثبات ماهیت سمی این دسته از مواد، میزان استفاده از آنها به طرز چشمگیری کاهش یافت. در نتیجه، پژوهشگران مواد رادیوپاکی را طراحی و تهیه نمودند که اتم‌های ید در ساختار آنها از طریق پیوند کووالانسی به سایر اجزا متصل باشند.

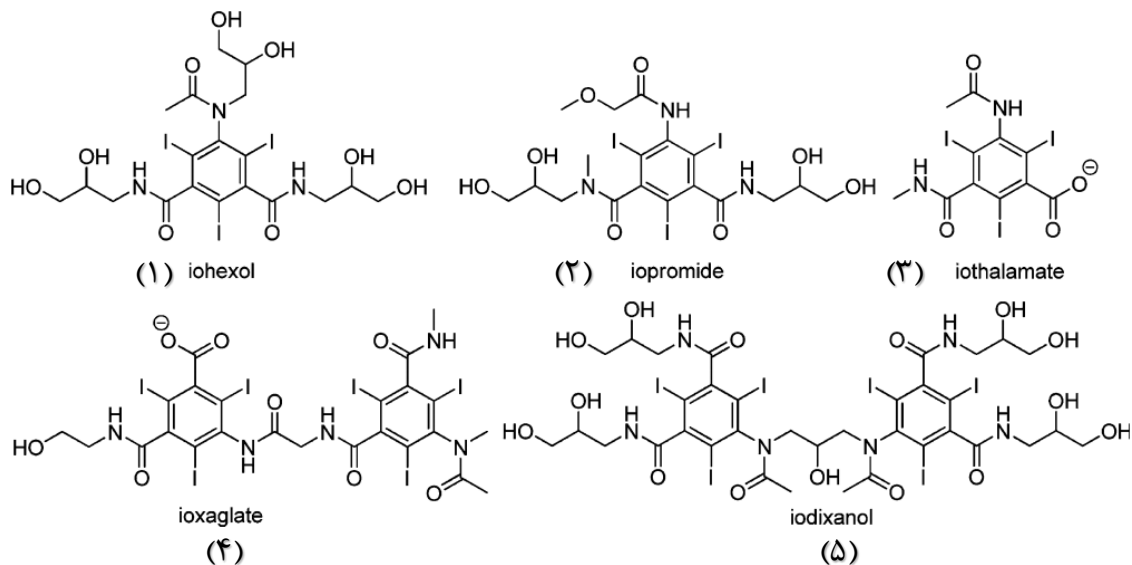
۱-۲-۲ ریزمولکول‌های رادیوپاک یددار

مولکول‌های یددار کوچک که به عنوان عوامل ایجاد کدورت مورد استفاده قرار می‌گیرند، به دو دسته یونی و غیر یونی تقسیم‌بندی می‌شوند. بسیاری از این ترکیبات که تاکنون مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته‌اند، گونه‌هایی با بار الکتریکی منفی بوده‌اند. به‌طور کلی گونه‌های یونی نسبت به گونه‌های غیر یونی دارای معایب ذاتی می‌باشند؛ چراکه این دسته از ترکیبات به دلیل خاصیت اسمولالیتیه بالا، تمایل بیشتری برای واکنش با ساختارهای زیستی مانند پپتیدها و غشاهای سلولی دارند. همچنین ساختارهای یونی باعث ایجاد سمیت در مجاری کلیوی، مشکلات فیزیولوژیکی از جمله اتساع عروق، کم‌کاری قلب و امراض ریوی می‌شوند. از سوی دیگر کاهش مقادیر مصرفی این ترکیبات موجب رقیق شدن عامل کدورت در بافت‌های زنده و در نتیجه کاهش چگالی الکترونی و وضوح تصاویر می‌شود. به منظور برطرف کردن مشکلات ناشی از ترکیبات یونی، مولکول‌های یددار غیر یونی مورد بررسی و استفاده قرار گرفته‌اند [۱۴-۱۷]. عوامل رادیوپاک غیر یونی خاصیت اسمولالیتیه کمتری داشته و عوارض جانبی کمتری در بدن موجودات زنده به وجود می‌آورند. برای دستیابی به حلالیت مطلوب در شرایط فیزیولوژیکی، گروه‌های عاملی مختلفی مانند

هیدروکسیل و آمین که توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی دارند، در طراحی این مولکول‌ها گنجانده می‌شود. اغلب ریزمولکول‌های یددار، ترکیبات آروماتیک یددار با وزن مولکولی پایین می‌باشند. از مزایای این ترکیبات می‌توان به پایداری بیشتر و سمیت کمتر نسبت به ترکیبات آلیفاتیک اشاره نمود [۱۸-۲۲]. در طی چند دهه گذشته، طراحی مولکول‌های یددار کوچک پیشرفت‌های چشمگیری داشته است. به همین منظور، گروه‌های عاملی مانند کربوکسیلیک اسیدها و ایمین‌ها بر روی حلقه‌های آروماتیک قرار داده شده‌اند که از طریق آنها می‌توان به راحتی ساختار ترکیب را بهینه‌سازی نموده و خواص فیزیکی، شیمیایی و دارویی آنها را برای مصارف خاص تغییر داد.

عوامل رادیوپاکی که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرند، دارای خواص بهینه از جمله حلالیت قابل توجه در محیط‌های آبی، کمترین میزان برهم‌کنش با گیرنده‌های زیستی، سمیت پایین و زیست-پایداری^۱ می‌باشند. تعدادی از این ترکیبات که از نظر پزشکی مورد تأیید قرار گرفته و به میزان بالایی در سرتاسر دنیا مصرف می‌شوند شامل آیوهگزول (Omnipaque, GE Healthcare) (۱)، آیوپرامید (Ultravist, Bayer Healthcare) (۲)، آیوتالامات (Cysto-Conray II, Mallinckrodt Imaging) (۳)، آیوگرالات (Hexabrix, Mallinckrodt Imaging) (۴)، آیودی‌زانول (Visipaque, GE Healthcare) (۵) و آیوپامیدول (Isovue, Bracco Imaging) (۶) می‌باشند (شکل ۱-۲). این ترکیبات به‌عنوان مواد اولیه و در مقیاس «تن در سال» تولید می‌شوند. مقدار تخمینی ساخت مواد یددار در سرتاسر جهان در سال ۲۰۰۰ بالغ بر ۳۵۰۰ تن بوده است [۲۳، ۲۴].

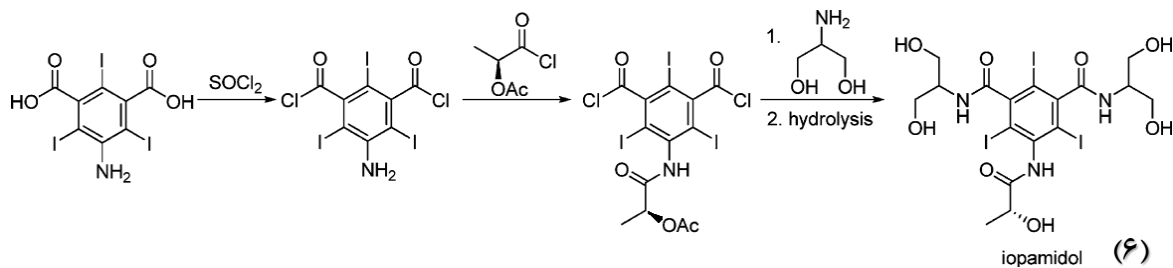
۱- Biotolerability



شکل ۱-۲ ساختار برخی از ریزمولکول‌های رادیوپاک تجاری.

به‌عنوان نمونه، سنتز ترکیب آیوپامیدول در مقیاس صنعتی که به‌عنوان یک اختراع به ثبت رسیده

است، در طرح ۱-۱ نشان داده شده است.



طرح ۱-۱ تهیه ترکیب آیوپامیدول از مواد اولیه تجاری در مقیاس صنعتی.

۳-۲-۱ پلیمرهای رادیوپاک یددار

شناسایی و تعیین موقعیت دقیق تجهیزات پزشکی از جمله ایمپلنت‌ها و پروتزها در بدن موجودات زنده با

استفاده از روش غیر تخریبی و ارزان قیمت تصویربرداری توسط پرتوایکس انجام می‌شود؛ بنابراین یکی از

ویژگی‌های مهم و ضروری یک زیست‌ماده^۱ داشتن «کدورت در مقابل پرتو ایکس^۲» می‌باشد. زمانی که یک زیست‌ماده در بافت زنده^۳ مورد استفاده قرار می‌گیرد، پزشکان و متخصصان بعد از اعمال جراحی به راحتی می‌توانند وضعیت آن را با روش‌های غیر تخریبی مانند فلوروسکوپی پرتو ایکس مورد بررسی قرار دهند. مواد رادیوپاک در بسیاری از زمینه‌های درمانی از جمله انسداد رگ‌های خونی^۴، ساخت ایمپلنت‌ها، پروتزها و ردیابی موقعیت یک دارو در فرآیند دارورسانی کاربرد دارند. معمولاً اجزای تشکیل‌دهنده پلیمرهای شناخته‌شده، عناصر سبک با چگالی الکترونی و وزن مخصوص پایین مثل کربن، هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن می‌باشند که توانایی جذب پرتو ایکس را نداشته و در نتیجه کدورت مورد نیاز برای زیست‌ماده مورد نظر حاصل نمی‌شود [۲۵-۴۵]. در مقابل، مواد رادیوپاک به علت دارا بودن دانسیته الکترونی بالا و توانایی جذب پرتو ایکس، ارزیابی وضعیت بافت‌ها و اندام‌های مورد نظر را بعد از اعمال درمانی به وسیله‌ی روش‌های غیر تخریبی تسهیل می‌نمایند [۴۶-۴۸].

در گذشته، پلیمرهای رادیوپاک از طریق مخلوط نمودن نمک‌های معدنی فلزات (فلزات واسطه) از جمله باریوم سولفات، باریوم فلوراید، باریوم کلراید و یا نمک‌های بیسموت و تانتالیوم با پلیمر مورد نظر تهیه می‌شدند. در میان همه این ترکیبات، باریوم سولفات برای مصارف خاص پزشکی مانند سیمان‌های ارتوپدی و مواد پرکننده دندان مورد توجه قرار گرفته است؛ اما ایجاد محیط‌های ناهمگن به وسیله‌ی این مواد که منجر به تخریب فرآورده نهایی در بافت زنده می‌شود، محدودیت اصلی استفاده از این ترکیبات می‌باشد [۴۹-۵۴]. معمولاً وارد نمودن نمک‌ها و یا اکسیدهای فلزی در ساختار پلیمرها بر خواص مکانیکی آنها تأثیر منفی داشته و احتمال ایجاد سمیت در بدن موجود زنده را افزایش می‌دهد. به‌عنوان مثال، نمک

۱- Biomaterial

۲- Radiopacity

۳- *In vivo*

۴- Embolization

باریم سولفات با رهاسازی یون باریم (Ba^{2+}) موجب از بین رفتن خواص مکانیکی فرآورده نهایی و در نتیجه شکسته شدن بافت استخوانی می‌شود [۵۵]. به‌منظور برطرف نمودن این مشکلات، کمپلکس‌های دارای کدورت همگن از طریق کی‌لیت کردن لیگاندهای پلیمری مناسب به نمک فلزات سنگین (به‌عنوان عامل کدورت) ساخته شده‌اند. به‌عنوان مثال کمپلکس کئوردیناسیونی یورانیل نیترات و پلی (متیل متاکریلات) مورد بررسی قرار گرفته‌است. البته گزارش‌هایی مبنی بر ورود عوامل کدورت آزاد واکنش نکرده از زیست‌ماده به داخل بدن که منجر به کاهش خواص فیزیکی و زیست-سازگاری پلیمر می‌شود، ثبت شده است [۵۶].

به‌منظور رفع این نقایص، تهیه و شناسایی پلیمرهایی با کدورت ذاتی مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. از این رو، متخصصین برای ساخت پلیمرهای رادیوپاک به دنبال مواد جایگزینی بودند که بتوان آنها را از طریق پیوند کووالانسی بر روی پلیمرها قرار داده و در نهایت، پلیمرهایی با خاصیت کدورت دائمی تهیه نمود [۵۷-۵۹]. طی سال‌های اخیر، اتصال کووالانسی اتم ید به مونومرها و یا پلیمرها به‌عنوان روشی برای افزایش میزان کدورت در مقابل پرتو ایکس، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. عنصر ید به علت ارزان‌قیمت بودن، ایمنی بالا، دسترسی آسان و همچنین ضریب بازدارندگی جرمی^۱ بالا نسبت به سایر هالوژن‌ها، بهترین انتخاب برای ساخت پلیمرهای رادیوپاک می‌باشد. گونه‌های یددار به سبب دارا بودن خواص کدورتی فوق‌العاده، پایداری شیمیایی بالا نسبت به سایر عوامل رادیوپاک و مهمتر از همه، غیر سمی بودن، از پرکاربردترین عوامل ایجاد کدورت غیر یونی می‌باشند [۶۰-۶۲]. برخلاف مواد رادیوپاک محلول در آب، اتم‌های ید که به‌صورت کووالانسی به زنجیر پلیمر متصل شده‌اند، در بدن موجودات زنده رهاسازی نمی‌شوند و از این جهت در زمینه پزشکی از اهمیت فراوانی برخوردارند [۲۶].

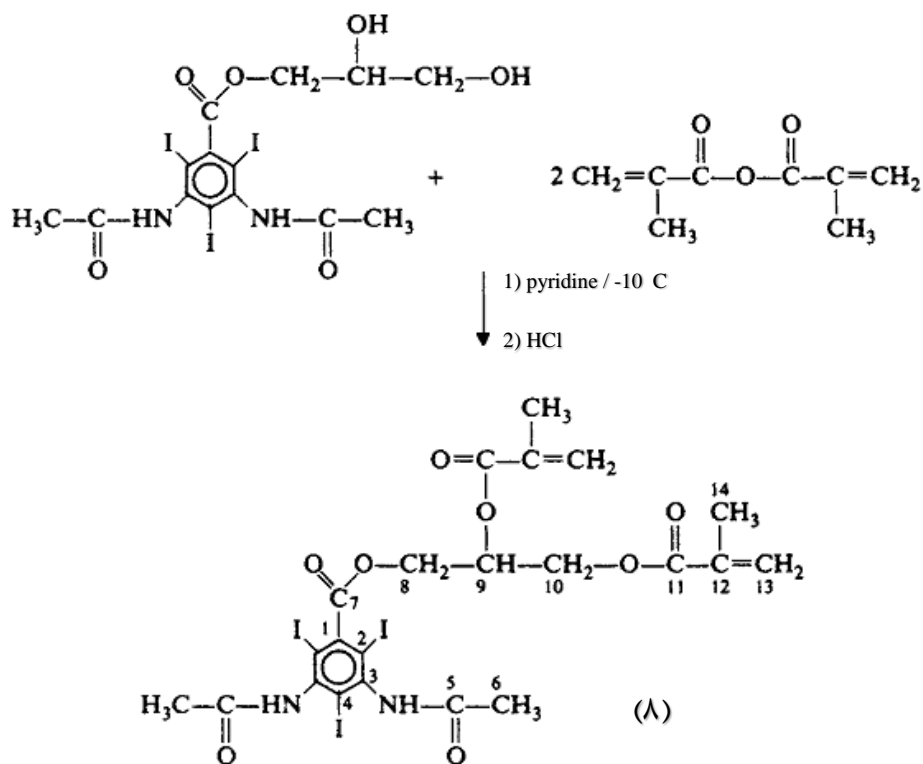
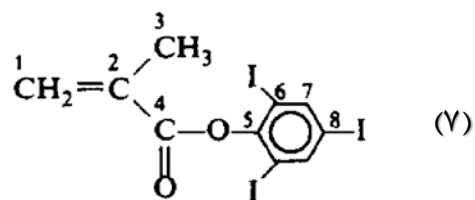
۱- Mass attenuation coefficient

۱-۲-۴ مروری بر پژوهش‌های انجام‌شده

پلی‌یورتان‌ها و مواد ارتوپدی آکرلیکی جایگاه متفاوتی را در میان زیست‌مواد مصنوعی دارا می‌باشند؛ چراکه امروزه در اعمال جراحی ارتوپدی^۱ از این دسته از مواد برای قرار دادن پروتزها و ایمپلنت‌ها در کنار بافت استخوانی مورد نظر استفاده می‌شود. پلیمرهای آکرلیک یددار به‌طور گسترده به‌عنوان مواد پایه برای ساخت انواع سیمان‌های ارتوپدی، پروتزها و ایمپلنت‌های دندانی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۶۳،۶۴]. برای ایجاد کدورت در این گونه از پلیمرها روش‌های متعددی مورد بررسی قرار گرفته است که یکی از آنها استفاده از مونومرهای حاوی اتم ید و متعاقباً پلیمریزاسیون آنها می‌باشد.

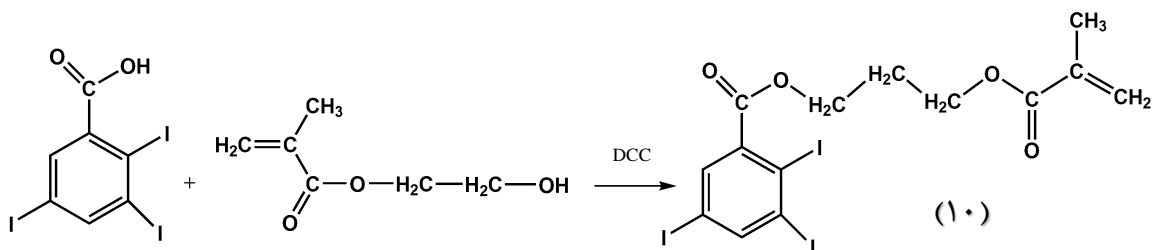
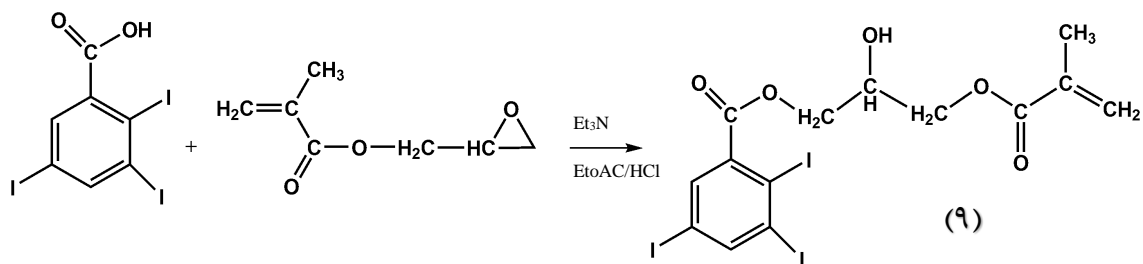
در سال ۱۹۹۵ ترکیبات ۶،۴،۲-تری‌یدوفنیل متاکریلات (۷) و ۱-۵،۳-بیس(استیل آمینو)-۶،۴،۲-تری‌یدوبنزوئیلوکسی)-۳،۲-دی‌متاکریلوئیلوکسی پروپان (۸) با خصلت آب‌دوست ساخته و در حضور آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) پلیمر شده‌اند (طرح ۱-۲). هرکدام از این مونومرها رفتارهای متفاوتی را در حین پلیمریزاسیون و همچنین بررسی خواص کدورتی از خود نشان می‌دهند [۶۵].

۱- Arthroplasty



طرح ۲-۱ سنتز مشتقات متاکریلات یددار.

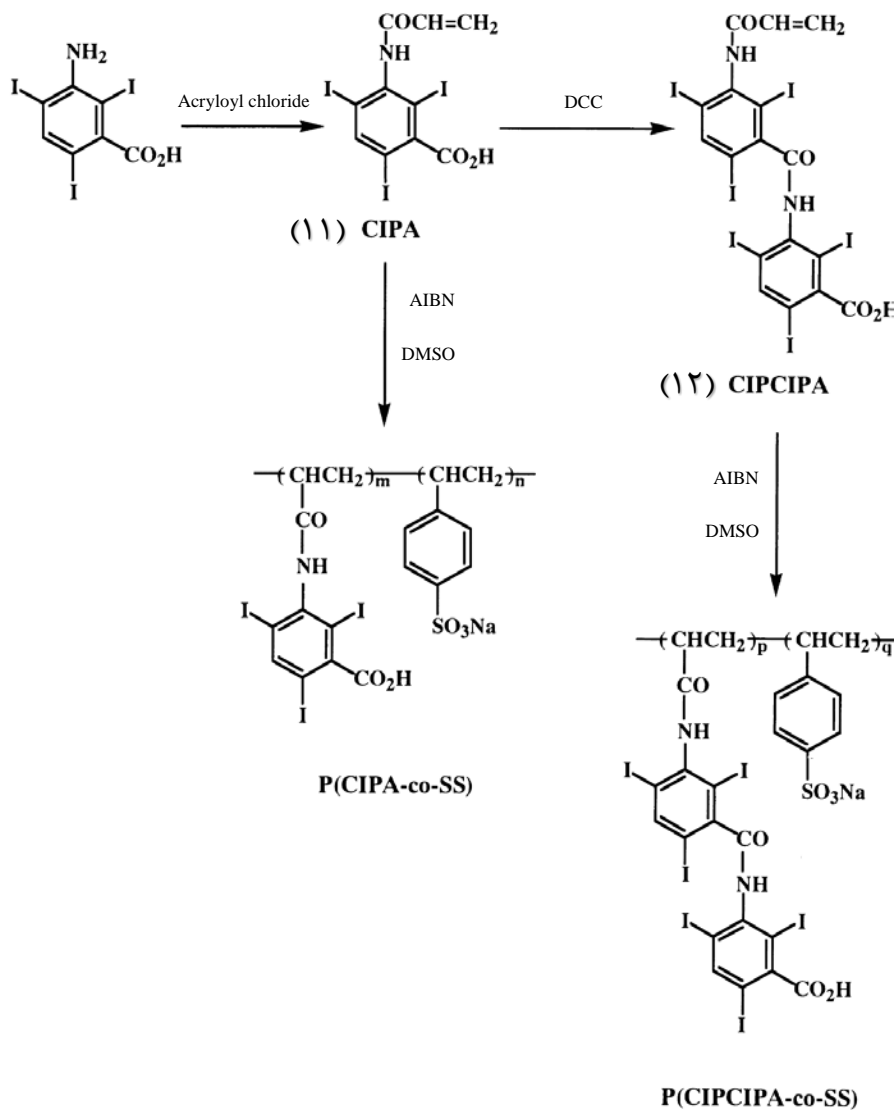
در سال ۱۹۹۶ دانه‌های کوپلیمری با استفاده از فرایند پلیمریزاسیون سوسپانسیونی متیل متاکریلات و مونومرهای یددار ۲-هیدروکسی-۳-(متاکریلوئیلوکسی) پروپیل-۵،۳،۲-تری یدوبنزوات (۹) و ۳-(متاکریلوئیلوکسی) پروپیل-۵،۳،۲-تری یدوبنزوات (۱۰) ساخته شده و میزان کدورت آنها با صفحات آلومینیم (به‌عنوان مرجع) مورد مقایسه قرار گرفته است (طرح ۳-۱) [۴۰].



طرح ۱-۳ سنتز مونومرهای یددار ۲-هیدروکسی-۳-(متاکریلوئیلوکسی) پروپیل-۲،۳،۵-تری یدوبنزوات و ۳-

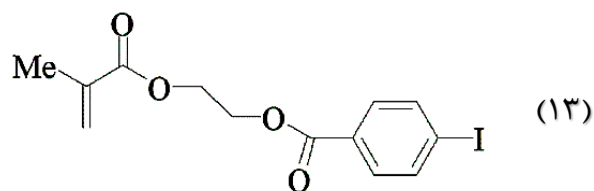
(متاکریلوئیلوکسی) پروپیل-۲،۳،۵-تری یدوبنزوات.

در سال ۲۰۰۰ مشتقات آکریلامید حاوی گروه‌های تری یدوفنیل و کربوکسیل ساخته شده و کوپلیمریزاسیون آنها با سدیم استایرن سولفونات (SS) در شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور، ترکیبات *N*-کربوکسی-۲،۴،۶-تری یدوفنیل آکریلامید (CIPA) (۱۱) و *N*-۳-(کربوکسی-۲،۴،۶-تری یدوفنیل کرباموئیل)-۲،۴،۶-تری یدوفنیل آکریلامید (CIPCIPA) (۱۲) ساخته شده‌اند (طرح ۴-۱). اتم‌های ید موجود در ساختار این مشتقات، عامل ایجاد کدورت در مقابل پرتو ایکس می‌باشد [۶۶].



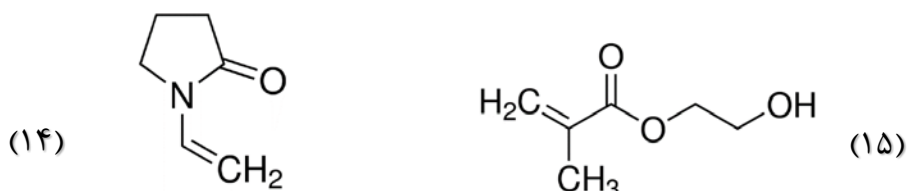
طرح ۴-۱ ساخت مونومر *N*-کربوکسی-۶،۴،۲-تری یدوفنیل آکریل آمید (CIPA) و *N*-[۳-(کربوکسی-۶،۴،۲-تری یدوفنیل کرباموئیل)-۶،۴،۲-تری یدوفنیل] آکریل آمید (CIPCIPA).

در سال ۲۰۰۴ پروتوزهای استخوانی با استفاده از کوپلیمریزاسیون مونومر ۲-(۴-یدوبنزوئیلوکسی)-اتیل متاکریلات (4-IEMA) (۱۳) و متیل متاکریلات ساخته شده است که کدورت کافی در مقابل پرتو ایکس را نشان می‌داد. مونومر 4-IEMA (شکل ۳-۱) از واکنش هیدروکسی اتیل متاکریلات با ۴-یدوبنزوئیل کلراید به دست می‌آید [۶۷].



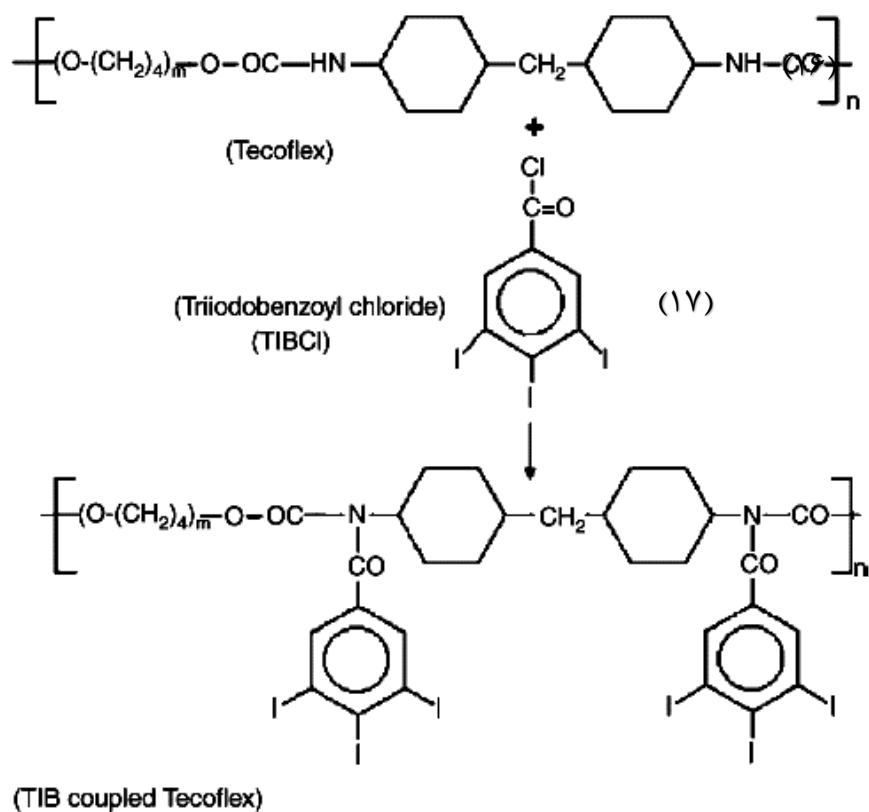
شکل ۳-۱ مونومر ۲-(۴-یدوبنزوئیلوکسی)-اتیل متاکریلات (4-IEMA).

در سال ۲۰۰۵ به منظور درمان امراض ناشی از دیسک ستون فقرات، هیدروژل‌های رادیوپاک از طریق کوپلیمریزاسیون ۲-(۴-یدوبنزوئیلوکسی)-اتیل متاکریلات (4-IEMA) با مونومرهای آب‌دوست *N*-وینیل-۲-پیرولیدینون (NVP) (۱۴) و ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA) (۱۵) در نسبت‌های مختلف مولی تهیه شده‌اند (شکل ۴-۱) [۴۲].

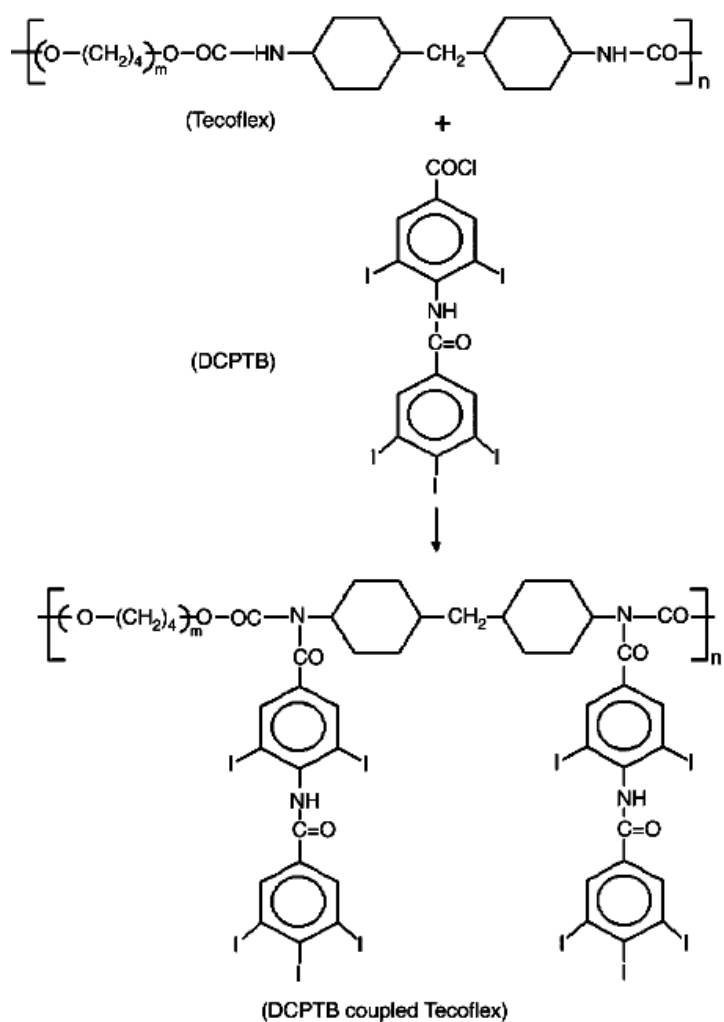
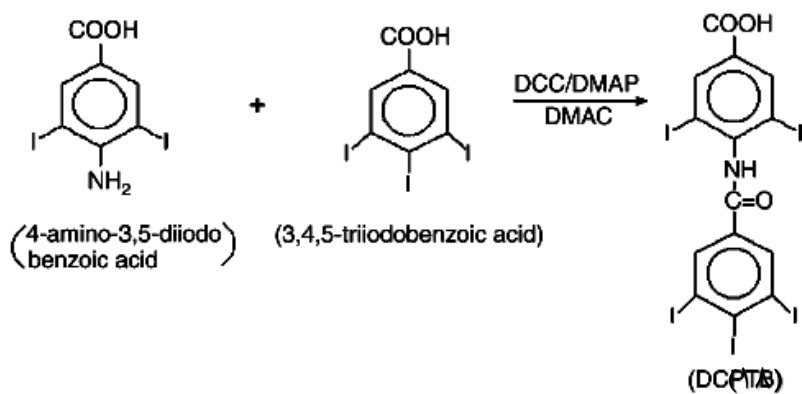


شکل ۴-۱ مونومرهای *N*-وینیل-۲-پیرولیدینون (NVP)، ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA).

در سال ۲۰۰۶ پلی‌یورتان آلیفاتیک تجاری با نام تکوفلکس (۱۶)، با استفاده از ترکیبات یددار ۵،۴،۳-تری‌یدوبنزوئیل کلراید (TIBCl) (۱۷) (طرح ۵-۱) و *N*-(۲،۶-دی‌یدو-۴-کربوکسی فنیل)-۵،۴،۳-تری‌یدوبنزآمید (DCPTB) (۱۸) (طرح ۶-۱) اصلاح شده است که فرآورده نهایی از کدورت مطلوبی در مقابل پرتو ایکس برخوردار بوده است [۵۷].

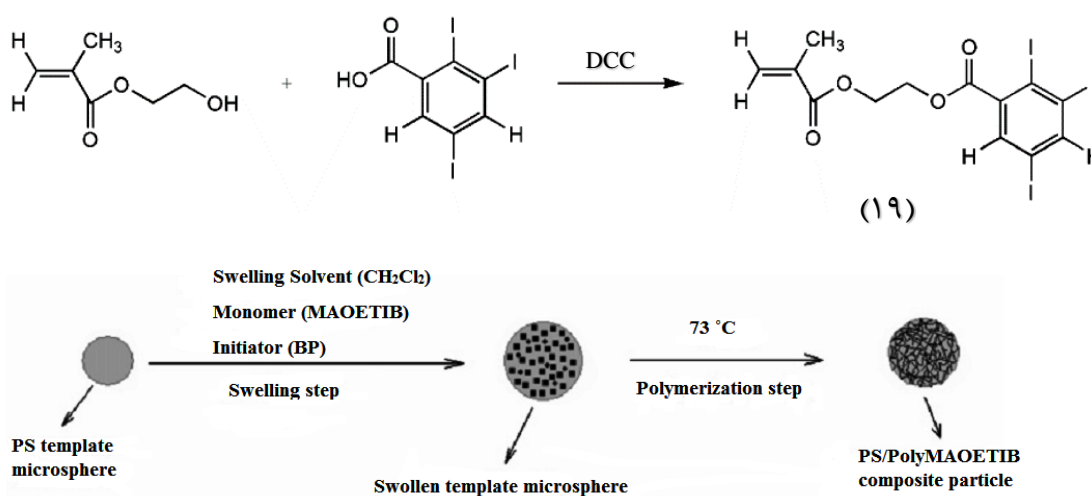


طرح ۵-۱ اصلاح تکوفلکس با استفاده از ۵،۴،۳-تری‌یدوبنزویل کلراید (TIBCl).



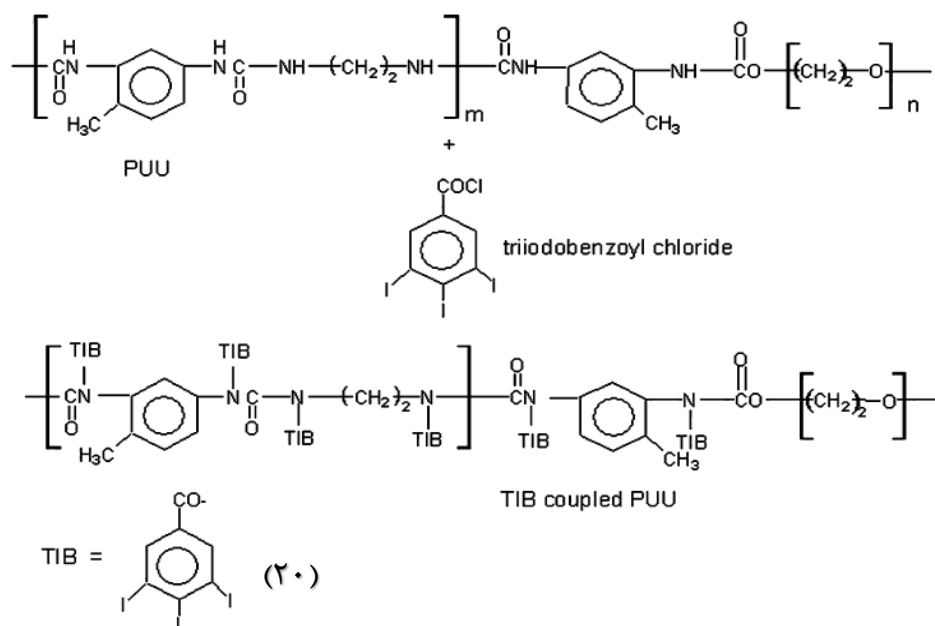
طرح ۶-۱ اصلاح تکوفلکس با استفاده از *N*-(۲،۶-دی‌ایدو-۴-کربوکسی‌فنیل)-۵،۴،۳-تری‌یدوبنزآمید (DCPTB).

در سال ۲۰۰۶ ذرات کوپلیمری رادیوپاک در مقیاس میکرو با استفاده از پلی استایرن به عنوان قالب مولکولی و پلی (۲-متاکریلوییلوکسی اتیل)-۵،۳،۲-تری یدوبنزوات طی فرایند یک مرحله‌ای سنتز شده‌اند. برای این منظور، مونومر یددار ۲-(متاکریلوییلوکسی اتیل)-۵،۳،۲-تری یدوبنزوات (۱۹) در امولسیون متیلن کلراید محتوی قالب مولکولی یکنواختی از جنس پلی استایرن و بنزوئیل پروکساید به عنوان آغازگر در دمای 73°C پلیمر شده است (طرح ۷-۱) [۳۷].



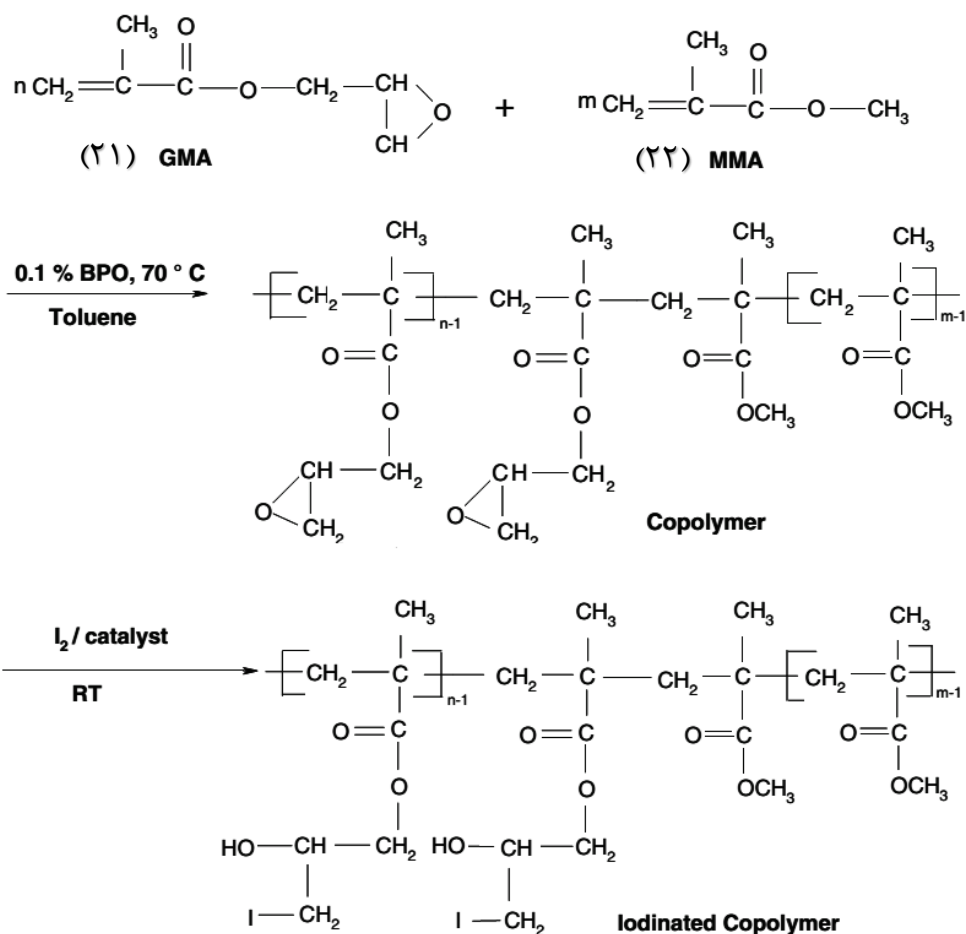
طرح ۷-۱ روش تهیه و پلیمریزاسیون امولسیونی مونومر یددار ۲-(متاکریلوییلوکسی اتیل)-۵،۳،۲-تری یدوبنزوات.

در سال ۲۰۰۷ بهینه‌سازی پلی (پورتان اوره) ساخته شده از ۴،۲-تولین دی ایزوسیانات، پلی (اتیلن گلیکول) و اتیلن دی آمین با استفاده از مشتقات ۵،۴،۳-تری یدوبنزویک اسید (TIB) (۲۰) گزارش شده است (طرح ۸-۱). استخلاف ۵،۴،۳-تری یدوبنزویل به صورت گروه‌های آویزان روی زنجیره اصلی پلیمر قرار گرفته و کدورت مورد نظر را در مقابل پرتو ایکس فراهم کرده است [۳۴].



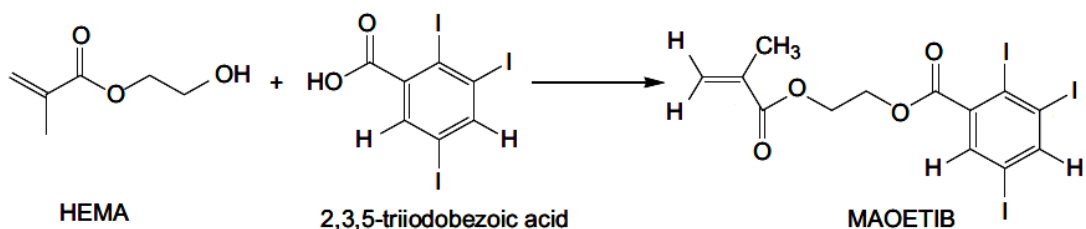
طرح ۸-۱ بهینه‌سازی پلی‌یورتان‌آور (ساخته شده از ۴،۲-تولیلن‌دی‌ایزوسیانات با استفاده از مشتقات تری‌یدوبنزویک اسید.

دسته جدیدی از کوپلیمرها در سال ۲۰۰۹ با استفاده از مونومرهای گلیسیدیل متاکریلات (GMA) (۲۱) و متیل متاکریلات (MMA) (۲۲) سنتز و شناسایی شده‌اند (طرح ۹-۱). افزایش هسته‌دوستی ید به این کوپلیمر منجر به واکنش حلقه‌گشایی اپوکسید می‌شود و در نتیجه با قرار گرفتن اتم ید در ساختار پلیمر، کدورت موردنظر برای مصارف پزشکی فراهم می‌شود [۳۸].



طرح ۹-۱ کوپلیمریزاسیون مونومر متیل متاکریلات با گلیسیدیل متاکریلات و یددار کردن فرآورده نهایی.

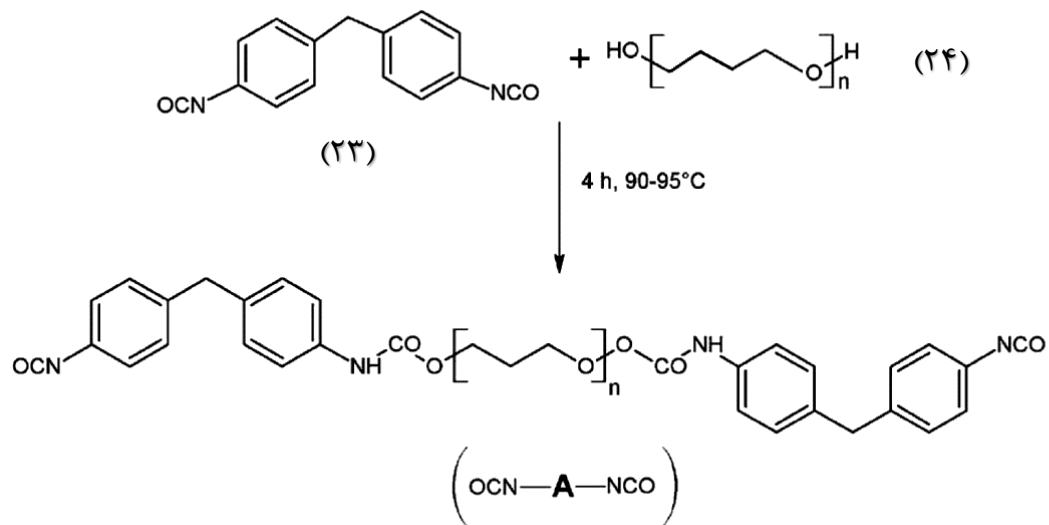
در سال ۲۰۱۰ ذرات دارای کدورت میکرومتری با استفاده از کوپلیمریزاسیون مونومر ۲- (متاکریلوکسی اتیل)-۵،۳،۲-تری یدو بنزوات (MAOETIB) (۱۹) و گلیسیدیل متاکریلات با روش پلیمریزاسیون امولسیونی انجام شده است (طرح ۱۰-۱). همچنین ذرات میکرومتری هسته-پوسته با استفاده از این کوپلیمر و ذرات مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ طی فرایند رشد مرحله‌ای لایه نازک اکسید آهن بر روی هسته تهیه و خواص کدورت و مغناطیسی آنها به وسیله تصویربرداری پرتو ایکس بررسی شد [۳۵].



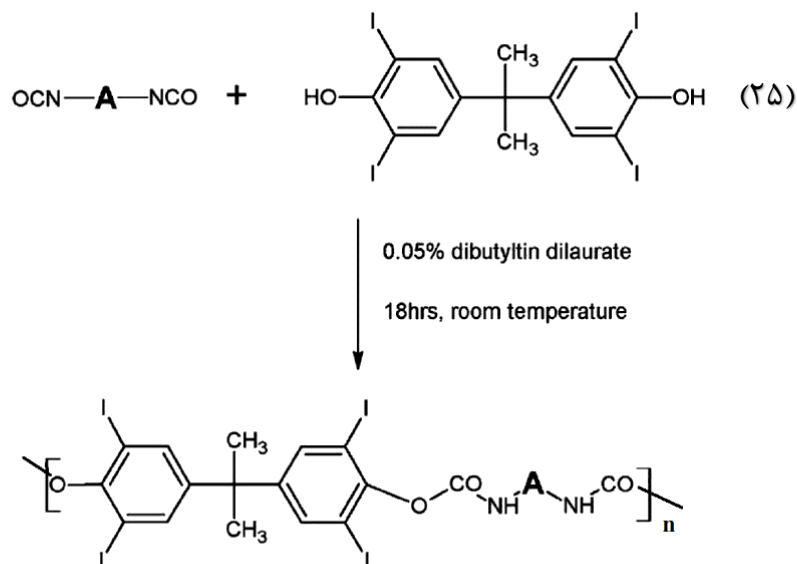
طرح ۱-۱ تهیه مونومر ۲-(متاکریلوکسی اتیل)-۵،۳،۲-تری‌یدو بنزوات (MAOETIB).

سنتز و شناسایی پلی‌یورتان با خاصیت کدورت فوق‌العاده در مقابل پرتو ایکس، برای مصارف پزشکی در سال ۲۰۰۹ گزارش شده است. برای این منظور، ابتدا پیش‌پلیمر با استفاده از ترکیبات ۴،۴-متیلن‌بیس(فنیل‌ایزوسیانات) (MDI) (۲۳) و پلی(تترامتیلن گلیکول) (PTMO) (۲۴) سنتز شده است. ترکیب دی‌ایزوسیانات به دست آمده از مرحله اول با ترکیب ۴،۴-ایزوپروپیلیدین‌بیس(۶،۲-دی‌یدوفنول) (IBPA) (۲۵) وارد واکنش شده و پلی‌یورتان حاوی اتم‌های ید به دست آمده است (طرح ۱-۱۱). به منظور ساخت ترکیب IBPA، از بیس‌فنول A استفاده شده است [۵۸].

STEP 1

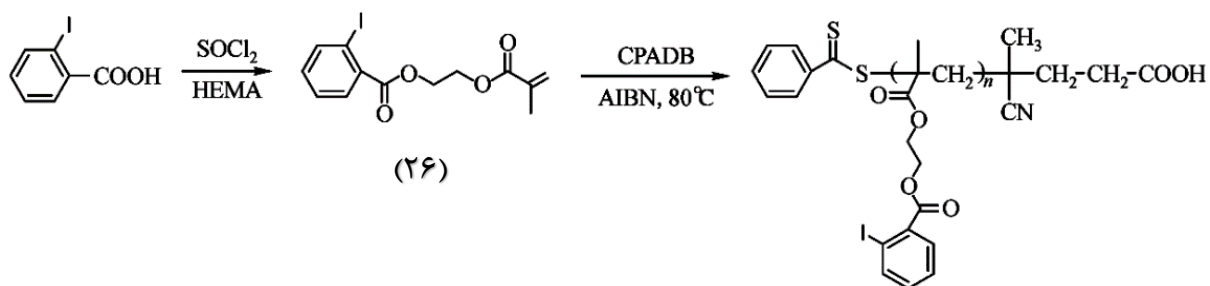


STEP 2

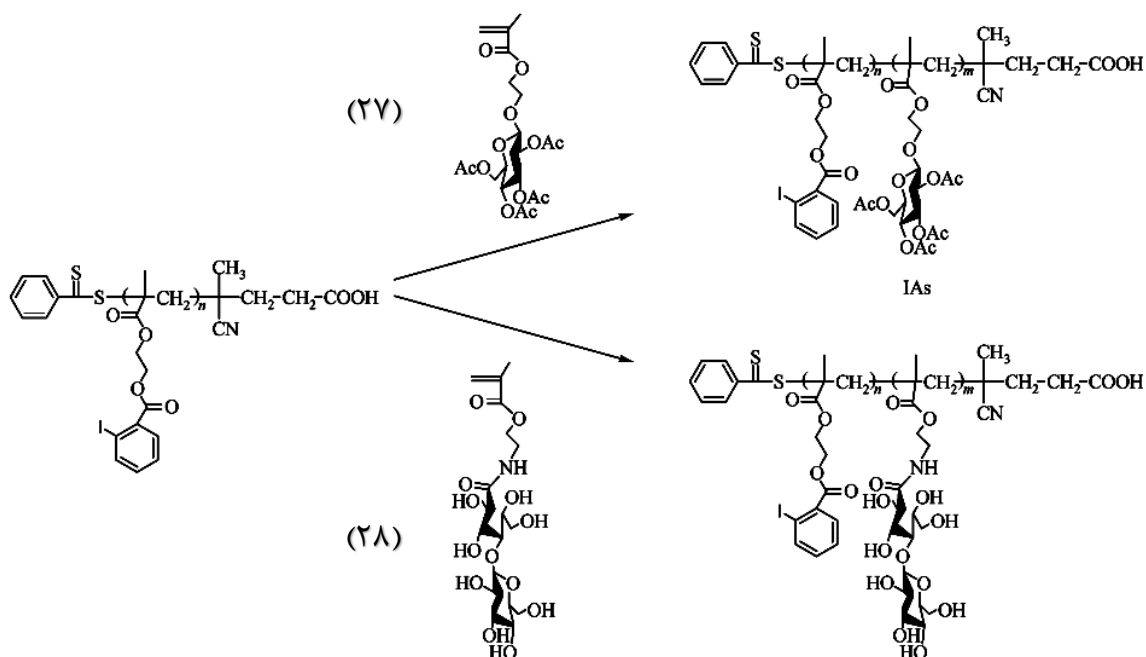


طرح ۱-۱۱ تهیه پلی یورتان یددار با استفاده از ترکیبات ۴،۴-متیلین بیس (فنیل ایزوسیانات)، پلی (تترامتیلین گلیکول) و ۴،۴-ایزوپروپیلیدین بیس (۶،۲-دی پدوفنول).

در سال ۲۰۱۰ پلیمریزاسیون انتقال زنجیر افزایشی-شکست برگشت پذیر^۱ (RAFT) مونومر ۲-۲-یدوبنزوئیل اتیل)متاکریلات (2-IEMA) (۲۶) در حلال بنزن با استفاده از ترکیب ۴-سیانوپنتانویک اسید دی تیوبنزوات (CPADB) به عنوان عامل انتقال زنجیر برای تهیه پلیمرهای یددار بر پایه متاکریلات انجام شده است. همچنین کوپلیمریزاسیون دسته‌ای ۲-۲-یدوبنزوئیل اتیل)متاکریلات (2-IEMA) با مونومر ۲-۲-(۶،۴،۳،۲-تترا-*O*-استیل-D-β-گلوکوزیلوکسی) اتیل متاکریلات (AcGEMA) (۲۷) و ۲-لاکتو-بی‌انامیدواتیل متاکریلات (LAMA) (۲۸) برای ساخت گلیکوپلیمرهای رادیوپاک، مورد بررسی قرار گرفته است. میزان کدورت این پلیمرها نسبت به پرتو ایکس با استفاده از روش‌های معمول عکس برداری پزشکی آزمایش شده است (طرح ۱-۱۲) [۶۲].

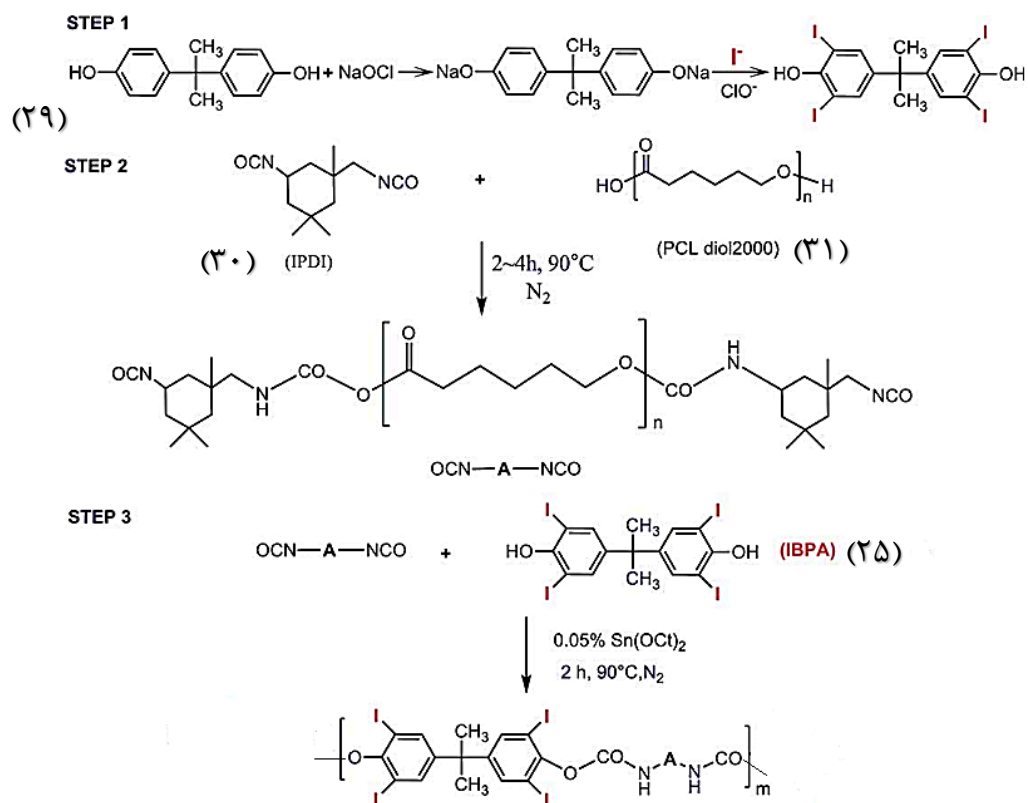


^۱-Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization



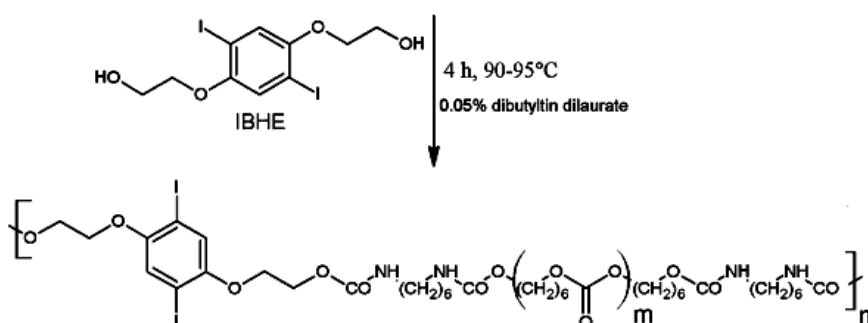
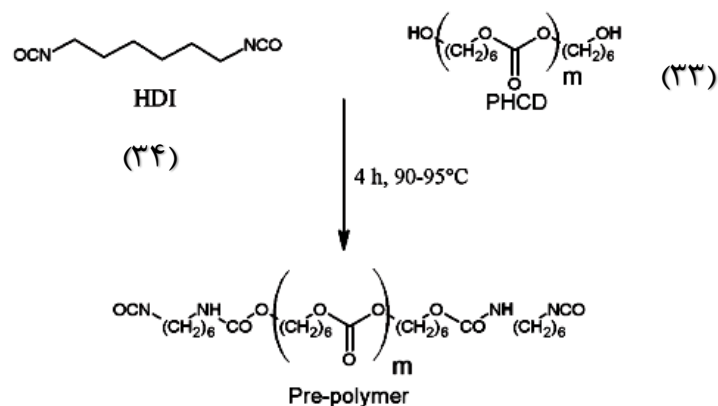
طرح ۱۲-۱ تهیه کوپلیمرهای رادیوپاک با استفاده از مونومر ۲-(۲-یدوبنزوئیل اتیل)متاکریلات (2-IEMA).

پلی(استر-یورتان) رادیوپاک یددار با خاصیت زیست-تخریب پذیری با استفاده از ترکیبات بیس فنول (۲۹) A، ایزوفورن دی ایزوسیانات (۳۰) و پلی(ε-کاپرولاکتون) دی آل (۳۱) در سال ۲۰۱۳ ساخته شده است. در مرحله اول، پلی کاپرولاکتون با دی ایزوسیانات وارد واکنش شده و سپس ترکیب دی ایزوسیانات جدید با ترکیب بیس فنول A یددار (۲۵) در حضور کاتالیزور قلع وارد واکنش می شود و پلی(استر-یورتان) مورد نظر به دست می آید (طرح ۱۳-۱) [۲۹].



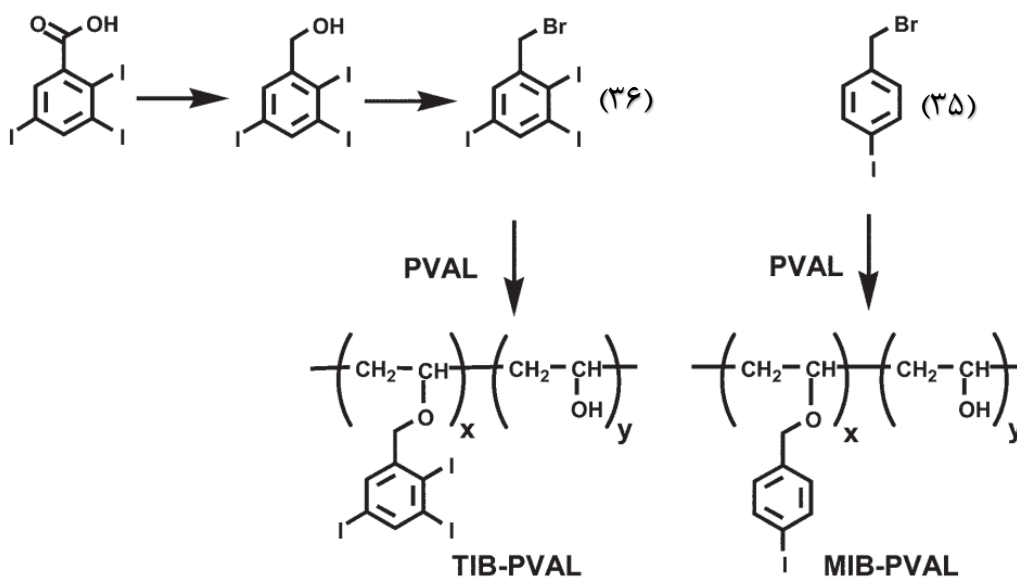
طرح ۱۳-۱ تهیه پلی(استر-یورتان) رادیوپاک یددار زیست-تخریب پذیر با استفاده از ترکیب پلی(ε-کاپرولاکتون) دی‌آل.

پلی‌یورتان رادیوپاک جدیدی با استفاده از ترکیب یددار جدید ۲،۲'-(۵،۲-دی‌یدو-۱،۴-فنیلن) بیس (اکسی) دی‌اتانول (DBD) (۳۲) به‌عنوان زنجیرگستر در سال ۲۰۱۳ طراحی شده است. ترکیب یددار مورد نظر از طریق یددار کردن هیدروکینون بیس (۲-هیدروکسی اتیل) اتر به دست آمده است. از واکنش DBD، پلی(هگزامتیلن کربنات) دی‌آل (۳۳) و ۶،۱-هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (۳۴) پلی‌یورتان رادیوپاک مورد نظر حاصل شده است (طرح ۱۴-۱) [۶۸].



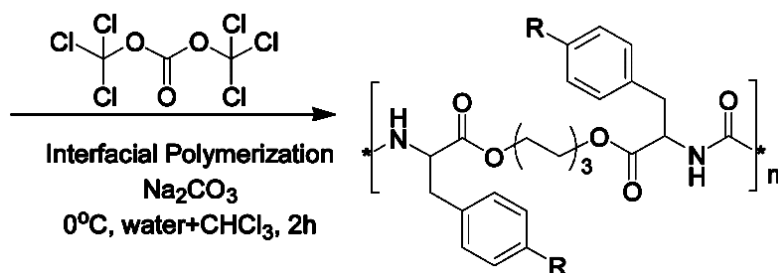
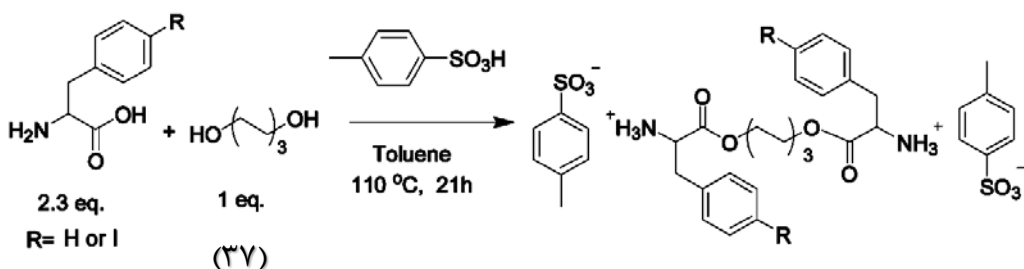
طرح ۱-۱۴ واکنش یددار کردن هیدروکینون بیس (۲-هیدروکسی اتیل) اتر و مراحل ساخت پلی یورتان یددار.

در سال ۲۰۱۴ پلی (وینیل الکل) توسط عوامل رادیوپاک ۴-یدوبنزیل برمید (۳۵) و ۲،۳،۵-تری یدوبنزیل برمید (۳۶) اصلاح شد. پلیمرهای رادیوپاک به دست آمده در آمبولیزاسیون مورد استفاده قرار گرفته است (طرح ۱-۱۵). این پلیمرها در ساختار خود دارای ۷۰-۴۰٪ وزنی اتم ید بوده و از نظر گرانبوی، کدورت و خواص مکانیکی، خواص فیزیکی بهتری نسبت به مایعات امبولیک دارای ذرات معدنی از خود نشان داده است [۴۳].



طرح ۱-۱۵ بهینه‌سازی پلی(وینیل الکل) به وسیله‌ی ترکیب ۴-یدوبنزیل برمید و ۲،۳،۵-تری‌یدوبنزیل برمید.

در سال ۲۰۱۴ سنتز و شناسایی پلی(استر-اوره)های جدید بر پایه فنیل‌آلانین یددار گزارش شده است. ۶،۱-هگزاندی‌آل (۳۷) به صورت جداگانه با ترکیبات ۴-یدو-L-فنیل‌آلانین و L-فنیل‌آلانین برای ساخت مونومرهای بیس-(۴-یدو-L-فنیل‌آلانین)-۶،۱-هگزاندی‌آل-دی‌استر و بیس-(L-فنیل‌آلانین)-۶،۱-هگزاندی‌آل-دی‌استر وارد واکنش شده است (طرح ۱-۱۶). استفاده از نسبت‌های استوکیومتری مختلف مونومرها در ترکیب اولیه، خواص متفاوت حرارتی، مکانیکی و کدورتی را در فرآورده‌های نهایی نشان داده است [۶۹].



طرح ۱۶-۱ سنتز دو مرحله‌ای پلی(استر-اوره)های بر پایه آمینو اسید فنیل آلانین.

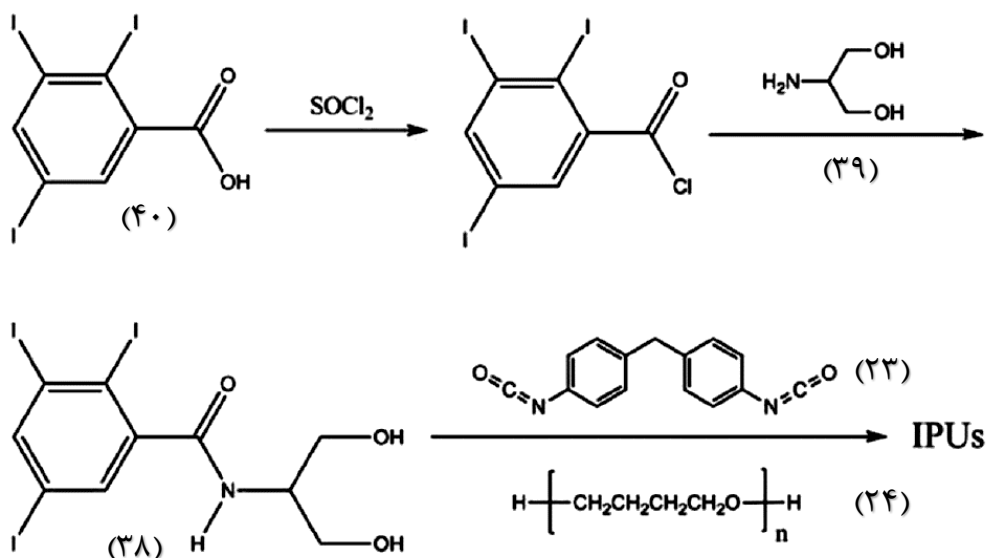
در سال ۲۰۱۵ پلی یورتان رادیوپاک جدیدی با استفاده از ۴،۴-دی فنیل متان دی ایزوسیانات

(MDI) (۲۳) و پلی(تترامتیلن اکساید) (PTMO) (۲۴) و ترکیب زنجیر گستر جدید N-(۳،۱)-

دی هیدروکسی پروپان-۲-یل)-(۵،۳،۲-تری یدوبنزامید (NTIBA) (۳۸) ساخته شده است (طرح ۱۷-۱).

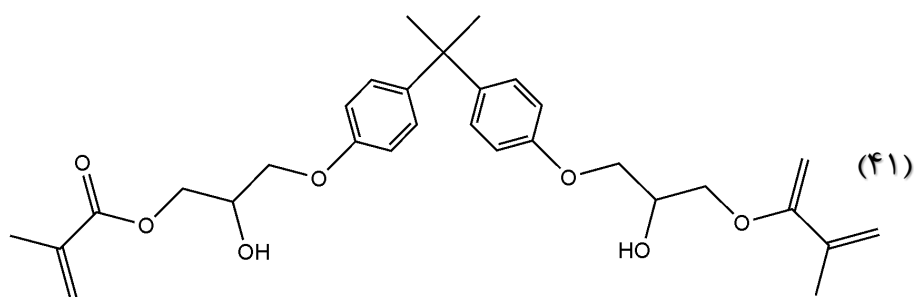
ترکیب یددار جدید طی واکنش دو مرحله‌ای با استفاده از ۲-آمینوپروپان-۳،۱-دی آل (۳۹) و ۵،۳،۲-

تری یدوبنزوئیک اسید (۴۰) با بازده بالا ساخته می شود [۷۰].



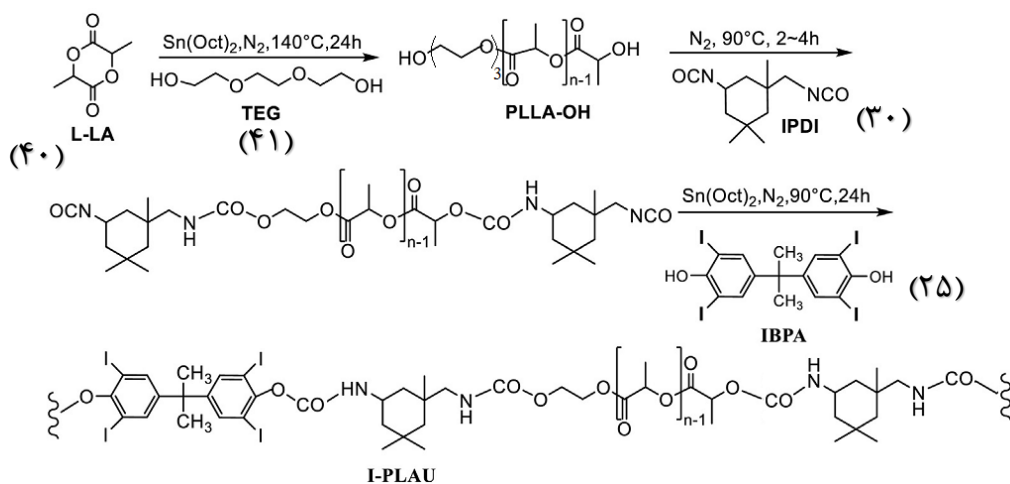
طرح ۱۷-۱ مراحل تهیه پلی یورتان یددار با استفاده از *N*-(۳،۱-دی هیدروکسی پروپان-۲-یل)-۵،۳،۲-تری یدوبنزامید.

در سال ۲۰۱۷ کامپوزیت‌های رادیوپاک با استفاده از الیاف شیشه سیلان دار R338-2400 به عنوان عامل کدورت طراحی و ساخته شده‌اند. مونومر ۲-هیدروکسی-۳-(متاکریلویلیوکسی) پروپیل-۵،۳،۲-تری یدوبنزوات (HMTIB) (۹) با نسبت‌های مختلفی از متیل متاکریلات و ۲،۲-بیس [۴-(۲-هیدروکسی-۳-متاکریلویلیوکسی پروپیل)-فنیل] پروپان (Bis-GMA) (۴۱) (شکل ۵-۱) مخلوط می‌شود تا رزین مورد نظر حاصل شود [۷۱].



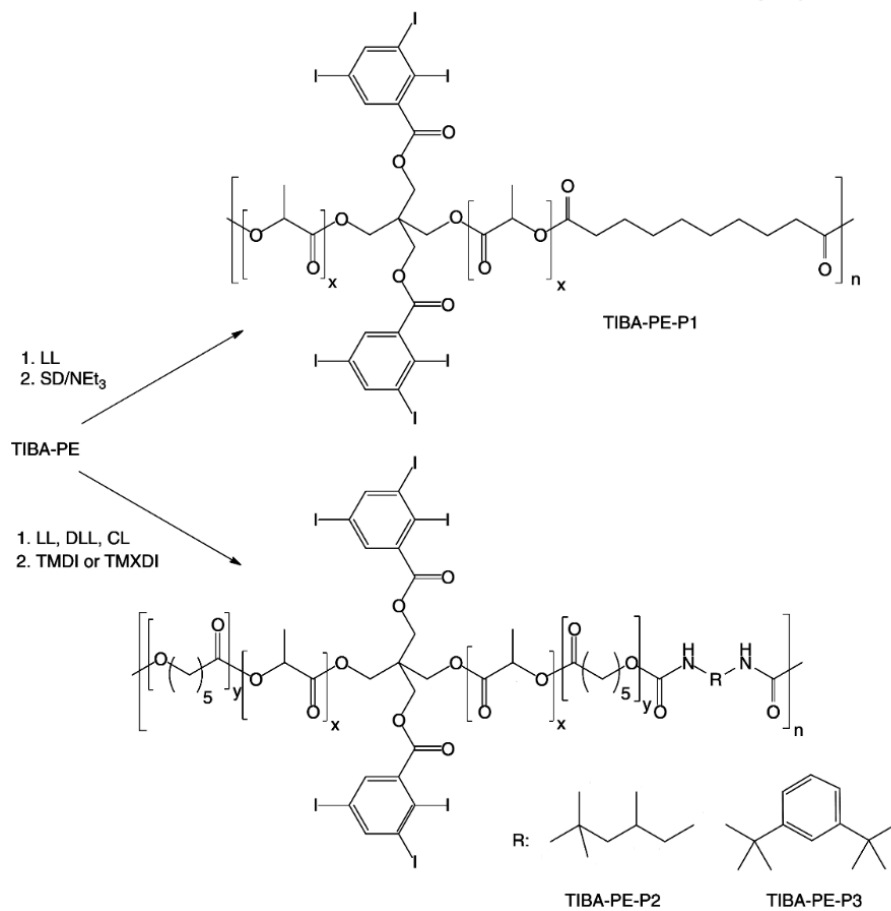
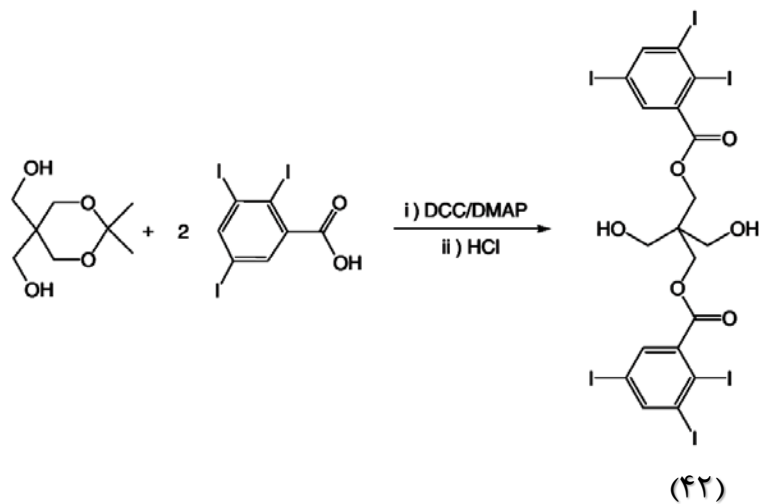
شکل ۵-۱ ۲،۲-بیس [۴-(۲-هیدروکسی-۳-متاکریلویلیوکسی پروپیل)-فنیل] پروپان (Bis-GMA).

در سال ۲۰۱۷ دانه‌های پلیمری با خاصیت کدورت ذاتی با استفاده از ۴،۴-ایزوپروپیلیدین دی- (۲،۶-دی‌یدوفنول) (IBPA) (۲۵) به‌عنوان عامل رادیوپاک ساخته شده است. برای این منظور، پلی(لاکتیک اسید) با استفاده از ترکیبات L-لاکتید (۴۰) و تری(اتیلن گلیکول) (۴۱) ساخته شده و سپس از طریق واکنش با ترکیب ایزوفورن دی‌ایزوسیانات (۳۰)، پیش‌پلیمر مربوطه به دست آمده است. از واکنش پیش‌پلیمر تهیه شده و IBPA، پلی(لاکتیک اسید)-پلی‌یورتان موردنظر حاصل شده است (طرح ۱۸-۱) [۷۲].



طرح ۱۸-۱ تهیه پلی(لاکتیک اسید)-پلی‌یورتان با استفاده از ۴،۴-ایزوپروپیلیدین دی- (۲،۶-دی‌یدوفنول) (IBPA).

در سال ۲۰۱۴ پلی‌استر و پلی(استر-یورتان)های رادیوپاک زیست-تخریب پذیر از طریق پلیمریزاسیون باز شدن حلقه ترکیبات D/L-لاکتید و کاپرولاکتون توسط مولکول یددار ۲،۲-بیس(هیدروکسی متیل) پروپان-۱،۳-دی‌ایل بیس (۲،۳،۵-تری‌یدوبنزوات (TIBA) (۴۲) به دست آمده است. به‌منظور افزایش طول زنجیر، از مشتقات مختلف دی‌اسید کلرید و یا دی‌ایزوسیانات استفاده شده است (طرح ۱-۱۹). آزمایش‌های کدورت سنجی میزان کدورت این پلیمرها را در حدود ۱۲۴٪-۶۰ نمونه مرجع آلومینیمی نشان داده است [۷۳].



طرح ۱۹-۱ تهیه پلی استر و پلی (استر-یورتان) های رادیوپاک زیست-تخریب پذیر از طریق پلیمریزاسیون باز شدن حلقه ترکیبات L, DL-لاکتید و کاپرولاکتون.

۱-۳ نانو فناوری

نانومکانیک، شاخه‌ای از نانوفناوری قلمداد می‌شود که بر روی خواص مکانیکی بنیادی سیستم‌های فیزیکی در مقیاس نانو تمرکز می‌کند. این رشته از علم نانو، در تلاقی علمی همچون مکانیک کلاسیک، فیزیک حالت جامد، مکانیک آماری، علم مواد و شیمی کوانتوم ظهور پیدا کرده و به زیربنایی برای علم نانو تکنولوژی تبدیل شده است. نانومکانیک، به بحث و بررسی خواص مکانیکی نانو ساختارهای مهندسی و نانو سیستم‌ها از جمله نانوذرات، نانویودرها، نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها، نانوتیوب‌ها مثل کربن نانوتیوب‌ها (CNTs) و بورونیتريد نانوتیوب‌ها (BNNTs)، نانولایه‌ها، نانوغشاها، نانوپوشش‌ها و نانوکامپوزیت‌ها می‌پردازد. به‌طور کلی نانوفناوری را علم ساخت، پردازش، شناسایی و به کار بردن مواد و سیستم‌هایی با ابعادی در مقیاس ۱۰۰-۱/۰ نانومتر تعریف می‌نمایند. کاهش ابعاد تا مقیاس نانو، باعث به وجود آمدن خواص جدید و فوق‌العاده فیزیکی، شیمیایی، زیستی و کاربردی می‌شود [۷۴].

امروزه نانوفناوری یکی از زمینه‌های مورد علاقه پژوهشگران برای تحقیق در تمامی شاخه‌های علوم فنی و مهندسی، نانوبیوتکنولوژی، نانو سیستم‌ها و نانوالکترونیک می‌باشد که رشته‌های مربوط به علوم و فناوری پلیمر از جمله نانوکامپوزیت‌ها نیز در این دسته قرار می‌گیرند.

۱-۳-۱ نانوکامپوزیت‌های پلیمری

نانوکامپوزیت‌ها مواد چندفازی می‌باشند که حداقل یکی از فازهای آنها دارای یک، دو و یا سه بُعد کمتر از صد نانومتر می‌باشد [۷۵]. خواص این مواد مرکب، تلفیقی از مشخصات هر کدام از اجزا به‌صورت جداگانه می‌باشد و به‌طور کلی بر اساس نوع ساختار زمینه، به سه دسته اصلی تقسیم‌بندی می‌شوند:

۱- نانوکامپوزیت‌های پایه سرامیکی^۱ (CMNC)

۲- نانوکامپوزیت‌های پایه فلزی^۲ (MMNC)

۳- نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری^۳ (PMNC)

استفاده از نانوفناوری در زمینه پلیمر دارای سابقه طولانی می‌باشد؛ به‌گونه‌ای که پیش از آغاز عصر نانو و شناخته شدن آن به این نام، موادی در اندازه نانو در علم پلیمر مورد استفاده قرار می‌گرفتند. به‌عنوان مثال، مخلوط‌های پلیمری با بخش‌های مجزا، می‌توانند دارای ابعاد نانو باشند؛ ساختارهایی مانند کوپلیمرهای دسته‌ای، غشاهای نامتقارن با فضاهای خالی درونی، ذرات نیمه‌امولسیون و همچنین سطوح بین ذرات در مخلوط‌های پلیمری و کامپوزیت‌ها دارای مورفولوژی‌های نانو می‌باشند.

استفاده از مواد معدنی به‌عنوان تقویت‌کننده در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری، دریچه جدیدی را در زمینه ترکیبات پلیمری و علم مواد گشوده است. اولین مطالعات برای ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری با استفاده از مواد با ساختار لایه‌ای در سال ۱۹۵۰ انجام شده است؛ اما نخستین نتایج جالب توجه و چشمگیر حدود چهار سال بعد در اوایل دهه ۱۹۹۰ توسط پژوهشگران شرکت تحقیقاتی تویوتا^۴ در کشور ژاپن در سطح دانشگاهی و صنعتی برای تولید نانوکامپوزیت نایلون ۶ و مونتوریلونیت ارائه شد. نتایج نشان دادند که استفاده از مقادیر بسیار کم این ماده معدنی، باعث بهبود چشمگیر خواص حرارتی و مکانیکی نایلون ۶ می‌شود. در دهه‌های اخیر، تقویت الاستومرها با استفاده از الیاف کربن، سیلیکات‌های کلوئیدی، الیاف طبیعی (مثل الیاف پنبه نسوز) و همچنین تهیه نانوکامپوزیت‌هایی با ساختار ترکیبی آلی-معدنی از طریق فرایند سُل-ژل مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند. ابعاد ساختاری کوچک و همچنین

۱- Ceramic matrix nanocomposite

۲- Metal matrix nanocomposite

۳- Polymer matrix nanocomposite

۴- Toyota research group

نسبت زیاد «مساحت سطح به حجم» واحدهای ساختاری نانوذرات، موجب شده است تا نانوکامپوزیت‌ها رفتارهای متفاوتی را نسبت به کامپوزیت‌های معمولی با ابعاد میکرو از خود به نمایش بگذارند [۷۶-۸۶]. یکی از دلایل اصلی گرایش به مبحث نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری، بهینه‌سازی خواص پلیمرها با استفاده از نانولوله‌های کربنی، نانوالیاف کربنی، نانوذرات فلزی، ترکیبات لایه‌ای مانند خاک رس و گرافیت (گرافن) و سایر پرکننده‌های معدنی بوده است.

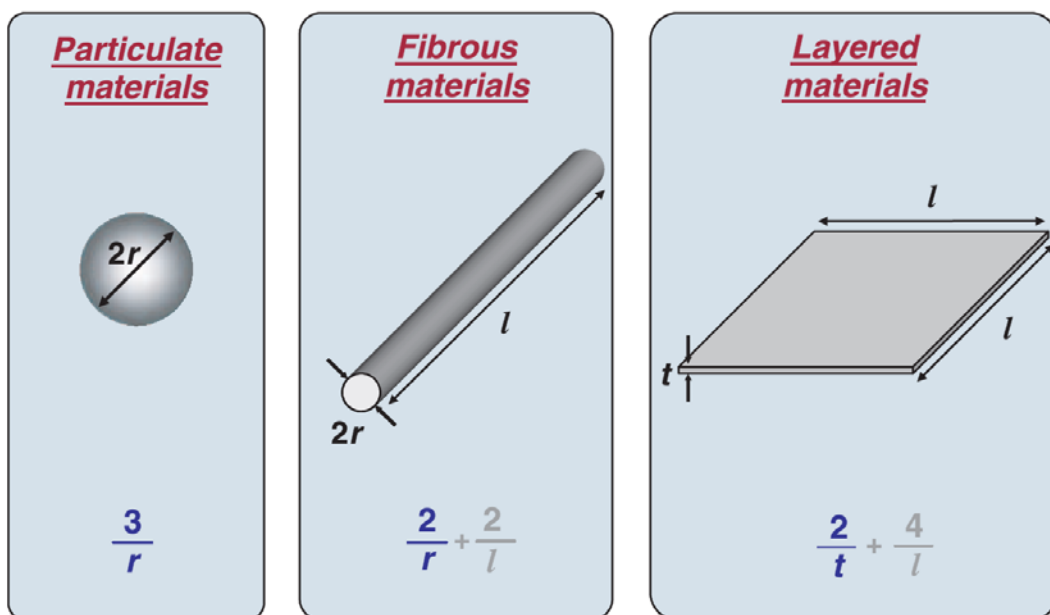
در مبحث نانوکامپوزیت‌های پلیمری دو مفهوم «کامپوزیت» و «مواد با ابعاد نانو» با یکدیگر ترکیب شده‌اند. این مواد شامل یک بخش پلیمری آلی و بخش دیگر تقویت‌کننده‌های معدنی با اندازه‌های نانو می‌باشند و به این علت محصول نهایی را نانوکامپوزیت می‌نامند. تغییر ابعاد مواد پرکننده از مقیاس میکرو به نانو تغییرات چشمگیری را در خواص فیزیکی به همراه می‌آورد. نتایج نشان می‌دهند که پرکننده‌هایی با اندازه نانو حتی در مقادیر بسیار کم (۵٪ درصد وزنی) تأثیر بسیار زیادی در بهبود خواص فرآورده نهایی دارند [۷۴]؛ بنابراین چالش بزرگ در علم پلیمر، وسعت بخشیدن به کاربرد پلیمرها در زمینه‌های مختلف از طریق بهینه‌سازی خواصی نظیر استحکام ساختاری، سختی، عایق بودن، ضد میکروبی، مقاومت در برابر آتش و پایداری حرارتی می‌باشد. کاربرد فراوان پلیمرهایی از جمله پلی‌اولفین‌ها، پلی‌استرها، پلی‌آمیدها و پلی‌یورتان‌ها در صنایع مختلف، اهمیت بهینه‌سازی خواص فیزیکی و شیمیایی آنها را بیش از پیش نشان می‌دهد. به همین علت در سال‌های اخیر، تهیه و شناسایی انواع نانوکامپوزیت‌های پلیمری در میان انواع دیگر کامپوزیت‌ها، کانون توجهات بسیاری از دانشمندان بوده است [۷۷، ۷۸، ۸۷].

۱-۴ انواع مواد تقویت‌کننده مورد استفاده در تهیه نانوکامپوزیت‌ها

انتخاب یک پلیمر مناسب برای کاربردی خاص، به مشخصات مکانیکی، الکتریکی، نوری و مغناطیسی آن بستگی داشته و خواصی نظیر تعادل خصلت آبدوستی/آبگریزی، پایداری شیمیایی، زیست-سازگاری و

ویژگی‌های شیمیایی (حلال‌پوشی، جذب رطوبت، شکل‌پذیری) فاکتورهای مهمی در انتخاب پلیمرها محسوب نمی‌شوند. معمولاً پلیمرها نسبت به فلزات و سرامیک‌ها از خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی مطلوبی برخوردار نمی‌باشند. بسیاری از هوموپلیمرها، کوپلیمرها، مخلوط‌های پلیمری و پلیمرهای بهینه‌شده مشخصات فیزیکی و شیمیایی موردنظر را برای کاربرد در زمینه‌های مختلف ندارند؛ لذا بهینه‌سازی خواص و تقویت ساختار آنها از طریق وارد نمودن مواد پرکننده از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد. استفاده از ذرات معدنی نه تنها باعث افزایش مقاومت حرارتی و مکانیکی پلیمرها می‌شود، بلکه خواص جدیدی را در پلیمرها به وجود می‌آورد که به ماهیت شیمیایی، ساختار، اندازه و ساختار بلوری نانوذره بستگی دارد. در واقع ذرات معدنی باعث بهبود خواص مکانیکی، حرارتی، الکترونیکی، مغناطیسی، اکسایش-کاهش، دانسیته و ضریب شکست پلیمرها شده و در مقابل، پلیمرها باعث سهولت فرایند فرم‌دهی و عمل‌آوری کامپوزیت‌ها می‌شوند [۸۷]؛ بنابراین هدف اصلی از افزودن نانوذرات، وسعت بخشیدن به دامنه کاربرد پلیمرها با حفظ خواص اولیه و در عین حال افزودن خصوصیات جدید می‌باشد [۷۸].

نانومواد بر اساس ساختار هندسی، در سه گروه ذرات، ترکیبات لایه‌ای و الیاف قرار می‌گیرند. ساختار هندسی و رابطه نسبی مساحت سطح با حجم نانوذرات، در شکل ۱-۶ نشان داده شده است. با توجه به قسمت اول معادلات در الیاف و مواد لایه‌ای، نسبت مساحت سطح به حجم، خصوصاً در ابعاد نانو، غالب می‌باشد؛ درحالی‌که قسمت دوم معادله ($2/1$ و $4/1$) تأثیر بسیار کمی داشته و غالباً از آن صرف‌نظر می‌شود؛ بنابراین کاهش قطر ذره، ضخامت لایه و یا قطر الیاف از مقیاس میکرومتر به نانومتر، افزایش سه برابری نسبت مساحت سطح به حجم را به دنبال خواهد داشت [۸۹،۸۸].



شکل ۶-۱ طرح هندسی نانوذرات مختلف و رابطه نسبی مساحت سطح به حجم آنها.

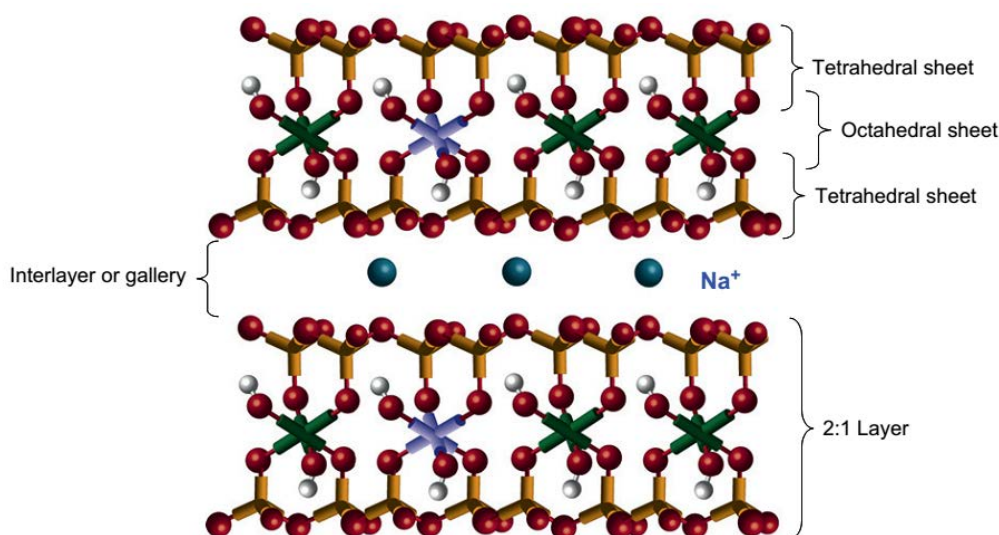
بر این اساس، کربن سیاه، نانوذرات سیلیکا و سیلسسکوئیکسان‌های^۱ الیگومری چندوجهی (POSS) در دسته نانوذرات، نانوالیاف و نانولوله‌های کربنی در دسته الیاف قرار می‌گیرند [۸۹]. زمانی که ماده پرکننده، ضخامت (قطر) نانومتری، نسبت ابعاد^۲ بالا (۳۰-۱۰۰۰) و ساختار مسطح داشته باشد، به‌عنوان نانوماده با ساختار لایه‌ای در نظر گرفته می‌شود [۹۰]. تغییر ابعاد طولی از مقیاس متر (قطعات کامپوزیت نهایی)، مایکرومتر (قطر الیاف) و کمتر از میکرومتر (بین فازهای زمینه/الیاف) به مقیاس نانومتر (قطر نانولوله) زمینه را برای ارائه رویکردهای نوین در زمینه پردازش، شناسایی و مدل‌سازی نسل جدید کامپوزیت‌ها فراهم می‌نماید. درک کامل از رفتار مواد از سطح ماکروسکوپی تا اتمی و دانستن چگونگی تأثیر مقیاس نانو بر روی خواص محصول، طراحی نانوساختارها و کامپوزیت‌ها را تسهیل می‌کند [۹۱].

۱- Silsesquioxane

۲- Aspect ratio

۱-۵ مونتموریلونیت (خاک رس)

از بین موادی که پتانسیل لازم برای تشکیل نانوکامپوزیت را دارند، ترکیبات بر پایه خاک رس و سیلیکات‌های لایه‌ای به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند. علت این امر، دسترسی آسان به مواد رسی اولیه و همچنین نوع ساختار (صفحه‌ای و لایه‌ای) آنها می‌باشد. سیلیکات‌های لایه‌ای مورد استفاده در سنتز نانوکامپوزیت‌ها، مواد معدنی طبیعی یا سنتزی بوده که از لایه‌های بسیار نازک تشکیل شده است. واحدهای ساختاری اصلی این لایه‌ها، صفحات چهاروجهی و هشت‌وجهی می‌باشند که در مرکز صفحات چهاروجهی، اتم سیلیسیم به وسیله‌ی چهار اتم اکسیژن و در مرکز صفحات هشت‌وجهی، اتم آلومینیوم به وسیله‌ی هشت اتم اکسیژن احاطه شده‌اند. زمانی که اتم آلومینیوم سه ظرفیتی در مرکز صفحه هشت‌وجهی با کاتیون منیزیم تعویض شود، ساختار مونتموریلونیت به وجود می‌آید [۹۲]. در واقع ساختار هشت‌وجهی، صفحه‌ای از جنس آلومینیوم اکسید می‌باشد که بین دو صفحه چهاروجهی قرار گرفته و در آن برخی از اتم‌های آلومینیوم با منیزیم جایگزین شده‌اند. تفاوت ظرفیت عنصر آلومینیوم و منیزیم، باعث ایجاد بار منفی روی صفحات می‌شود که به واسطه حضور یون سدیم در فضای بین لایه‌ها، بار الکتریکی روی کل سطوح به توازن می‌رسد (طرح ۱-۲۴). این ماده به دلیل داشتن خواص ویژه و توانایی بالا در انبساط لایه‌ای و آماس کردن مورد توجه زیادی قرار گرفته است. لایه‌های سیلیکاتی در مونتموریلونیت مسطح بوده و ضخامت صفحات آن در حدود یک نانومتر و مساحت سطح آن در محدوده ۷۰۰-۸۰۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ۱-۷ ساختار سدیم مونتموریلونیت.

فاصله کم بین لایه‌ها باعث ایجاد برهمکنش‌های قوی بین آنها و در نتیجه انباشتگی و کلوخه‌ای شدن ذرات می‌شود که این مسئله مانع توزیع یکنواخت لایه‌های سیلیکاتی در بین زنجیرهای پلیمری می‌شود. عامل مهم دیگری که از پراکندگی صفحات جلوگیری می‌کند، ناسازگاری طبیعی سیلیکات‌های آبدوست و پلیمرهای آب‌گریز است. از آنجایی که سیلیکات‌های لایه‌ای فقط با پلیمرهای آبدوست نظیر پلی(اتیلن اکسید) و پلی(وینیل الکل) امتزاج‌پذیر می‌باشند، به‌منظور افزایش سازگاری این ترکیبات با انواع پلیمرها از ترکیبات آلی برای اصلاح ساختار آنها بهره می‌برند.

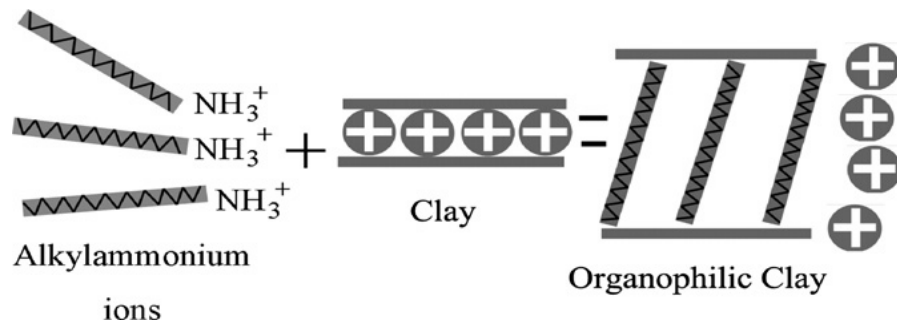
۱-۵-۱ اصلاح سطح مونتموریلونیت با استفاده از ترکیبات آلی

مونتموریلونیت در شکل طبیعی به‌صورت لایه‌های انباشته و کاملاً فشرده وجود دارد. خصلت آبدوستی این ماده باعث جذب رطوبت، افزایش فاصله بین لایه‌ها و در نهایت متورم شدن ذرات مونتموریلونیت می‌شود که این مسئله به توزیع لایه‌ها در محیط‌های آبی کمک بسیار زیادی می‌کند. به‌منظور افزایش سازگاری مونتموریلونیت با پلیمرها، می‌توان اتم‌های سدیم موجود در فضای بین لایه‌ها را با کاتیون‌های

آلی مانند نمک‌های آمونیوم جایگزین نموده و «خاک رس اصلاح‌شده با ترکیبات آلی^۱» یا آرگانوکلای به دست آورد (طرح ۱-۲۲) [۹۳-۱۰۱]. نمک‌های آمونیوم، سورفکتانت‌هایی متشکل از زنجیره‌های بلند هیدروکربنی با گروه‌های قطبی در انتهای زنجیر می‌باشند که این ساختار باعث ایجاد خصلت دوگانه‌دوستی در این ترکیبات می‌شود. میزان توانایی تبادل یونی در این ترکیبات به مقدار بار منفی روی سطح لایه‌ها بستگی داشته و توسط پارامتری به نام «ظرفیت تبادل کاتیونی^۲» سنجیده می‌شود. پارامتر «*d-spacing*» (فاصله میان اتم‌ها در بین دو لایه) مونتموریلونیت کاملاً خشک توسط آنالیز پراش پرتو ایکس ۰/۹۶ نانومتر اندازه‌گیری شده است؛ درحالی‌که ضخامت هر لایه به تنهایی در حدود ۰/۹۴ نانومتر می‌باشد [۹۲، ۱۰۲]. زمانی که اتم سدیم با سورفکتانت‌های آلی جایگزین می‌شود، فضای بین لایه‌ها زیاد شده و فاصله بین صفحات (*d-spacing*) دو یا سه برابر افزایش پیدا می‌کند [۱۰۳، ۱۰۴]. به‌منظور بهینه‌سازی سطح سیلیکات، زوج‌یون‌های فلزی با یک سورفکتانت کاتیونی مثل یون‌های اونیوم (سولفونیوم، فسفونیوم و یا آمونیوم) تعویض می‌شوند که در این میان، یون‌های آلکیل‌آمونیوم بیشترین کاربرد را دارند. این فرایند می‌تواند به‌راحتی از طریق واکنش تبادل یون انجام شود. انتهای مثبت این سورفکتانت‌ها با بار منفی سطح سیلیکات درگیر شده و طول بلند زنجیره‌ها باعث افزایش فاصله بین لایه‌ها می‌شود. این مسئله نفوذ زنجیره‌های بلند پلیمر یا پیش‌پلیمر را به فضای بین لایه‌ها تسهیل نموده و در برخی موارد می‌تواند باعث جدایی کامل لایه‌های سیلیکاتی از یکدیگر شود.

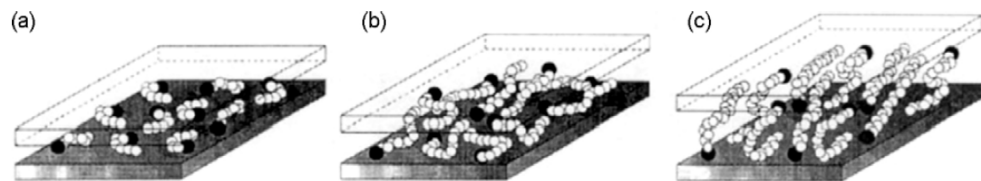
۱- Organoclay

۲- Cation exchange capacity (CEC)



طرح ۱-۲۰ اصلاح مونتموریلونیت با ترکیبات آلی.

وانگ و همکارانش نانورس‌های^۱ اصلاح‌شده با آلکیل آمونیوم از جمله کلونیزیت 20A^۲ را مورد بررسی قرار داده و متوجه شدند که فضای بین لایه‌ها با افزایش طول زنجیر سورفکتانت زیاد می‌شود. فضای بین لایه‌ای سیلیکات‌های C18M، C16M، C12M (به ترتیب با ۱۲، ۱۶ و ۱۸ اتم کربن در زنجیر آلکیل آمونیوم) و کلونیزیت 20A به ترتیب ۱/۳۶، ۱/۷۹، ۱/۸۵ و ۲/۴۷ نانومتر می‌باشد. همچنین فواصل بین لایه‌ها به نوع آرایش یون‌های آلکیل آمونیوم در ساختار نانورس بستگی دارد (شکل ۱-۸) [۸۲].



شکل ۱-۸ مدل‌های مختلف انباشتگی زنجیره‌های آلکیل آمونیوم: (a) زنجیره‌های کوتاه جدا از هم به صورت تک‌لایه افقی، (b) زنجیره‌های متوسط به صورت مسطح اما نامنظم و (c) زنجیره‌های بلندتر و افزایش بیشتر فاصله بین لایه‌ها.

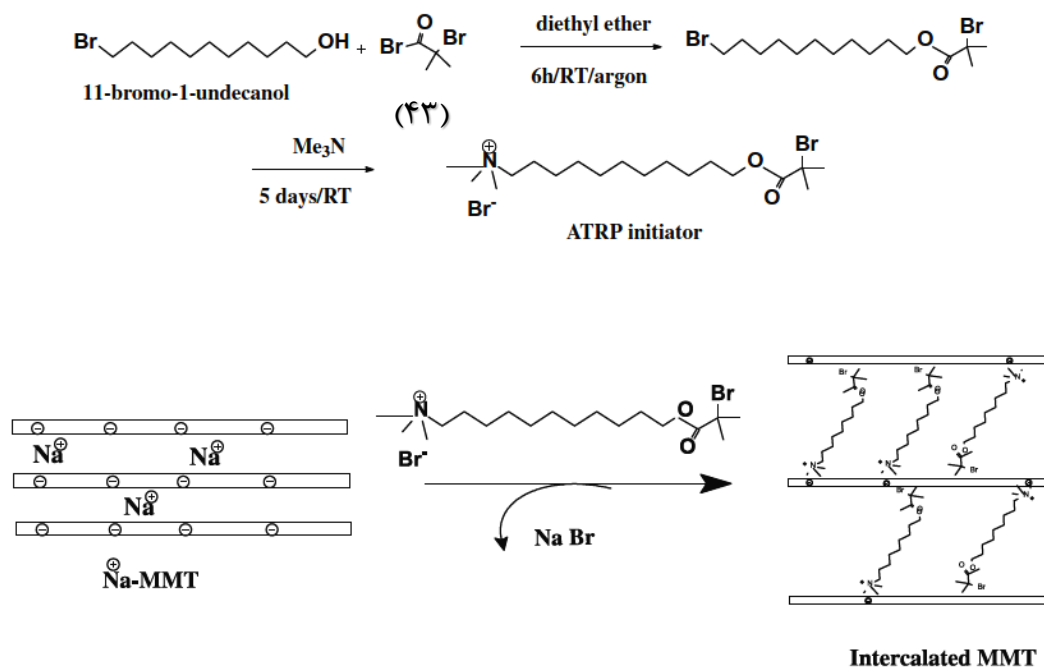
۱-۵-۲ نمونه‌هایی از نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از مونتموریلونیت

نانوکامپوزیت‌های مونتموریلونیت-پلی(گلیسیدیل متاکریلات) با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکال

۱- Nanoclay

۲- Cloisite 20A

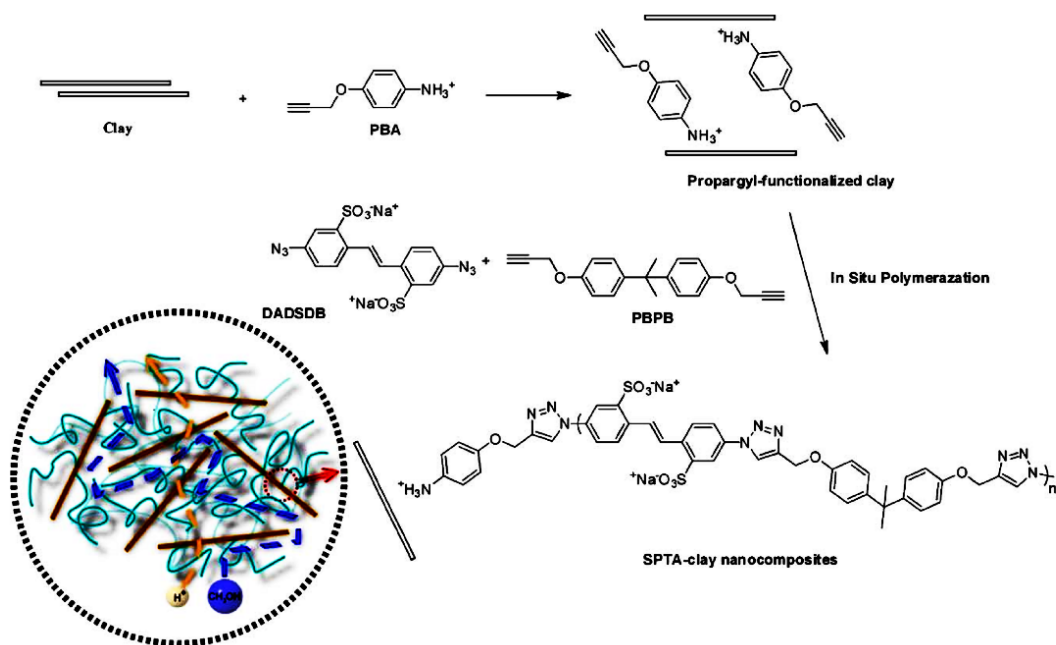
آزاد انتقال اتم (ATRP) در سال ۲۰۱۱ ساخته شده است. بدین منظور ترکیب ۲-برمو-۲-متیل پروپیونیل برماید (۴۳) حاوی نمک آمونیوم نوع چهارم، به‌عنوان آغازگر پلیمریزاسیون در بین لایه‌های خاک رس قرار گرفته است (طرح ۱-۲۱). مونتموریلونیت اصلاح‌شده با این روش همانند یک درشت‌آغازگر برای پلیمریزاسیون گلیسدیل متاکریلات به روش ATRP مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰۵].



طرح ۱-۲۱ اصلاح سطح مونتموریلونیت با استفاده از ترکیب آغازگر ATRP.

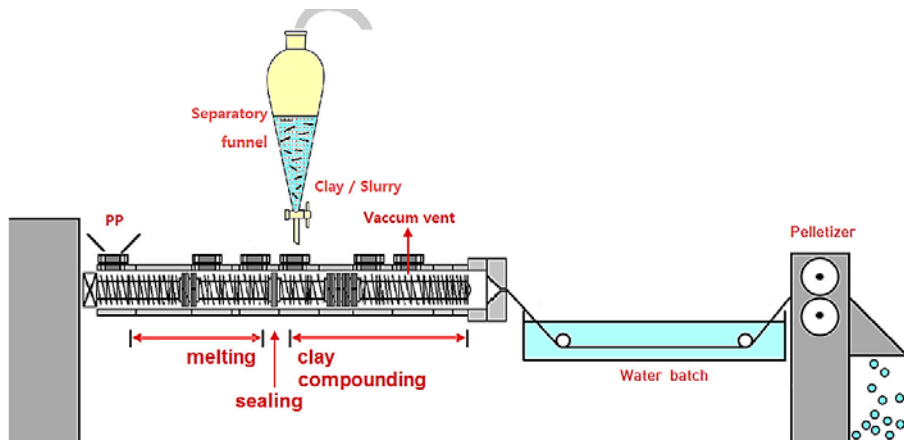
نانوکامپوزیت‌های خاک رس-پلی‌تری‌آزول سولفون‌دار در سال ۲۰۱۲ با استفاده از پلیمریزاسیون درجا^۱ مونومرهای آزیددار سولفونه و خاک رس اصلاح‌شده با ترکیبات پروپارژیل‌دار، به روش شیمی کلیک ساخته شده است (طرح ۱-۲۲). لایه‌های خاک رس در SPTA به‌خوبی از یکدیگر جدا شده و نانوکامپوزیت سنتز شده با این روش خواص مکانیکی و حرارتی خوبی از خود نشان می‌دهد [۱۰۶].

۱- *In situ*



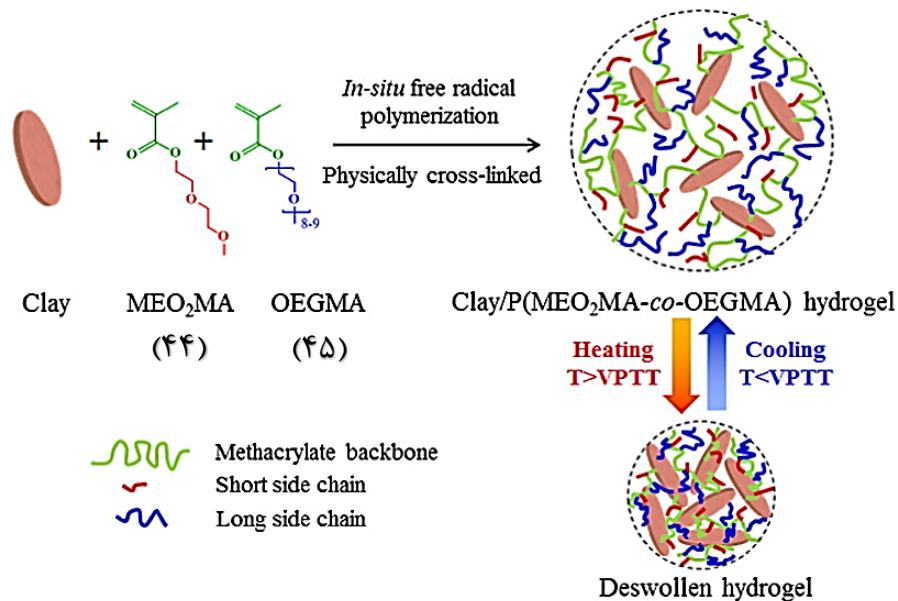
طرح ۲۲-۱ تهیه نانوکامپوزیت‌های خاک رس-پلی‌تری‌آزول سولفون‌دار.

در سال ۲۰۱۵ نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی‌پروپیلن (PP)-خاک رس با استفاده از فرآیند روزن رانی^۱ با کمک آب و سرعت برش بالا ساخته شده است (طرح ۱-۲۳). در این مطالعه، تأثیر روش مخلوط کردن خاک رس (با استفاده از آب یا بدون آب) و میزان سرعت برش بر روی مشخصات فرآورده نهایی از طریق اندازه‌گیری خواص حرارتی، رئولوژی و کششی و همچنین مورفولوژی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۰۷].



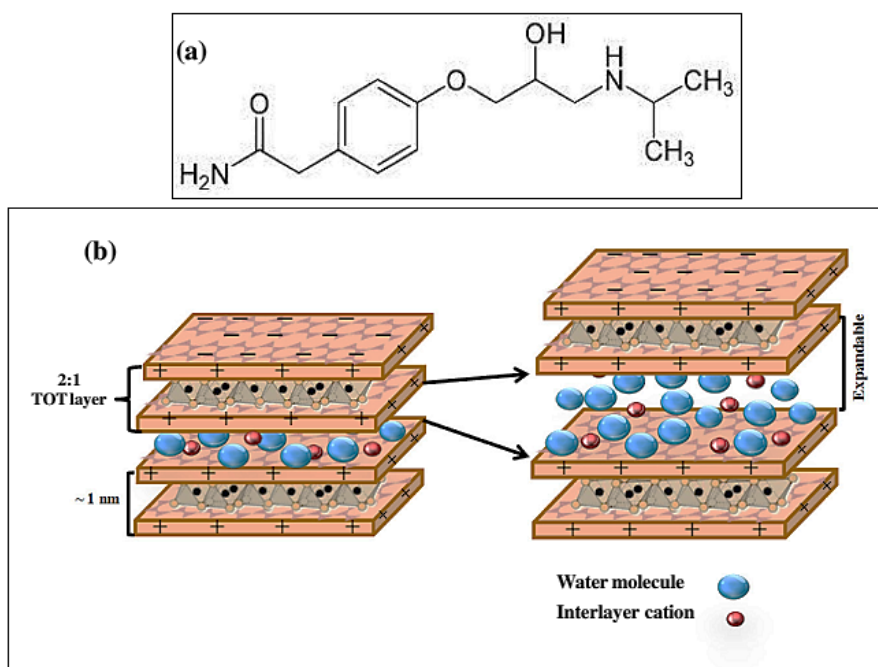
طرح ۲۳-۱ سیستم روزن رانی به کمک آب به همراه سیستم تزریق دوغاب خاک رس.

در سال ۲۰۱۵ نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی جدید حساس به گرما از طریق کوپلیمریزاسیون ۲-۲-متوکسی اتوکسی (اتیل متاکریلات (MEO₂MA) (۴۴)، اُلیگو(اتیلن گلیکول) متاکریلات (OEGMA) (۴۵) و خاک رس به‌عنوان عامل ایجاد اتصالات عرضی با استفاده از پلیمریزاسیون رادیکالی درجا، ساخته شده است (طرح ۲۴-۱) [۱۰۸].



طرح ۲۴-۱ تهیه نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی با استفاده از MEO₂MA، OEGMA و خاک رس.

در سال ۲۰۱۵ نانوکامپوزیت‌های مونتموریلونیت-پلی لاکتیک-کو-گلیکولیک اسید (PLGA) تهیه شده و در فرایند دارورسانی^۱ به منظور رهاسازی داروی آتنولول (ATN) مورد استفاده قرار گرفته است (طرح ۱-۲۵). آتنولول یکی از داروهای پر مصرف در درمان فشار خون است که مقادیر زیاد آن برای درمان مورد نیاز می‌باشد. به سبب عمر کوتاه این دارو، عدم دسترسی کافی به عنوان داروی خوراکی و جذب ضعیف از سیستم، گوارش از سیستم دارورسانی برای مصرف این دارو استفاده می‌شود. [۱۰۹].



طرح ۱-۲۵ ساختار آتنولول (a)، مونتموریلونیت (b).

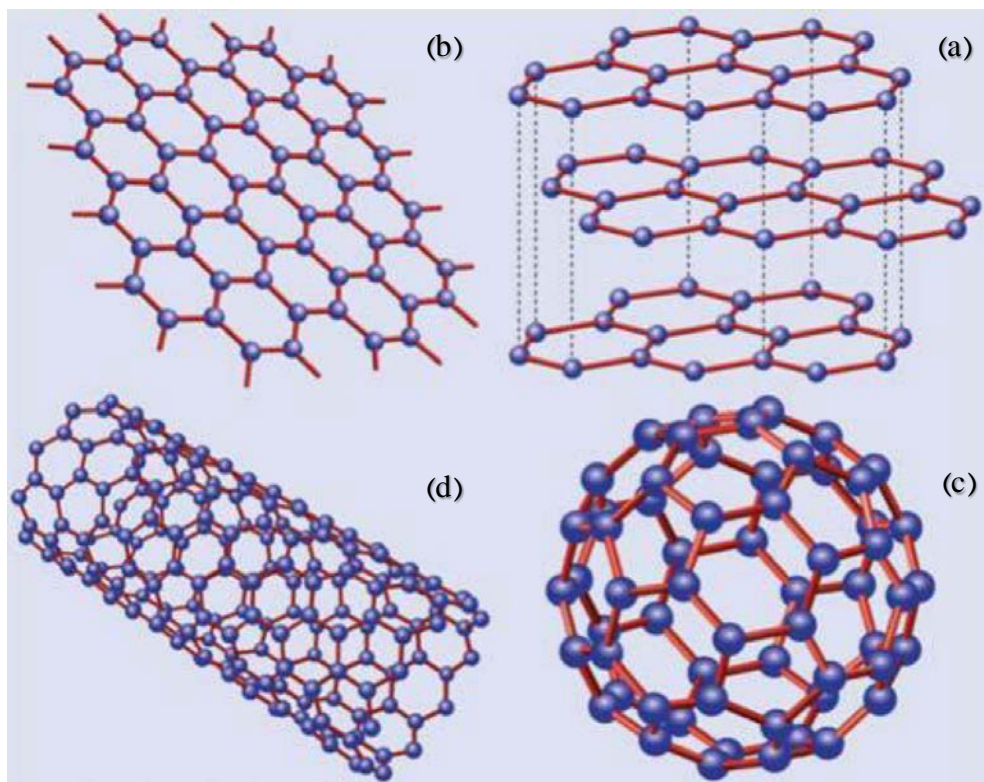
۶-۱ گرافن و مشتقات آن

برای سنتز نانوکامپوزیت‌ها بیشترین تمرکز بر روی مواد معدنی با منشأ طبیعی مثل مونتموریلونیت (ترکیب سیلیکاتی لایه‌ای) و یا خاک رس سنتزی بوده است. این دسته از مواد، هدایت الکتریکی و حرارتی

پایینی دارند، لذا برای جبران این کاستی‌ها نانوپرکننده‌هایی همچون کربن سیاه، گرافیت منبسط‌شده^۱ (EG)، کربن نانوتیوب (CNTs) و نانوفیبر کربنی (CNF) مورد توجه قرار گرفته‌اند (شکل ۱-۹). نانو ذرات کربنی از جمله کربن نانوتیوب (CNTs) می‌تواند خواصی مثل استحکام مکانیکی، هدایت الکتریکی و پایداری حرارتی پلیمرها را بهبود بخشد. پیشرفت‌های قابل توجهی در زمینه استفاده از کربن نانوتیوب‌ها به عنوان تقویت‌کننده حاصل شده است؛ اما هنوز معایبی از جمله تمایل آنها به انباشتگی و کلوخه شدن و دسترسی محدود با کیفیت و قیمت مناسب وجود دارد. لذا گرافن به علت داشتن خواص فوق‌العاده و همچنین فراوانی پیش ماده آن یعنی گرافیت، جایگزین مناسبی برای تولید نانوکامپوزیت‌های عامل‌دار می‌باشد.

گرافن یک صفحه مولکولی دوبعدی از گرافیت بوده که از ساختار کربنی با هیبریداسیون sp^2 و آرایش لانه‌زنبری به ضخامت یک اتم تشکیل شده است. گرافن کاربردهای مختلفی در صنایع دارد که از مهمترین آنها می‌توان به تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با هدایت گرمایی و الکتریکی مطلوب، فیلم‌های کربنی فوق‌العاده باریک، مدارهای الکترونیکی، سنسورها و الکترودهای انعطاف‌پذیر و شفاف برای نمایشگرها و سلول‌های نوری اشاره کرد [۱۱۰-۱۱۴]. این ماده دارای خواص فیزیکی برجسته مثل استحکام مکانیکی [۱۱۵]، هدایت گرمایی [۱۱۶] و الکتریکی بالا [۱۱۷]، شفافیت نوری (تقریباً ۹۸٪)، مقاومت در برابر نفوذ گاز [۱۱۸]، الکتروگرمایی [۱۱۹] و مساحت سطح بالا می‌باشد. از زمان کشف گرافن در سال ۲۰۰۴، این ترکیب به علت داشتن خواص فیزیکی قابل توجه و همچنین قابلیت عامل‌دار شدن به روش‌های شیمیایی، دانشمندان زیادی را در علوم مختلف به خود علاقه‌مند کرده است.

۱- Expanded graphite

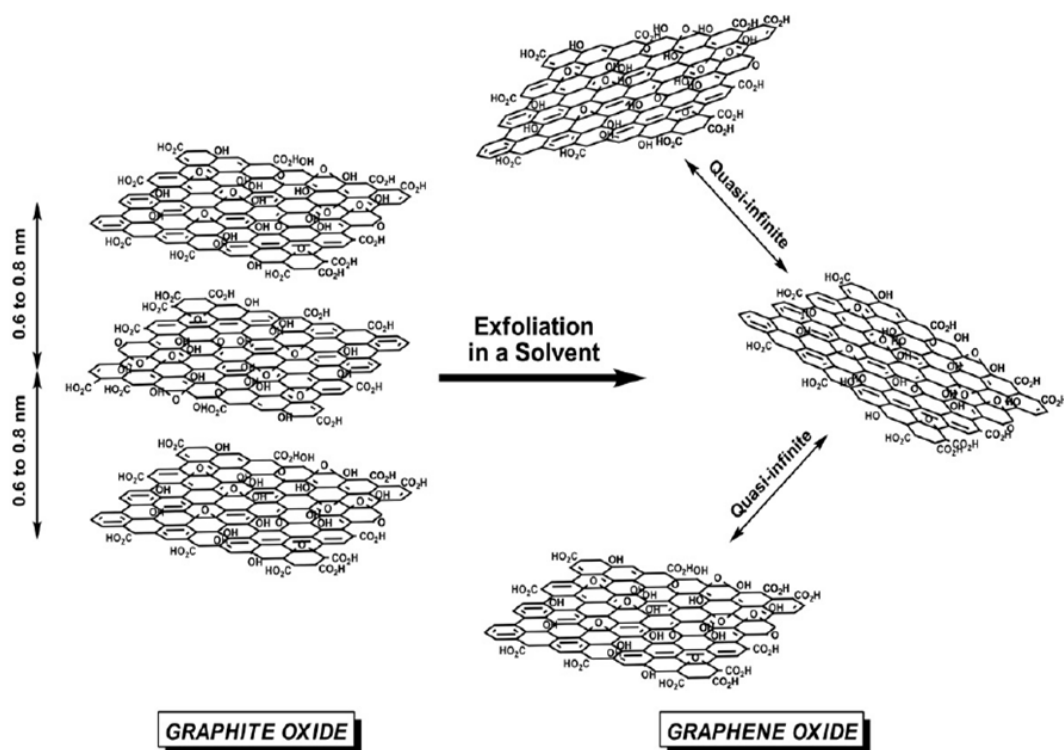


شکل ۹-۱ ساختارهای مشتق شده از گرافیت-گرافیت منبسط شده (a)، گرافن (b)، فولرن (c) و کربن نانوتیوب (d).

یکی از کاربردهای مهم گرافن، استفاده از آن به عنوان تقویت کننده در ساخت و توسعه نانو کامپوزیت‌های پلیمر-گرافن می‌باشد. ساختار گرافیت اولیه برای ساخت نانو کامپوزیت‌ها مناسب نیست؛ چراکه واحدهای ساختاری آن یعنی گرافن، تمایل زیادی به انباشتگی و تشکیل ساختارهای توده‌ای در بین زنجیرهای پلیمر دارند. اکسایش صفحات گرافن و سپس عامل‌دار کردن شیمیایی، پراکنده شدن و پایداری لایه‌ها را تسهیل نموده و از انباشته شدن آنها جلوگیری می‌کند. پس از اکسایش، گروه‌های عاملی مختلفی همچون هیدروکسل، کربوکسیل و اپوکسید بر روی سطح گرافیت به وجود می‌آیند. حضور این گروه‌ها بر روی سطح گرافیت نفوذ مولکول‌های آب به فضای بین لایه‌ها و جدا شدن آنها از یکدیگر را تسهیل می‌نماید [۱۲۰-۱۲۳].

۱-۶-۱ گرافن اکسید

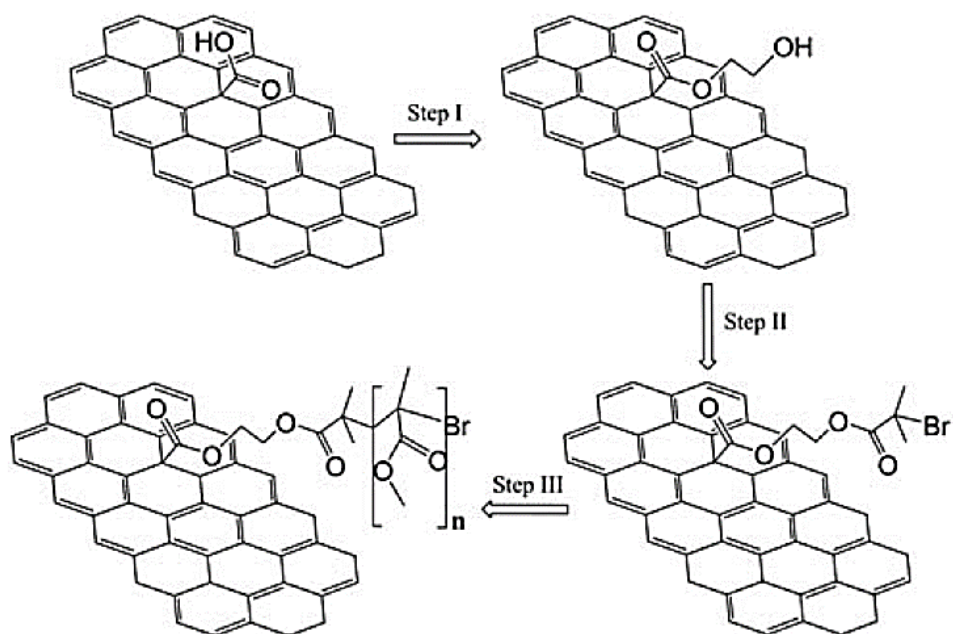
به‌طور کلی گرافیت اکسید از برهمکنش گرافیت با اسیدهای قوی و عوامل اکسنده مثل پتاسیم پرمنگنات و سولفوریک اسید (روش هامر و مشتقات اصلاح‌شده آن) و یا با استفاده از پتاسیم پرکلرات و نیتریک اسید (استادنمایر و برودی) به دست می‌آید. این واکنش‌ها درجات مختلفی از اکسایش را ایجاد کرده (نسبت C:O تقریباً ۲:۱) که به شدت ساختار الکترونی نامستقر گرافیت را از بین برده و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار فراوانی را روی سطح قرار می‌دهند. احتمال می‌رود که گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسید بر روی صفحه اصلی و گروه‌های کربوکسیلیک اسید در حاشیه قرار بگیرند. فواصل بین لایه‌ای گرافیت اکسید نسبت به گرافیت بیشتر بوده و این موضوع به میزان رطوبت محیط بستگی دارد. این فاصله در خلأ شدید، ۰/۶ نانومتر و در رطوبت نسبی ۴۵٪ به علت نفوذ مولکول‌های آب، ۰/۸ نانومتر می‌باشد. در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری، جداسازی و پراکنده شدن لایه‌های گرافیت اکسید قبل از مخلوط شدن با پلیمر، یک امر مهم و ضروری می‌باشد. برای رسیدن به این هدف، می‌توان از حلال و یا حرارت به‌عنوان عوامل پراکنده‌کننده استفاده کرد. طبیعت آب‌دوست، فضای بین‌لایه‌ای بیشتر گرافیت اکسید نسبت به گرافیت، استفاده از عوامل مکانیکی مثل هم‌زدن و یا امواج فراصوت، لایه‌لایه شدن مستقیم گرافیت اکسید را در محیط آبی تسهیل می‌کند. این فرایندها موجب ایجاد سوسپانسیون کلونیدی گرافن اکسید (GO) می‌شود که فاصله بین لایه‌ای آن نسبت به گرافیت اکسید بیشتر است (طرح ۱-۲۶) [۱۲۴-۱۲۷].



طرح ۱-۲۶ لایه لایه شدن گرافیت اکسید و تبدیل آن به گرافن اکسید.

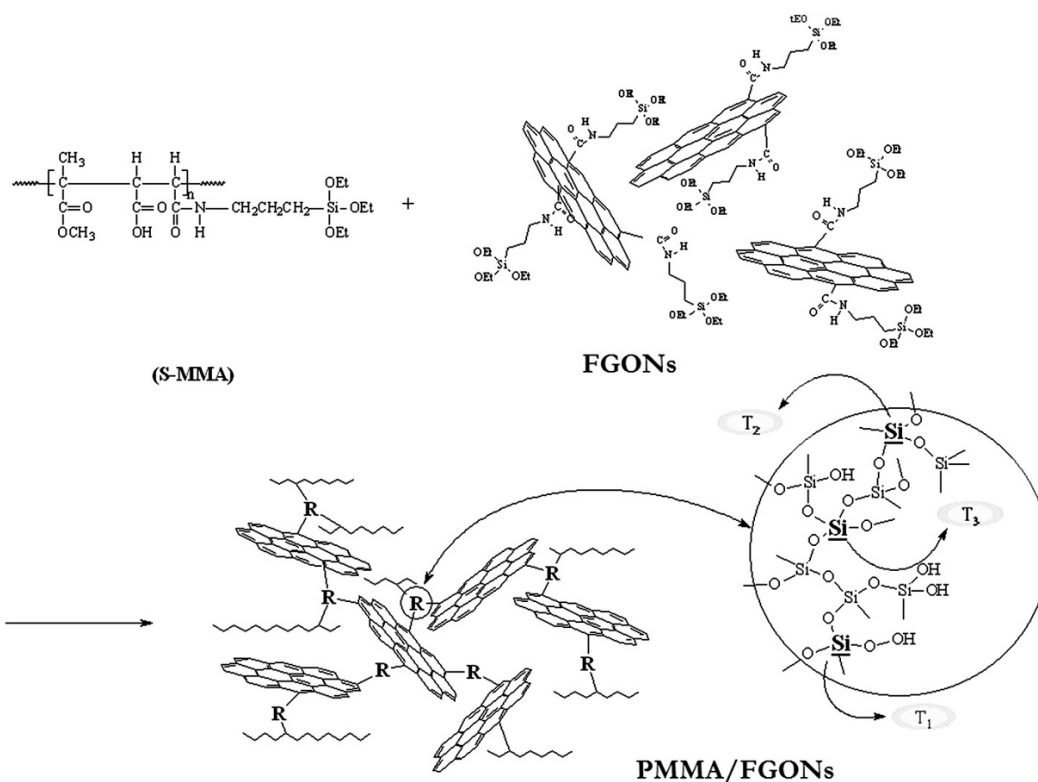
۱-۶-۲ نمونه‌هایی از نانوکامپوزیت‌های ساخته‌شده با استفاده از گرافن اکسید

در سال ۲۰۱۰ پلی(متیل متاکریلات) با روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد انتقال اتم (ATRP) بروی صفحات گرافن اکسید قرار گرفته است (طرح ۱-۲۷). برای این منظور گروه‌های کربوکسیلیک اسید روی سطح GO توسط تیونیل کلراید، به اسید کلراید تبدیل و سپس با اتیلن گلیکول وارد واکنش شده‌اند. ترکیب ۲-برمو-۲-متیل پروپیونیل برماید به‌عنوان آغازگر، از طریق پیوند با گروه‌های الکلی جدید، روی سطح GO قرار گرفته است [۱۲۸].



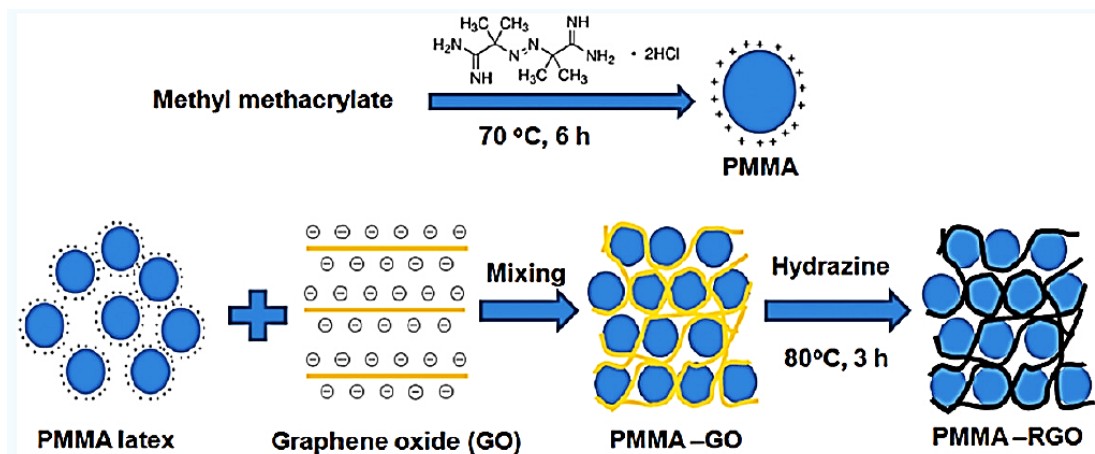
طرح ۲۷-۱ تهیه نانوکامپوزیت پلی(متیل متاکریلات)-گرافن اکسید با روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد انتقال اتم (ATRP).

در سال ۲۰۱۲ نانوصفحات گرافن اکسید از طریق حمام مافوق صوت و شوک حرارتی با استفاده از گرافیت منبسط شده، تهیه و به منظور ایجاد پیوند کووالانسی بین فاز آلی و معدنی و همچنین افزایش پایداری حرارتی، با استفاده از ترکیب ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان بهینه شده‌اند. برای ساخت نانوکامپوزیت‌های مورد نظر، مقادیر مشخص از مونومرهای متیل متاکریلات، مالئیک انیدرید و نانوصفحات گرافن با یکدیگر مخلوط و پلیمریزاسیون در حضور آغازگر AIBN انجام شده است (طرح ۲۸-۱) [۱۲۹].



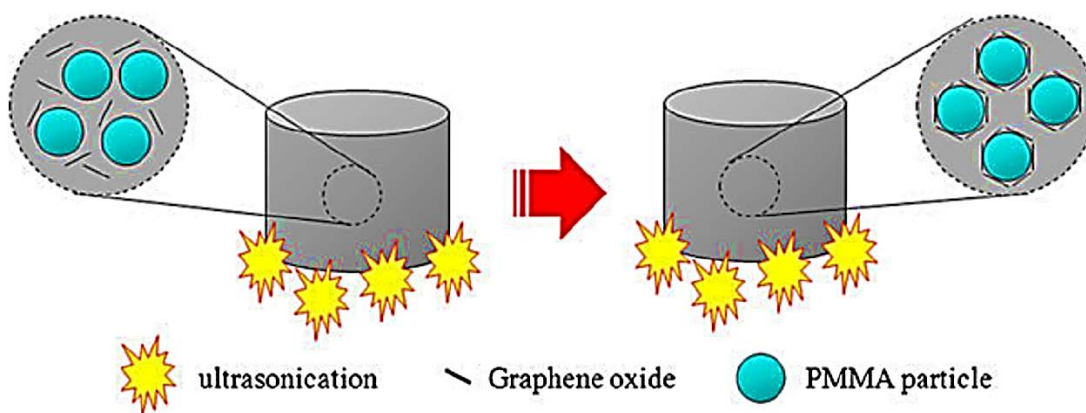
طرح ۱-۲۸ واکنش بین پلی(متیل متاکریلات) و نانوصفحات گرافن اکسید عامل دار شده.

در سال ۲۰۱۲ نانوکامپوزیت بر پایه پلی(متیل متاکریلات) با هدایت الکتریکی و گرمایی بالا، با استفاده از گرافن اکسید ساخته شده است. بدین منظور شبکه PMMA با روش پلیمریزاسیون سوسپانسیونی بدون استفاده از سورفکتانت و در حضور آغازگر رادیکال آزاد کاتیونی ساخته شده است (طرح ۱-۲۹). پلیمر به دست آمده دارای بار مثبت بوده و به راحتی می تواند در بین صفحات گرافن اکسید با بار منفی نفوذ کند [۱۳۰].



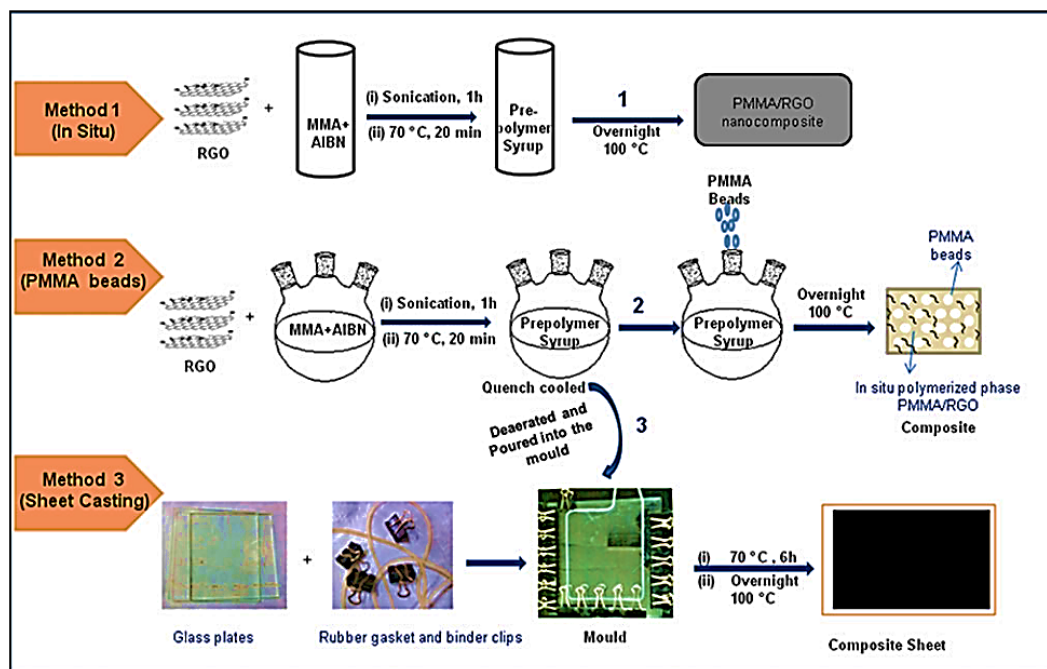
طرح ۱-۲۹ تهیه نانو کامپوزیت پلی(متیل متاکریلات)-گرافن اکسید با روش پلیمریزاسیون سوسپانسیونی در حضور آغازگر رادیکال آزاد کاتیونی.

در سال ۲۰۱۳ تهیه ذرات کامپوزیت با ساختار هسته-پوسته با استفاده از گرافن اکسید و پلی(متیل متاکریلات) مورد بررسی قرار گرفته است (طرح ۱-۳۰). با پراکنده شدن ساختارهای آب‌گریز میکرو-کروی از جنس پلی(متیل متاکریلات) در آب بدون یون، صفحات گرافن اکساید بر روی پلیمر جذب می‌شوند که خصلت دوگانه دوستی گرافن اکسید در محیط آبی، آن را پایدار می‌کند. نتایج نشان داده‌اند که سطح ذرات، بدون نیاز به سورفکتانت با گرافن پوشیده می‌شوند [۱۳۱].



طرح ۱-۳۰ فرایند تشکیل کامپوزیت گرافن اکسید/PMMA با ساختار هسته-پوسته.

در سال ۲۰۱۳ تأثیر انواع روش‌های افزودن ماده پرکننده بر خواص الکتریکی و مکانیکی کامپوزیت‌های ساخته‌شده با استفاده از گرافن اکسید و پلی(متیل متاکریلات) مورد بحث و بررسی قرار گرفته است (طرح ۱-۳۱). برای این منظور کامپوزیت‌های پلی(متیل متاکریلات)-گرافن اکسید با استفاده از سه روش پلیمریزاسیون درجا مونومر در حضور گرافن اکسید، پلیمریزاسیون توده‌ای مونومر و پلیمریزاسیون به روش ریخته‌گری ساخته شده است [۱۳۲].



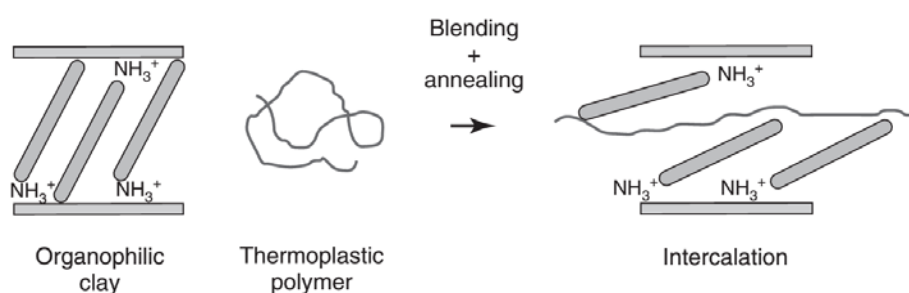
طرح ۱-۳۱ تهیه کامپوزیت‌های PMMA-گرافن اکسید با استفاده از روش پلیمریزاسیون درجا، توده و ریخته‌گری.

۱-۷ روش‌های مرسوم برای ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری

نانوکامپوزیت‌های پلیمری با استفاده از روش‌های مختلفی ساخته می‌شوند که به‌طور کلی به چهار دسته اصلی طبقه‌بندی می‌شوند [۸۲، ۹۰، ۹۶، ۱۳۳-۱۳۵]:

- نفوذ بین لایه‌ای پلیمر مذاب^۱
- جذب سطحی پلیمر روی ترکیبات لایه‌لایه^۲ (روش محلول)
- نفوذ بین لایه‌ای با استفاده از پلیمریزاسیون درجا^۳
- استفاده از قالب مولکولی^۴

روش «نفوذ بین لایه‌ای پلیمر مذاب» یک روش استاندارد برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از پلیمرهای گرم‌انرم^۵ می‌باشد. در این روش پلیمر زمینه در دمای بالا نرم شده و سپس ماده پرکننده اضافه و در نهایت کل مخلوط به خمیر تبدیل می‌شود تا توزیع یکنواختی از نانوذره در کل محصول حاصل شود (طرح ۱-۳۲).



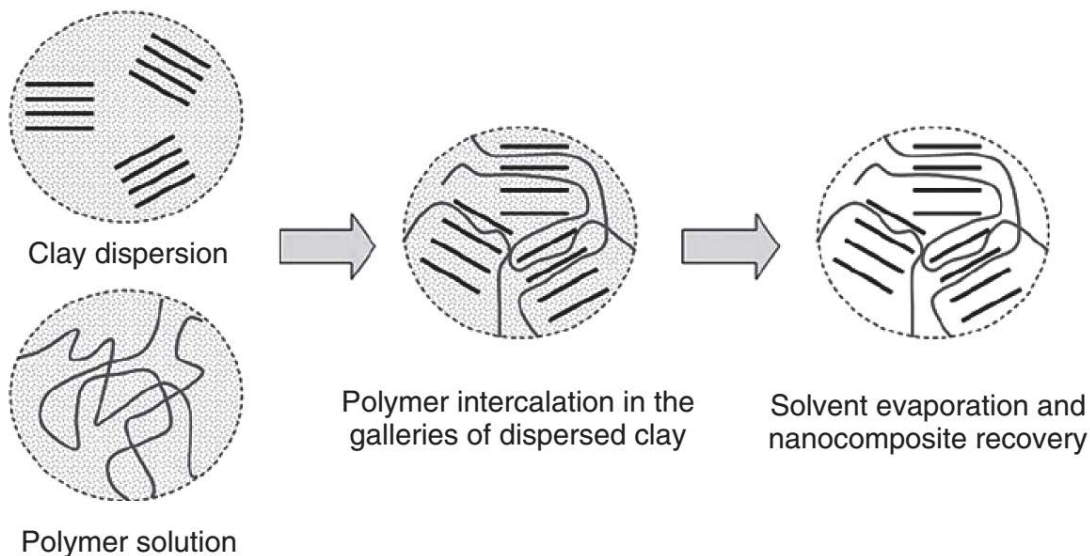
طرح ۱-۳۲ فرایند تهیه نانوکامپوزیت‌های ترموپلاستیک با استفاده از روش پلیمر مذاب [۸۲].

دمای زیاد به کار رفته در این روش، موجب تخریب سطح اصلاح‌شده نانوذره می‌شود. به‌عنوان مثال خاک رس اصلاح‌شده با ترکیبات آلکیل آمونیوم در دمای بالاتر از 140°C تخریب می‌شود؛ درحالی‌که کمترین دمای به کار رفته در این روش $190-220^{\circ}\text{C}$ می‌باشد [۱۳۴]؛ بنابراین بهینه‌سازی شرایط فرایند

-
- ۱- Melt intercalation
 - ۲- Exfoliation adsorption
 - ۳- *in situ* polymerization intercalation
 - ۴- Template synthesis
 - ۵- Thermoplastic

یکی از عوامل مهم در توزیع مناسب و لایه‌لایه شدن نانوذرات می‌باشد [۱۳۳]. نیروهای جاذبه الکترواستاتیک ضعیف در میان لایه‌ها و همچنین سازگاری نانوذره با پلیمر زمینه موجب سهولت نفوذ زنجیرهای پلیمر به فضای بین لایه‌ها و ایجاد نانوکامپوزیت‌هایی با مورفولوژی بین لایه‌ای و یا لایه‌لایه می‌شود [۹۰].

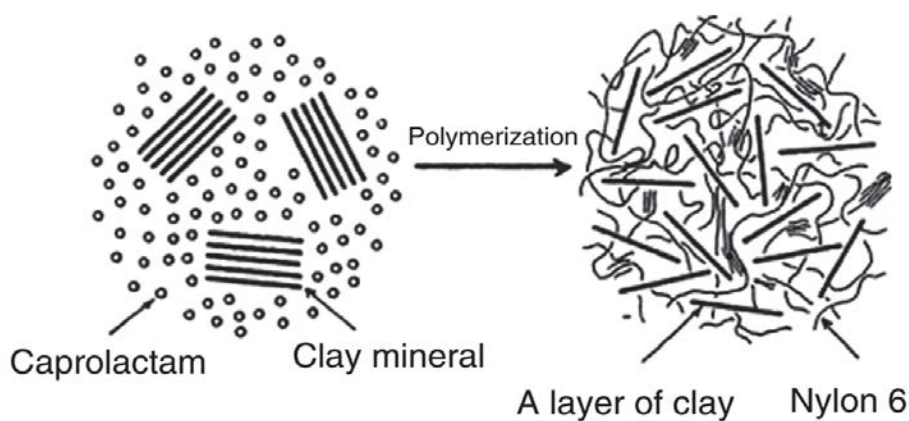
در روش «جذب سطحی پلیمر روی ترکیبات لایه‌لایه» که با نام نفوذ بین لایه‌ای پیش‌پلیمر یا پلیمر محلول نیز شناخته می‌شود، از حلالی استفاده می‌شود که توانایی حل کردن پلیمر را داشته باشد. ابتدا نانوذره (به‌عنوان مثال سیلیکات با ساختار لایه‌ای) در حلال موردنظر پراکنده شده و پس از مخلوط شدن با محلول پلیمر، زنجیرهای پلیمر به فضای بین لایه‌ها نفوذ کرده و جایگزین حلال موجود می‌شوند. با خروج حلال از بین لایه‌ها و آرایش مجدد صفحات نانوذره در اطراف زنجیرهای پلیمر، یک ساختار چندلایه به وجود می‌آید که منجر به تشکیل محصول نهایی می‌شود (طرح ۱-۳۳) [۱۳۵، ۹۶، ۹۰].



طرح ۱-۳۳ فرآیند تهیه نانوکامپوزیت‌ها به روش محلول [۸۲].

این روش به طور گسترده برای پلیمرهای محلول در آب، غیر قطبی و یا با قطبیت کم مانند پلی(وینیل الکل)، پلی(اتیلن اکسید)، پلی(وینیل پیرولیدون) و یا پلی(آکریلیک اسید) مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸۲، ۹۰]. البته این روش به دلیل مصرف حجم زیاد از حلال‌های آلی نسبت به روش مذاب از نظر زیست‌محیطی مطلوب نمی‌باشد.

روش «نفوذ بین لایه‌ای با استفاده از پلیمریزاسیون درجا» شامل مخلوط کردن پرکننده و مونومر مایع و یا محلول مونومر می‌باشد که در این فرایند مونومر با وزن مولکولی کم به فضای بین لایه‌ها نفوذ می‌کند [۱۳۵]. پلیمریزاسیون با استفاده از حرارت، انتشار رادیکال یا آغازگرهای آلی و یا کاتالیزورهای تبادل کاتیونی تثبیت شده آغاز می‌شود. پس از اتمام فرایند پلیمریزاسیون در فضای بین لایه‌ها، نانوکامپوزیت‌هایی با مورفولوژی بین لایه‌ای و یا لایه‌لایه به دست می‌آیند (طرح ۱-۳۴). مزیت این روش نسبت به روش‌های قبلی جدا شدن بهتر لایه‌ها از یکدیگر و توزیع مناسب آنها در بین زنجیرهای پلیمر زمینه می‌باشد [۹۰، ۱۳۴]. شکل زیر تهیه نانوکامپوزیت نایلون ۶-خاک رس را با استفاده از روش پلیمریزاسیون درجا نشان می‌دهد که منجر به تشکیل کامپوزیت با ساختار لایه‌لایه می‌شود.



طرح ۱-۳۴ نمونه‌ای از سنتز نانوکامپوزیت به روش پلیمریزاسیون درجا [۹۶].

در روش «استفاده از قالب مولکولی» که با عنوان «فناوری سل-ژل» نیز شناخته می‌شود، از یک محلول آبی یا ژل که شامل پلیمر و واحدهای ساختاری ماده پرکننده می‌باشد، استفاده و ماده پرکننده معدنی به صورت درجا تشکیل می‌شود. پلیمر به عنوان عامل هسته‌زا عمل نموده و رشد بلورهای ماده پرکننده را توسعه می‌دهد. با رشد بلورها، پلیمر توسط لایه‌ها به دام افتاده و در نهایت نانوکامپوزیت تشکیل می‌شود [۱۳۵، ۸۲].

۸-۱ مورفولوژی و ساختارهای مختلف نانوکامپوزیت‌ها

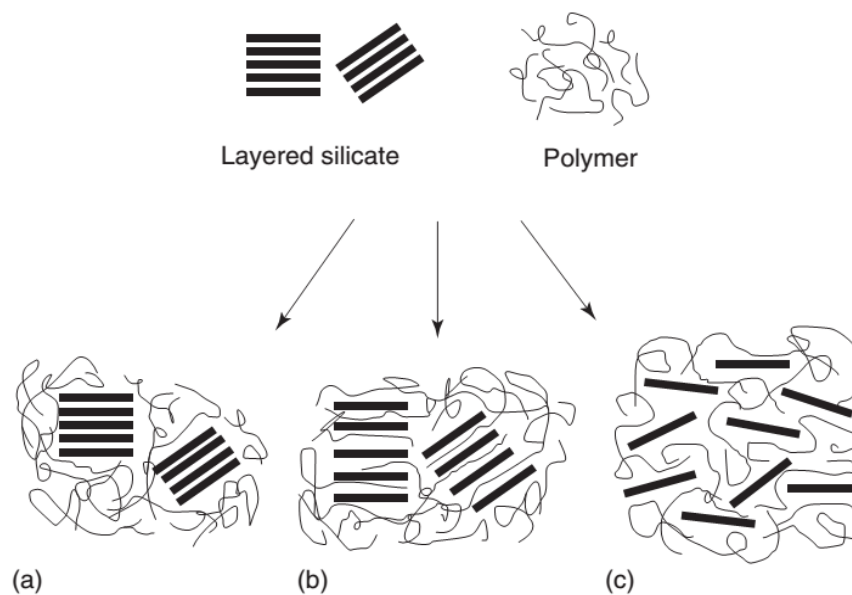
تمام مواد با ساختار لایه‌ای مثل گرافیت، گرافن، گرافن اکسید و یا مونتموریلونیت که به عنوان تقویت کننده در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرند، براساس فاکتورهایی از جمله نوع فرایند و تمایل بین دو فاز، حالت‌های مشابهی از پراکندگی را در پلیمر زمینه از خود به نمایش می‌گذارند. هدف اصلی در ساخت نانوکامپوزیت‌ها، جدا شدن کامل لایه‌ها و توزیع یکنواخت آنها در فضای بین زنجیرهای پلیمر می‌باشد؛ اگرچه در بسیاری از موارد رسیدن به این سطح از مورفولوژی ایده‌ال غیرممکن بوده و درجات مختلفی از توزیع لایه‌ها حاصل می‌شود. با توجه به روش و مواد مورد استفاده، سه نوع ساختار بر اساس مورفولوژی قابل انتظار می‌باشد (طرح ۱-۳۵) [۹۳-۹۸، ۱۳۶] که عبارتند از:

- انباشته یا توده‌ای (مایکروکامپوزیت یا امتزاج ناپذیر)^۱
- بین لایه‌ای^۲
- لایه‌لایه شده (ورقه‌ای یا امتزاج پذیر)^۳

۱- Unintercalated or immiscible

۲- Intercalated

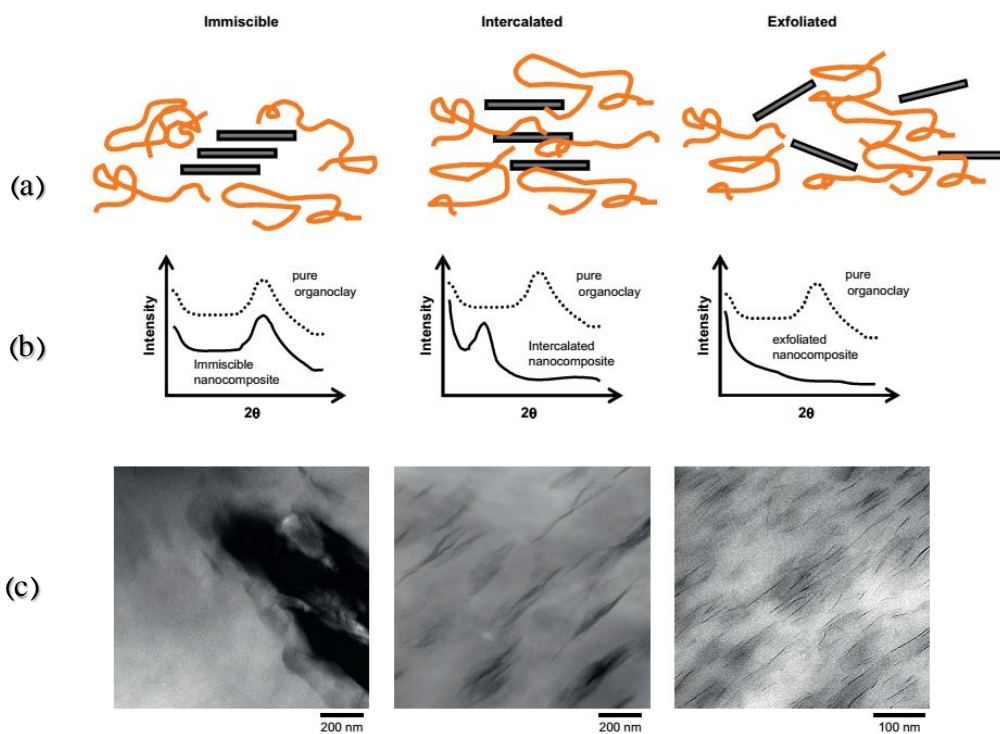
۳- Exfoliated or miscible



طرح ۱-۳۵ انواع میکروساختارهای کامپوزیت‌ها: (a) انباشته یا توده‌ای (فازهای مجزا و جدا از هم)، (b) بین لایه‌ای (نانوکامپوزیت) و (c) لایه‌لایه شده (نانوکامپوزیت) [۹۰].

در مورد کامپوزیت‌هایی با ساختار امتزاج‌ناپذیر، ماده پرکننده شامل بخش‌های مجتمع و کلوخه‌ای بوده و تقریباً به صورت پودر اولیه و بدون جدایی لایه‌ها از یکدیگر مشاهده می‌شود؛ بنابراین انتظار می‌رود که الگوی پراش پرتو ایکس برای این دسته از ترکیبات، شبیه الگوی پراش نانوذره خالص بوده و مقدار پارامتر d -spacing تغییر چندانی نداشته باشد. به‌طور کلی در این موارد محدوده کوچکی از پارامتر 2θ اسکن می‌شود و از آنجایی که قله‌های مربوط به ساختار بلوری پلیمر زمینه در زوایای بالاتر وجود دارند، لذا در این محدوده دیده نمی‌شوند. در مورد نانوذره کاملاً لایه‌لایه هیچ‌گونه قله مربوط به پراش قابل رؤیت نیست، چراکه لایه‌ها کاملاً از یکدیگر جدا شده و در نتیجه هیچ فاصله مشخص و منظمی بین آنها وجود ندارد. در واقع فواصل بین لایه‌ها بسیار بیشتر از آن است که دستگاه‌های پراش پرتو ایکس قادر به شناسایی آنها باشند. اما در برخی موارد، اسکن نانوکامپوزیت‌های پلیمری قله‌هایی را نشان می‌دهند که شباهت زیادی به قله پایه در ساختار نانوذره دارند؛ با این تفاوت که به زوایای پایین‌تر 2θ (مقادیر بالاتر d -

(spacing) منتقل شده است. این مسئله نشان می‌دهد که لایه‌ها به‌طور کامل از یکدیگر جدا نشده‌اند و فقط فضای بین آنها زیاد شده است. جابجایی قله، نفوذ زنجیرهای پلیمر به فضای بین لایه‌ها را اثبات می‌کند. اگرچه از نظر آنتروپی محبوس شدن زنجیرهای پلیمری در فضای بین لایه‌ها یک فرایند نامطلوب به شمار می‌رود، ولی می‌توان نیروی پیش‌برنده آن را جاذبه بسیار زیاد پلیمر و نانوذره نسبت به یکدیگر دانست (طرح ۱-۳۶) [۱۳۷-۱۳۹].



طرح ۱-۳۶ حالت‌های مختلف توزیع لایه‌های ارگانوکیلی در پلیمر زمینه (a)، الگوهای پراش (b) و تصاویر میکروسکوپ

الکترونی عبوری مربوط به این ساختارها (c).

۹-۱ اهداف پروژه

با توجه به اهمیت و کاربردهای فراوان پلیمرهای رادیوپاک در علوم پزشکی و فرآیندهای تشخیص طبی، تهیه پلیمرهای رادیوپاک جدید و نیز بررسی و شناسایی آنها مورد توجه بسیاری از دانشمندان در علوم مختلف بوده است. پلیمرهای وینیلی و انواع پلی‌یورتان‌ها، از جمله ترکیبات پرکاربرد در این زمینه می‌باشند. بر همین اساس، از مونومرهای متیل متاکریلات و آکرلیک اسید برای تهیه کوپلیمر اولیه استفاده شد. به منظور بهینه سازی و ایجاد خصلت کدورت در کوپلیمر تهیه شده، مشتقات فنیل ایزوسیانات یددار مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین پلی‌یورتان-اوره یددار با استفاده از ترکیب ۴-۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌آن (به عنوان زنجیر گستر)، پلی‌اتیلن گلیکول) و ۴،۴-متیلن‌دی‌فنیل‌دی‌ایزوسیانات تهیه و خواص حرارتی و مکانیکی آن بررسی شد.

ساختار پلیمرهای به دست آمده با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای بررسی شد. میزان کدورت پلیمرهای یددار در مقابل پرتو ایکس، با استفاده از دستگاه‌های رادیوگرافی بررسی، و با نمونه‌های مشابه بدون ید مقایسه شد. با توجه به کاربردهای بالینی پلیمرهای رادیوپاک، میزان سمیت و تاثیر این پلیمرها بر سلولهای زنده، در شرایط آزمایشگاهی بررسی شد.

به منظور اصلاح خواص حرارتی و مکانیکی پلیمرهای سنتز شده، نانوکامپوزیت‌های رادیوپاک با استفاده از نانوذرات کلونیژیت 20A و گرافن اکسید ساخته شدند. برای این منظور، مقادیر مختلفی از نانوذرات از طریق روش محلول با پلیمرها مخلوط شدند. با توجه به ماهیت نانوذرات، ساختار پلیمرها و گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح آنها، سازگاری قابل قبولی میان پلیمرهای تهیه شده و نانوذرات قابل انتظار می‌باشد. خواص نانوکامپوزیت‌های به دست آمده با استفاده از آنالیزهای حرارتی، مکانیکی، میکروسکوپ الکترونی و پراش پرتو ایکس بررسی شده و با پلیمرهای خالص مورد مقایسه قرار گرفت.

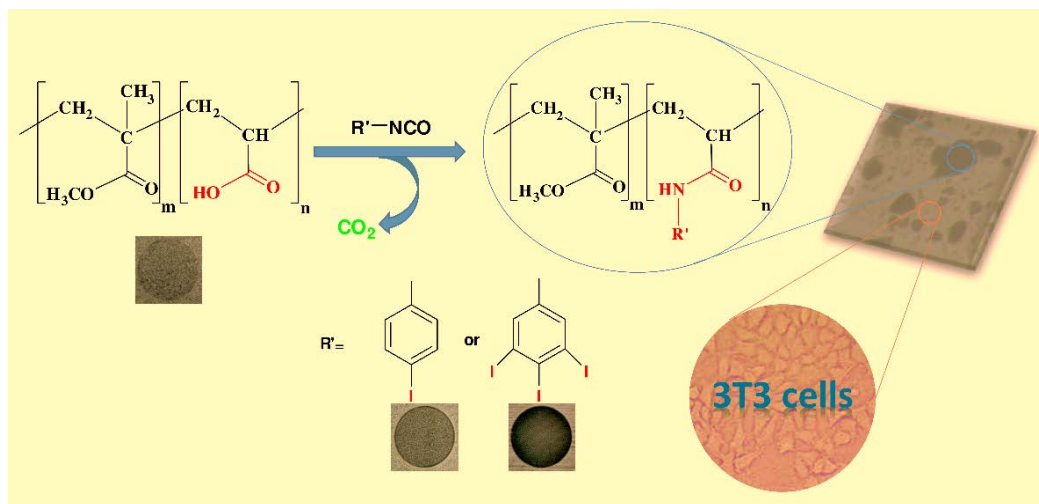
فصل دوم

بحث و نتیجه گیری

۲ بحث و نتیجه‌گیری

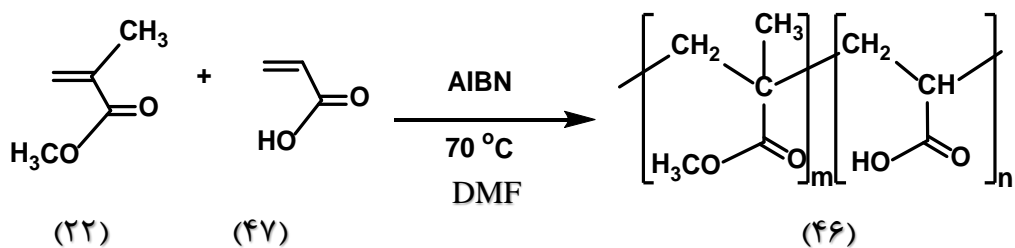
۱-۲ پژوهش اول: تهیه کوپلیمرهای رادیوپاک بر پایه‌ی متیل متاکریلات با استفاده

از ترکیبات مونو و تری‌یدوفنیل ایزوسیانات به عنوان عامل ایجاد کدورت



۲-۱-۱ سنتز پلی [متیل متاکریلات]-کو-(آکریلیک اسید)، تهیه‌ی کوپلیمر (۴۶)

متیل متاکریلات (MMA) (۲۲) یک مونومر کاربردی و شناخته شده می‌باشد که در سنتز انواع پلیمرها و کوپلیمرها به کار می‌رود. این مونومر به راحتی در فرایند پلیمریزاسیون یا کوپلیمریزاسیون رادیکال آزاد شرکت می‌کند. کوپلیمریزاسیون تصادفی متیل متاکریلات با دیگر مونومرهای آکریلیکی به سبب فعالیت و واکنش‌پذیری زیاد آن، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. ترکیب P(MMA-co-AA) (۴۶) از طریق کوپلیمریزاسیون متیل متاکریلات و آکریلیک اسید (AA) (۴۷) با نسبت مولی ۲۰:۸۰، در حلال DMF در دمای ۷۰°C و در حضور آغازگر آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) تهیه شد (طرح ۱-۲). نسبت مولی دو مونومر در ساختار کوپلیمر از طریق تیتراسیون اسید-باز در حضور شناساگر فنول فتالتین و همچنین با استفاده از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای تعیین شد. گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید آویزان بر روی زنجیر اصلی کوپلیمر، محل‌های موردنظر برای واکنش با گروه‌های ایزوسیانات می‌باشند.



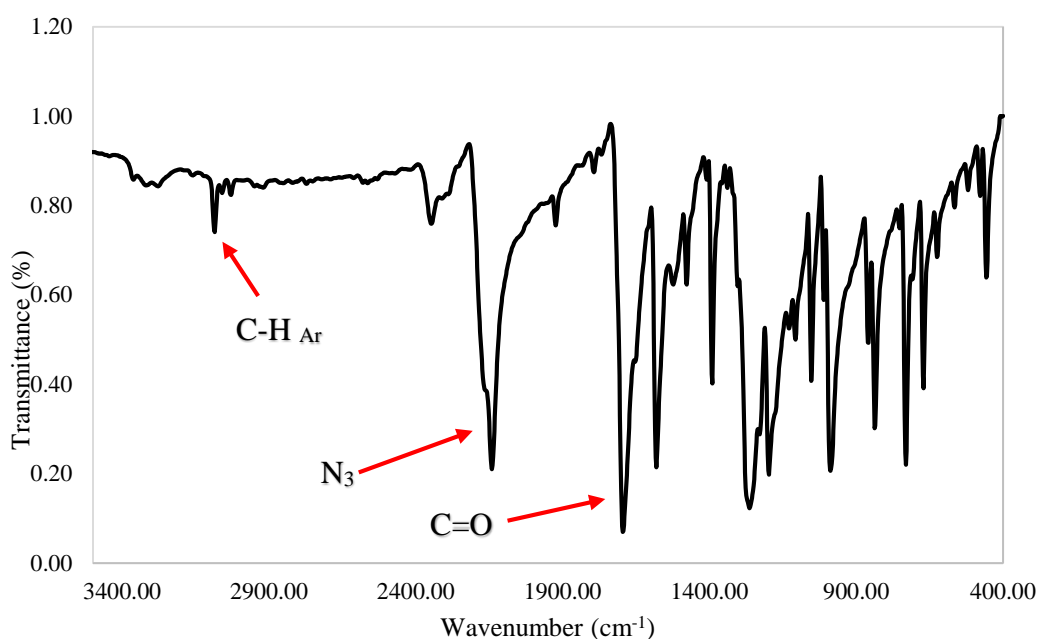
طرح ۱-۲ سنتز کوپلیمر P(MMA-co-AA) (۴۶).

۲-۱-۲ سنتز ۴-یدوبنزوئیل آزید (۴۸)

از واکنش ۴-یدوبنزویک اسید (۴۹) با تیونیل کلرید در حلال اتیل استات، ترکیب ۴-یدوبنزوئیل کلرید (۵۰) به دست آمد. با افزایش محلول آبی سدیم آزید به محلول ۴-یدوبنزویکلرید در حلال استون در دمای صفر درجه، ترکیب ۴-یدوبنزوئیل آزید سنتز شد. به علت آب‌گریز بودن ترکیب اسید کلرید، هم

زدن شدید واکنش برای ایجاد برهم کنش مؤثر بین سدیم آزید و اسید کلراید، اهمیت بالایی دارد.

در طیف زیرقرمز ترکیب ۴۸، قله‌های مشاهده شده در ناحیه 1700 cm^{-1} و 2100 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل و آزید می‌باشند. ارتعاشات کششی گروه C-H آروماتیک در ناحیه 3100 cm^{-1} و ارتعاشات کششی C=C آروماتیک در محدوده 1600 cm^{-1} - 1450 cm^{-1} ظاهر شده است (شکل ۱-۲).

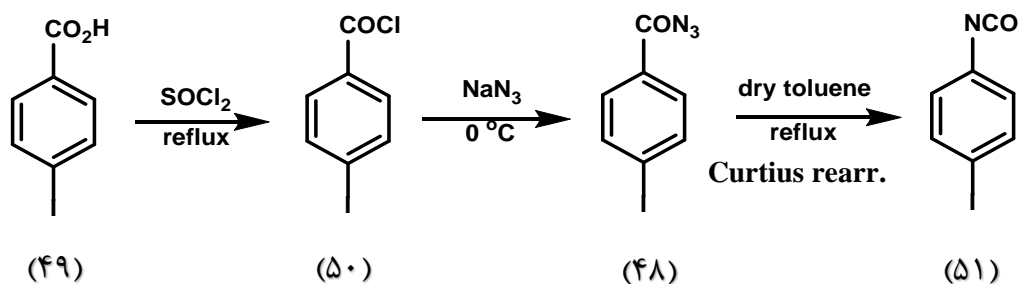


شکل ۱-۲ طیف زیرقرمز ترکیب ۴-یدوبنزوییل آزید (۴۸).

۲-۱-۳ سنتز ۴-یدوفنیل ایزوسیانات (۵۱)

ترکیب ۴-یدوبنزوییل آزید در حلال تولوئن خشک تحت جو آرگون رفلکس شد. بر اثر حرارت، یک مول گاز نیتروژن از ترکیب خارج شده و حد واسط بسیار فعال نیتروژن تشکیل می‌شود. ترکیب نیتروژن به دست آمده طی نوآرایی کورتیوس به ترکیب ۴-یدوفنیل ایزوسیانات تبدیل می‌شود (طرح ۲-۲). پس از سرد شدن در دمای محیط، ناخالصی‌های احتمالی به سرعت به وسیله قیف بوخنر جدا شدند. محلول شفاف زیر

صافی برای استفاده در مراحل بعدی در داخل ظرف سرپوشیده و در حمام یخ نگهداری شد.



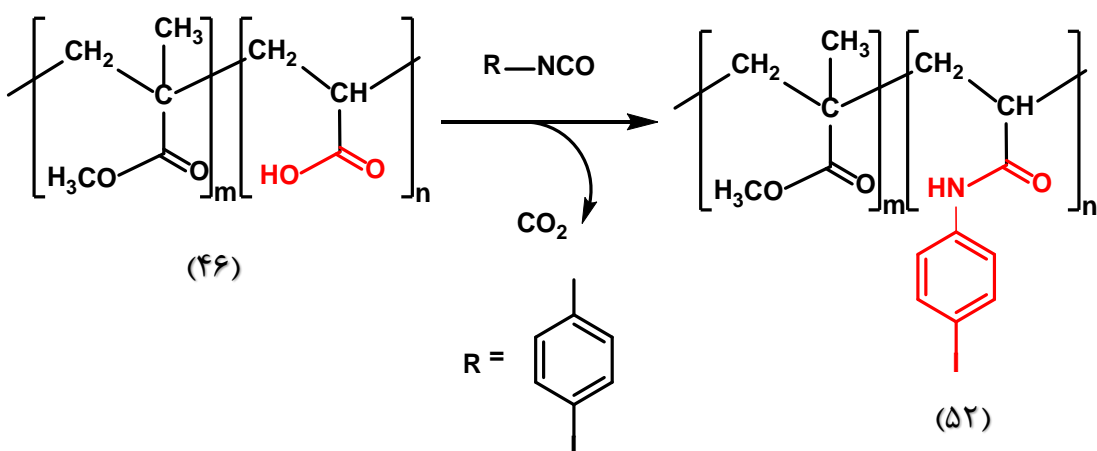
طرح ۲-۲ سنتز ترکیب ۴-یدوفنیل ایزوسیانات (۵۱).

۴-۱-۲ سنتز پلی [متیل متاکریلات]-کو-(N-۴-یدوفنیل)آکریل آمید]، تهیه

کوپلیمر (۵۲)

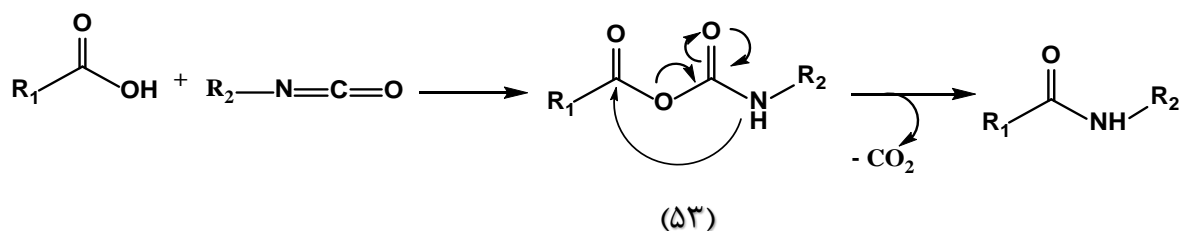
از واکنش ۴-یدوفنیل ایزوسیانات (۵۱) با ترکیب P(MMA-co-AA) (۴۶)، در حمام یخ و سپس در

دمای ۱۰۰ °C، کوپلیمر یددار II-P(MMA-co-AA) (۵۲) سنتز شد (طرح ۳-۲).



طرح ۳-۲ سنتز کوپلیمر یددار II-P(MMA-co-AA) (۵۲).

گروه‌های کربوکسیلیک اسید روی زنجیر کوپلیمر، محل‌های مورد نظر برای واکنش با گروه‌های ایزوسیانات می‌باشند. از برهم‌کنش گروه کربوکسیلیک اسید با گروه ایزوسیانات، حدواسط فعال کربامیک انیدرید (۵۳) به دست می‌آید. از آنجایی که این حد واسط بسیار ناپایدار است، با خروج یک مول گاز کربن دی‌اکسید گروه عاملی آمید حاصل می‌شود. مکانیسم کلی واکنش در طرح ۲-۴ آورده شده است.



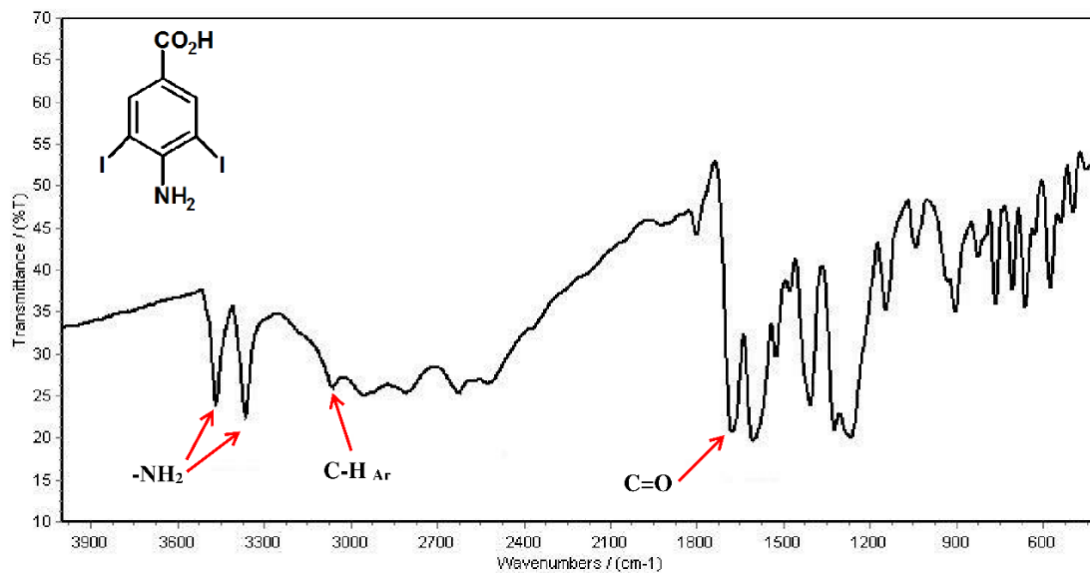
طرح ۲-۴ مکانیسم واکنش گروه عاملی کربوکسیلیک اسید با ایزوسیانات.

۲-۱-۵ سنتز ۴-آمینو-۳،۵-دی‌یدوبنزویک اسید (۵۴)

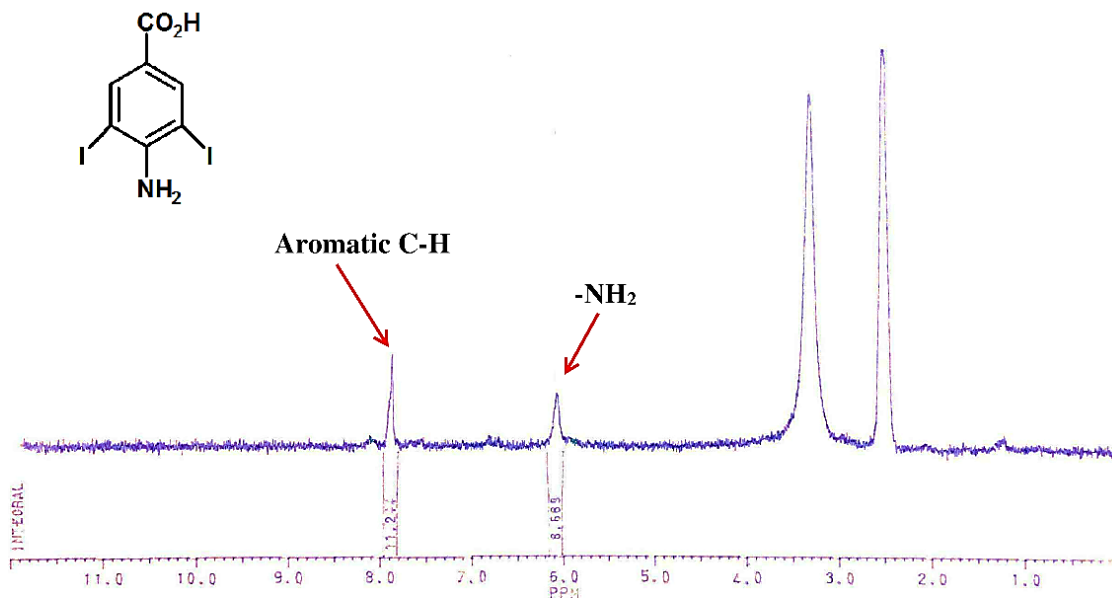
برای سنتز این ترکیب، ۴-آمینوبنزویک اسید (۵۵) در هیدروکلریک اسید گرم حل شده و سپس محلولی از یدو مونو کلراید در هیدروکلریک اسید به آن اضافه شد. پس از مدت زمان کوتاهی، رسوب حجیم زرد رنگی به دست آمد که به وسیله صافی جدا و با آب مقطر فراوان شسته شد.

در طیف زیرقرمز این ترکیب (شکل ۲-۲) ارتعاشات کششی مربوط به گروه -NH_2 در ناحیه cm^{-1} ۳۳۰۰ و cm^{-1} ۳۴۰۰ مشاهده می‌شود. ارتعاشات کششی مربوط به گروه -OH کربوکسیلیک اسید به صورت یک نوار پهن در محدوده cm^{-1} ۲۴۰۰-۳۳۰۰ ظاهر شده است. قله موجود در ناحیه cm^{-1} ۳۱۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی گروه C-H آروماتیک می‌باشد. قله مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل در ناحیه cm^{-1} ۱۶۷۰ قابل مشاهده است. ارتعاشات خمشی گروه N-H آمیدی و ارتعاشات کششی C=C آروماتیک را می‌توان در ناحیه cm^{-1} ۱۶۰۰-۱۴۵۰ مشاهده نمود.

طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، قله مربوط به پروتون‌های آروماتیک را در ناحیه ۷/۸ ppm نشان می‌دهد. قله موجود در ناحیه ۶ ppm مربوط به گروه‌های $-\text{NH}_3^+$ می‌باشد.



شکل ۲-۲ طیف زیرقرمز ترکیب ۴-آمینو-۳،۵-دی‌یدوبنزویک اسید (۵۴).



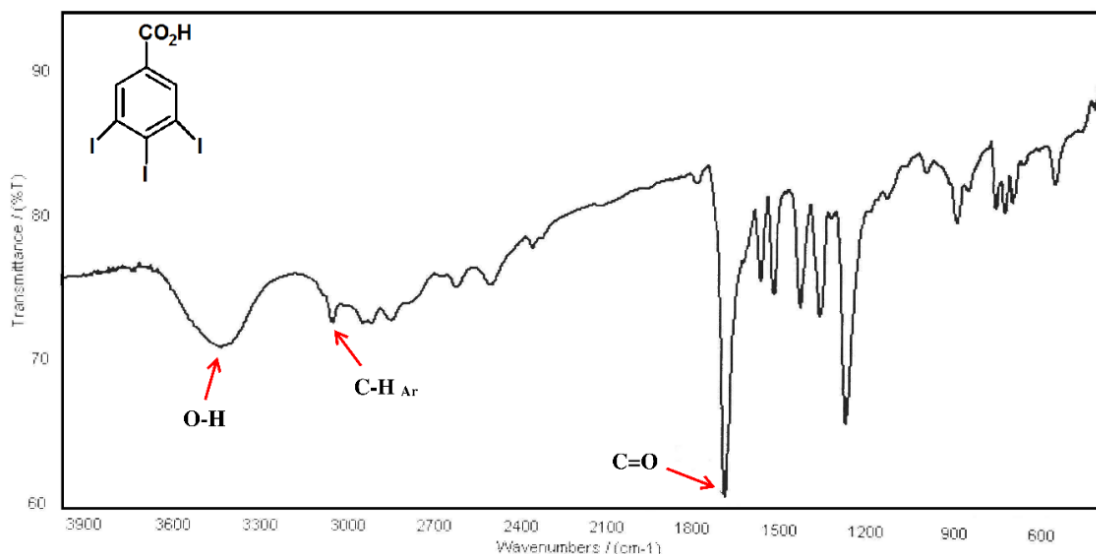
شکل ۳-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۸۰ MHz) ترکیب ۴-آمینو-۳،۵-دی‌یدوبنزویک اسید (۵۴) در حلال DMSO-d_6 .

۲-۱-۶ سنتز ۳،۴،۵-تری‌یدوبنزویک اسید (۵۶)

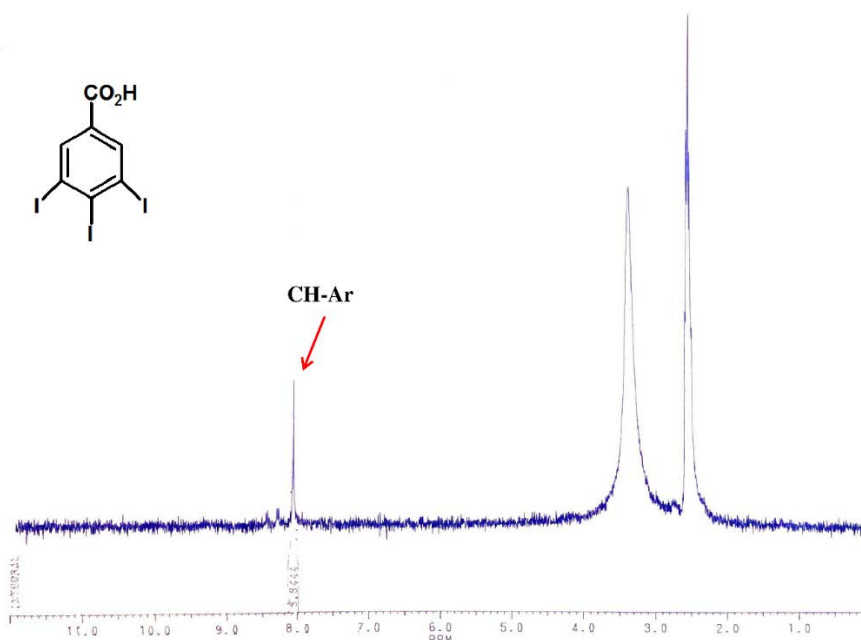
برای سنتز این ترکیب محلول دی‌آزونیوم ترکیب ۴-آمینو-۳،۵-دی‌یدوبنزویک اسید (۵۴) در سولفوریک اسید تهیه و سپس با محلول آبی پتاسیم یدید در حمام یخ وارد واکنش شد. پس از خروج گاز بنفش رنگ ید، رسوب تیره رنگ به دست آمده صاف و با مقدار فراوان آب مقطر شسته شد تا pH آن خنثی شود.

در طیف زیرقرمز این ترکیب ارتعاشات کششی مربوط به گروه -OH- کربوکسیلیک اسید به صورت یک قله پهن در محدوده 3400 cm^{-1} مشاهده می‌شود. نوار جذبی موجود در ناحیه 3100 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه C-H آروماتیک می‌باشد. قله مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل در ناحیه 1700 cm^{-1} و ارتعاشات کششی C=C آروماتیک در ناحیه $1600-1450\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است.

طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب، پروتون‌های آروماتیک را به صورت یک قله یکتایی در ناحیه ۸ ppm نشان می‌دهد.



شکل ۲-۴ طیف زیرقرمز ترکیب ۳،۴،۵-تری‌یدوبنزویک اسید (۵۶).

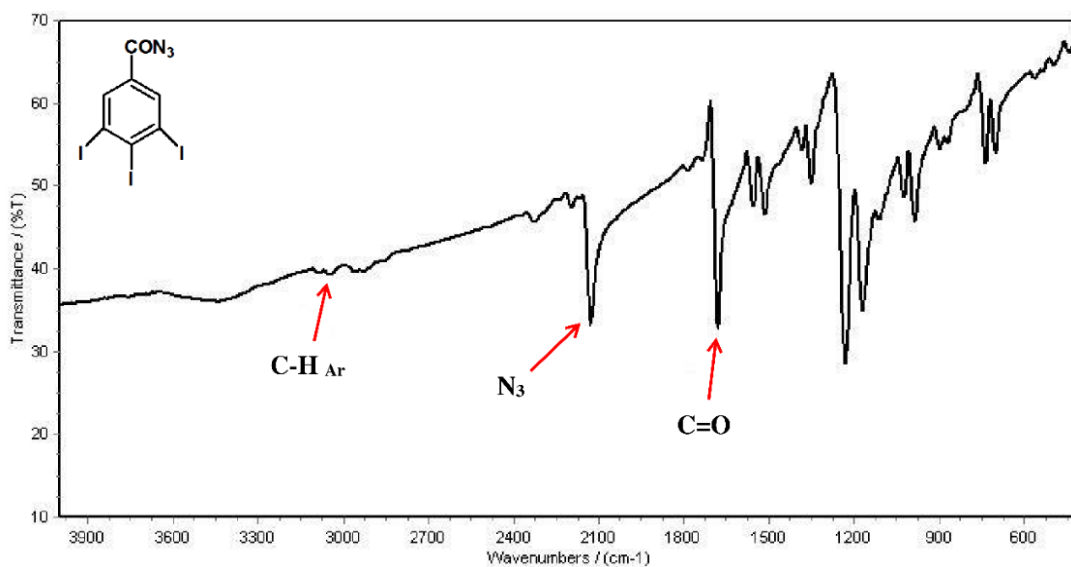


شکل ۵-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۸۰ MHz) ترکیب ۵،۴،۳-تری‌یدوبنزویک اسید (۵۶) در حلال DMSO-d_6 .

۷-۱-۲ سنتز ۵،۴،۳-تری‌یدوبنزوئیل آزید (۵۷)

از واکنش ۵،۴،۳-تری‌یدوبنزوئیک اسید (۵۶) با تیونیل کلراید در حلال اتیل استات، ترکیب ۵،۴،۳-تری‌یدوبنزوئیل کلراید (۵۸) به دست آمد. با افزایش محلول آبی سدیم آزید به محلول ۵،۴،۳-تری‌یدوبنزوئیل کلراید در حلال استون و در دمای صفر درجه سانتی‌گراد، ترکیب ۵،۴،۳-تری‌یدوبنزوئیل آزید سنتز شد. به علت آب‌گریز بودن ترکیب اسید کلرید، هم زدن شدید واکنش برای ایجاد برهم‌کنش موثر بین سدیم آزید و اسید کلرید، اهمیت بالایی دارد.

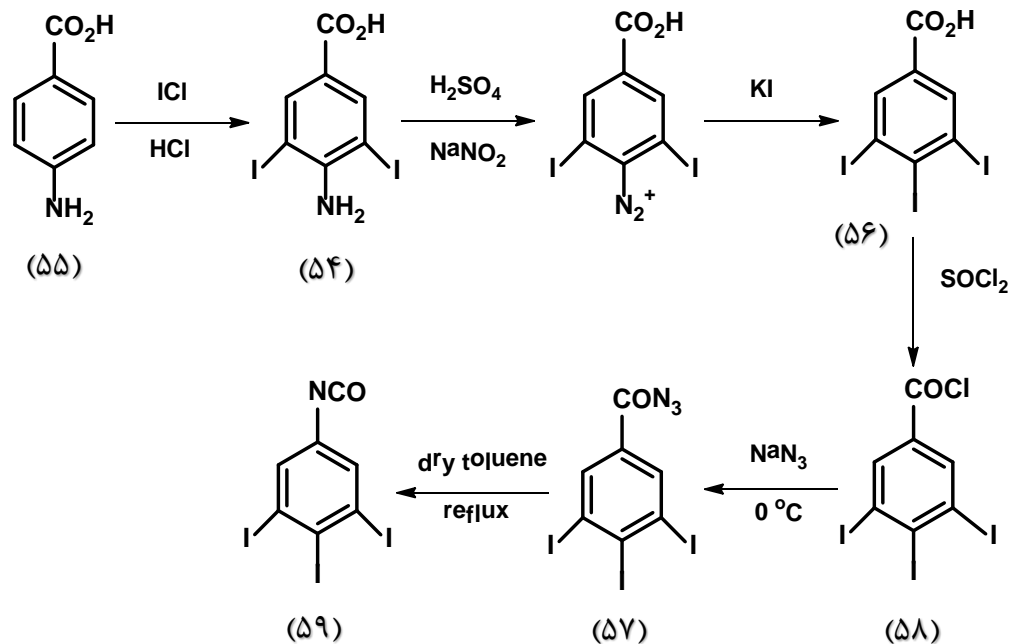
در طیف زیرقرمز این ترکیب، ارتعاشات کششی در ناحیه 1680 cm^{-1} و 2120 cm^{-1} ، به ترتیب مربوط به گروه‌های کربونیل و آزید می‌باشند. ارتعاشات کششی گروه C-H آروماتیک در ناحیه 3100 cm^{-1} مشاهده می‌شود. نوار جذبی مشاهده شده در محدوده 1600 cm^{-1} - 1450 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=C آروماتیک می‌باشد.



شکل ۲-۶ طیف زیرقرمز ترکیب ۳،۴،۵-تری‌یدوبنزوئیل آزید (۵۶).

۲-۱-۸ سنتز ۳،۴،۵-تری‌یدوفنیل ایزوسیانات (۵۹)

ترکیب ۳،۴،۵-تری‌یدوینزوئیل آزید در حلال تولوئن خشک تحت جو آرگون رفلکس شد. بر اثر حرارت، یک مول گاز نیتروژن از ترکیب خارج شده و حد واسط بسیار فعال‌ترین تشکیل می‌شود. ترکیب نیتروژن به دست آمده طی نوآرایی کورتیوس به ترکیب ۳،۴،۵-تری‌یدوفنیل ایزوسیانات تبدیل می‌شود (طرح ۲-۵). پس از سرد شدن در دمای محیط، ناخالصی‌های احتمالی به سرعت به وسیله قیف بوخنر جدا شدند. محلول شفاف زیر صافی برای استفاده در مراحل بعدی در داخل ظرف سرپوشیده و در حمام یخ نگهداری شد.

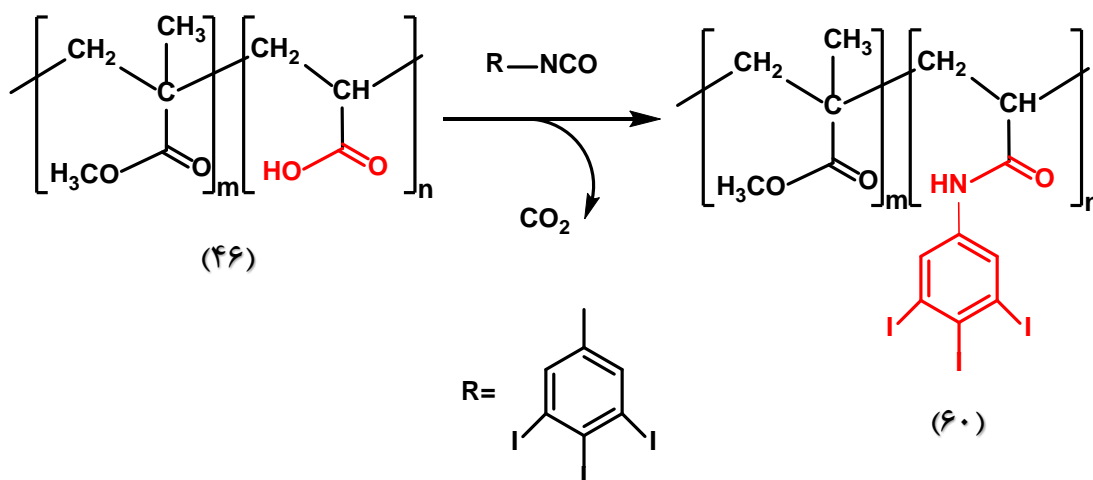


طرح ۵-۲ سنتز ۵،۴،۳-تری‌یدوفنیل ایزوسیانات (۵۹).

۹-۱-۲ سنتز پلی [(متیل متاکریلات) -کو- (N-۵،۴،۳-تری‌یدوفنیل) آکریل آمید]،

تهیه‌ی کوپلیمر (۶۰)

از واکنش ۵،۴،۳-تری‌یدوفنیل ایزوسیانات (۵۹) با P(MMA-co-AA) (۴۶)، در دمای صفر درجه سانتی‌گراد و سپس در دمای ۱۰۰ °C، کوپلیمر یددار 3I-P(MMA-co-AA) (۶۰) سنتز شد. در این واکنش گروه‌های کربوکسیلیک اسید با گروه‌های ایزوسیانات وارد واکنش شده و با خروج یک مول گاز کربن دی‌اکسید گروه عاملی آمید حاصل می‌شود (طرح ۶-۲).



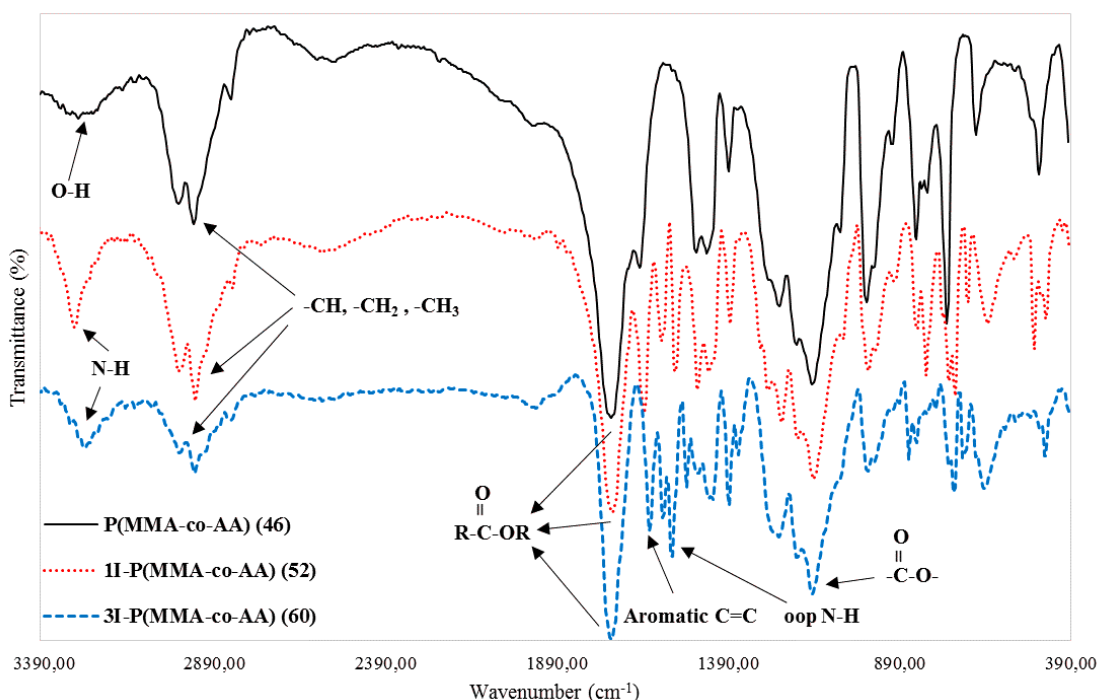
طرح ۶-۲ سنتز کوپلیمر یددار 3I-P(MMA-co-AA) (۶۰).

۲-۱-۱۰ طیف زیرقرمز کوپلیمرهای ۴۶، ۵۲ و ۶۰

ساختار کوپلیمرهای 1I-P(MMA-co-AA) (۵۲) و 3I-P(MMA-co-AA) (۶۰) با استفاده از طیف‌سنجی زیرقرمز بررسی، و با کوپلیمر P(MMA-co-AA) (۴۶) مقایسه شد (شکل ۷-۲). در طیف زیرقرمز ترکیب (۴۶)، ارتعاشات کششی مربوط به گروه‌های متیل و متیلن در ناحیه 2950 cm^{-1} و 2995 cm^{-1} مشاهده می‌شود. نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه 1720 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل کربوکسیلیک اسید و استر می‌باشد. ارتعاشات کششی گروه -OH- کربوکسیلیک اسید به شکل قله پهن در ناحیه $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است. از بین رفتن این قله در طیف زیرقرمز کوپلیمرهای ۵۲ و ۶۰ و همچنین ظاهر شدن قله تیز در ناحیه 3300 cm^{-1} و 3370 cm^{-1} ، مؤید واکنش گروه‌های اسیدی و ایزوسیانات و تشکیل گروه آمیدی روی زنجیر اصلی کوپلیمر می‌باشد.

در طیف زیرقرمز کوپلیمرهای یددار ۵۲ و ۶۰، قله مشاهده شده در ناحیه 1725 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی کربونیل گروه استر می‌باشد. پهن شدن این قله را می‌توان به هم‌پوشانی قله‌های کربونیل گروه آمید و استر نسبت داد. همچنین از بین رفتن کامل قله مربوط به گروه -OH- کربوکسیلیک اسید،

نشان از واکنش کامل بین گروه‌های اسیدی و ایزوسیانات بر روی زنجیر اصلی پلیمر دارد. طیف زیرقرمز کوپلیمرهای یددار، ارتعاشات خمشی گروه N-H آمیدی و ارتعاشات کششی C=C آروماتیک را در ناحیه 1546 cm^{-1} و 1585 cm^{-1} نشان می‌دهد. قله مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O گروه استر در ناحیه 1140 cm^{-1} مشاهده می‌شود.



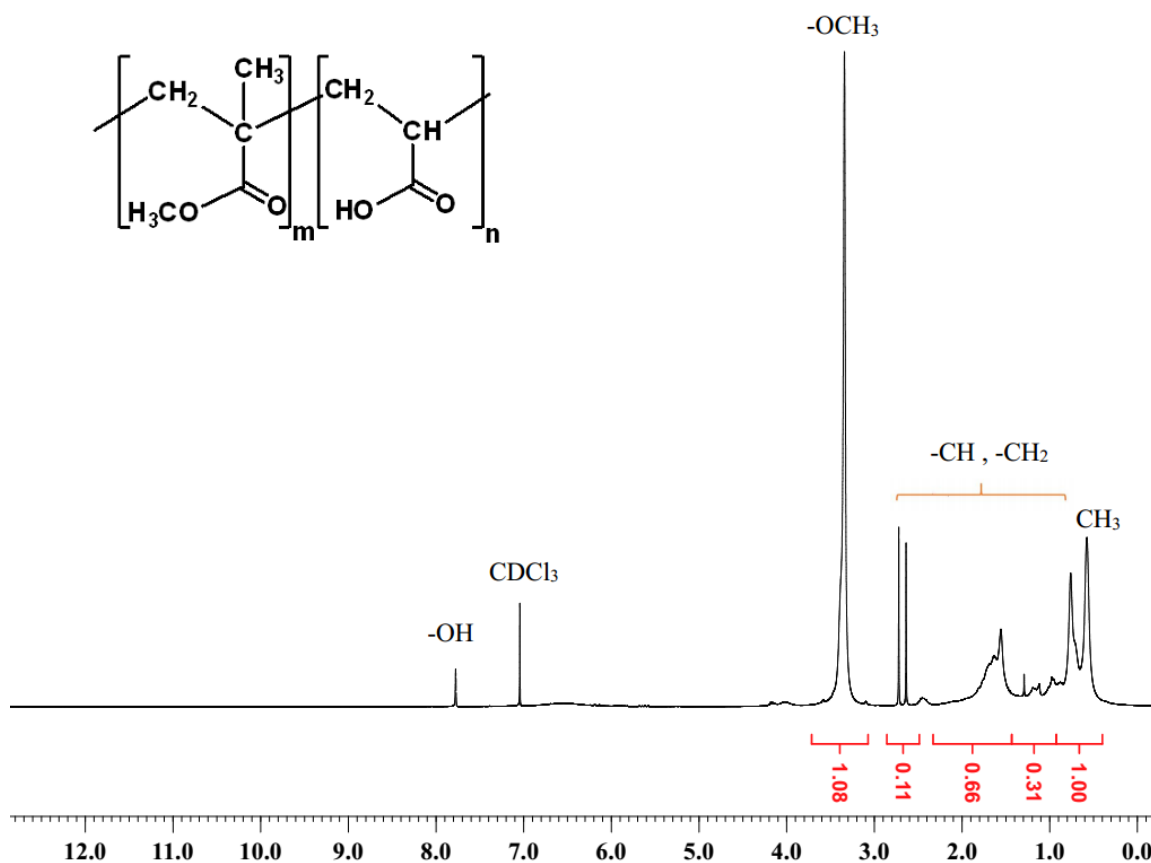
شکل ۷-۲ طیف FT-IR کوپلیمرهای ۴۶، ۵۲ و ۶۰.

۲-۱-۱۱ طیف NMR کوپلیمر (۴۶)

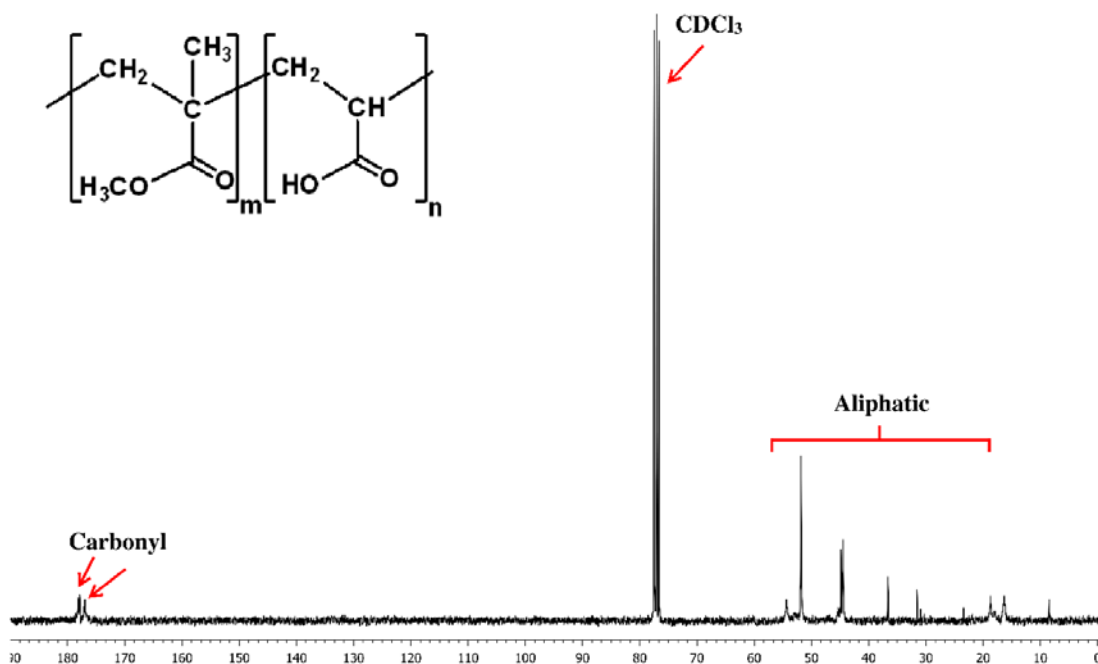
ساختار ترکیب P(MMA-co-AA) (۴۶) با استفاده از آنالیز $^1\text{H-NMR}$ مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲-۸). همانطور که مشاهده می‌شود، قله مربوط به گروه متیل در ساختار مونومر متیل متاکریلات در ناحیه 0.5 ppm ظاهر شده است. قله‌های موجود در ناحیه $0.8-2.9\text{ ppm}$ به گروه‌های متیلن زنجیره اصلی پلیمر نسبت داده می‌شوند. پروتون‌های گروه متوکسی در ناحیه 3.4 ppm مشاهده می‌شوند. با در نظر

گرفتن قله گروه متوکسی به عنوان قله شاخص و محاسبه نسبت انتگرال آن به سایر پروتون‌ها، نسبت مولی ۲۰:۸۰ مونومرهای متیل متاکریلات و آکریلیک اسید در ساختار کوپلیمر ۴۶ تأیید می‌شود. مقادیر تجربی به دست آمده با محاسبات تئوری نسبت انتگرال و همچنین با نتایج حاصل از تیتراسیون اسید-باز برای تعیین ترکیب درصد ساختار کوپلیمر ۴۶ مطابقت دارند.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب، قله‌های آلیفاتیک در ناحیه ۶۰-۲۰ ppm و قله‌های مربوط به گروه کربونیل استری و اسیدی در ناحیه ۱۷۵-۱۸۰ ppm ظاهر شده است (شکل ۲-۹).



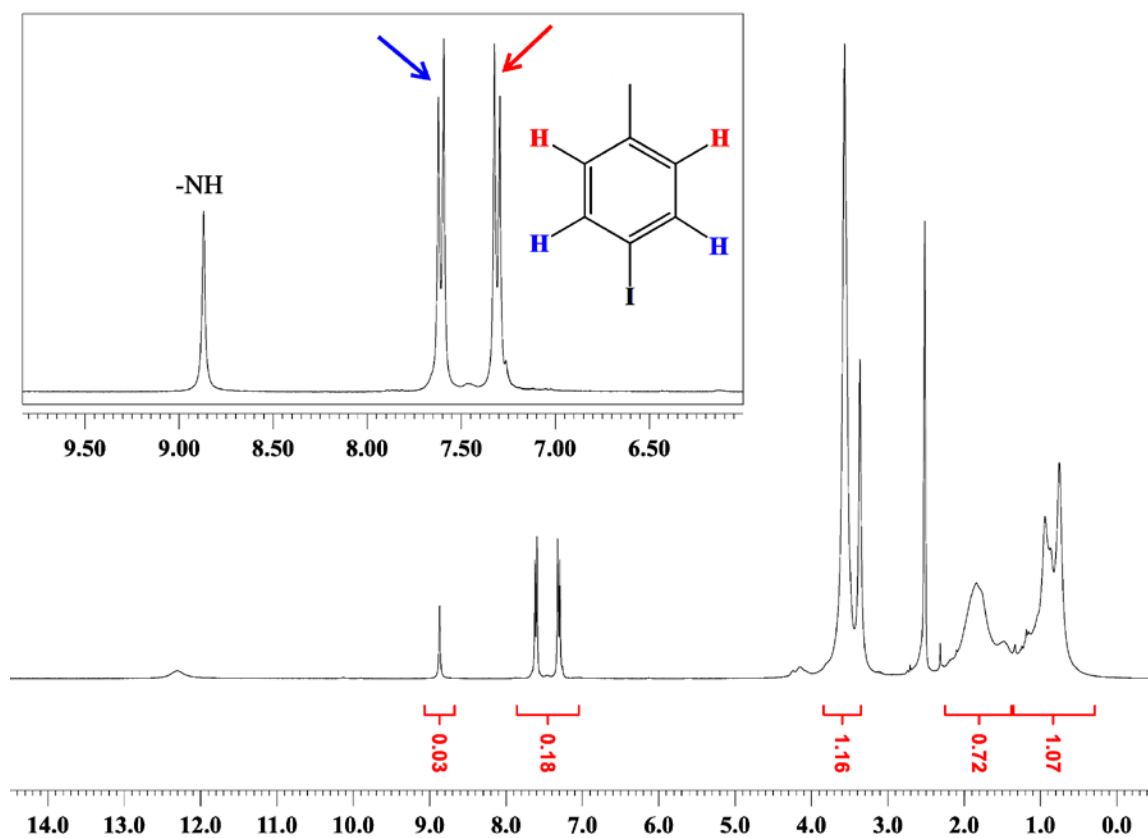
شکل ۲-۸ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب ۴۶ در حلال DMSO-d_6 .



شکل ۹-۲ طیف $^{13}\text{C-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب ۴۶ در حلال DMSO-d_6 .

۱۲-۱-۲ طیف NMR کوپلیمر ۵۲

طیف $^1\text{H-NMR}$ کوپلیمر 1I-P(MMA-co-AA) در شکل ۱۰-۲ نشان داده شده است. در طیف این ترکیب دو قله دو شاخه در ناحیه ۷-۸ ppm مربوط به پروتون‌های آروماتیک حلقه فنیل می‌باشند. حضور این دو قله بیانگر انجام واکنش بین گروه‌های اسیدی کوپلیمر ۴۶ و ترکیب ۴-یدوفنیل ایزوسیانات (۵۱) است. قله ظاهر شده در ناحیه ۰/۸ ppm به گروه متیل در ساختار مونومر متیل متاکریلات ارتباط داده می‌شود. پروتون‌های گروه متوکسی در ناحیه ۳/۶ ppm و گروه‌های متیلن زنجیره اصلی در ناحیه ۱-۲/۴ ppm مشاهده می‌شوند. قله موجود در ناحیه ۸/۸ ppm مربوط به گروه -NH می‌باشد.

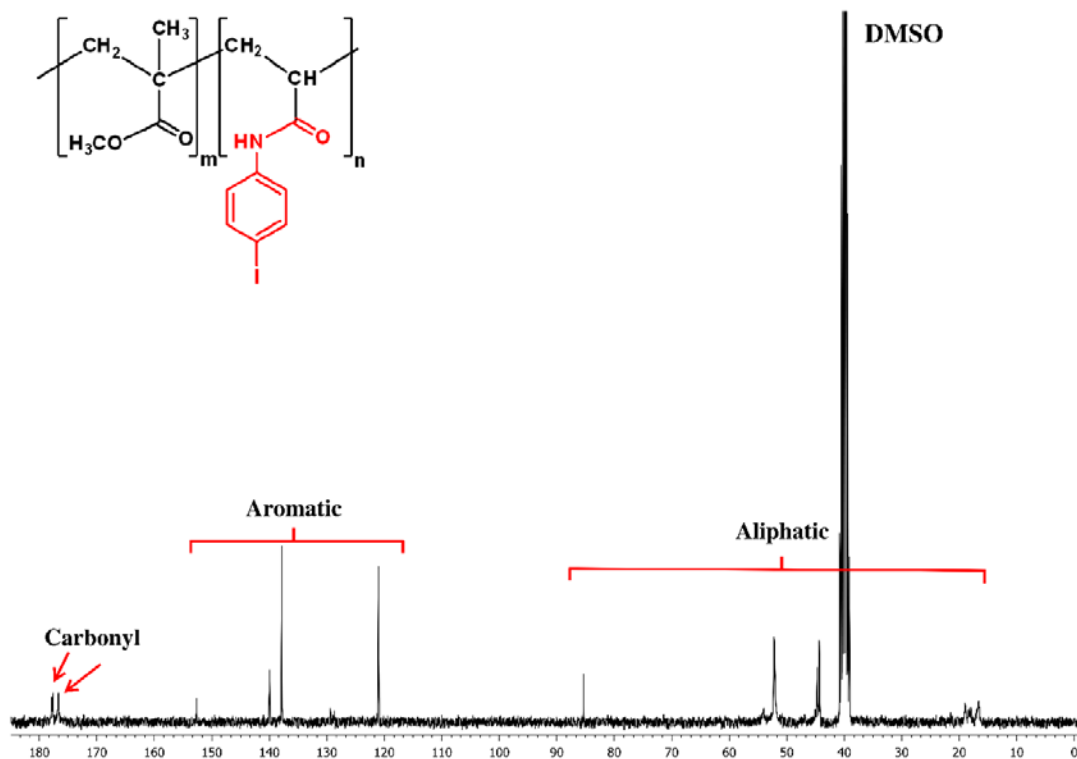


شکل ۱۰-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب ۵۲ در حلال DMSO-d_6 .

طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب، گروه‌های آلیفاتیک و آروماتیک را به ترتیب در ناحیه ۸۰-۲۰ ppm و

۱۶۰-۱۲۰ ppm نشان می‌دهد. قله‌های گروه‌های کربونیل استری و آمیدی در ناحیه ۱۸۰-۱۷۵ ppm

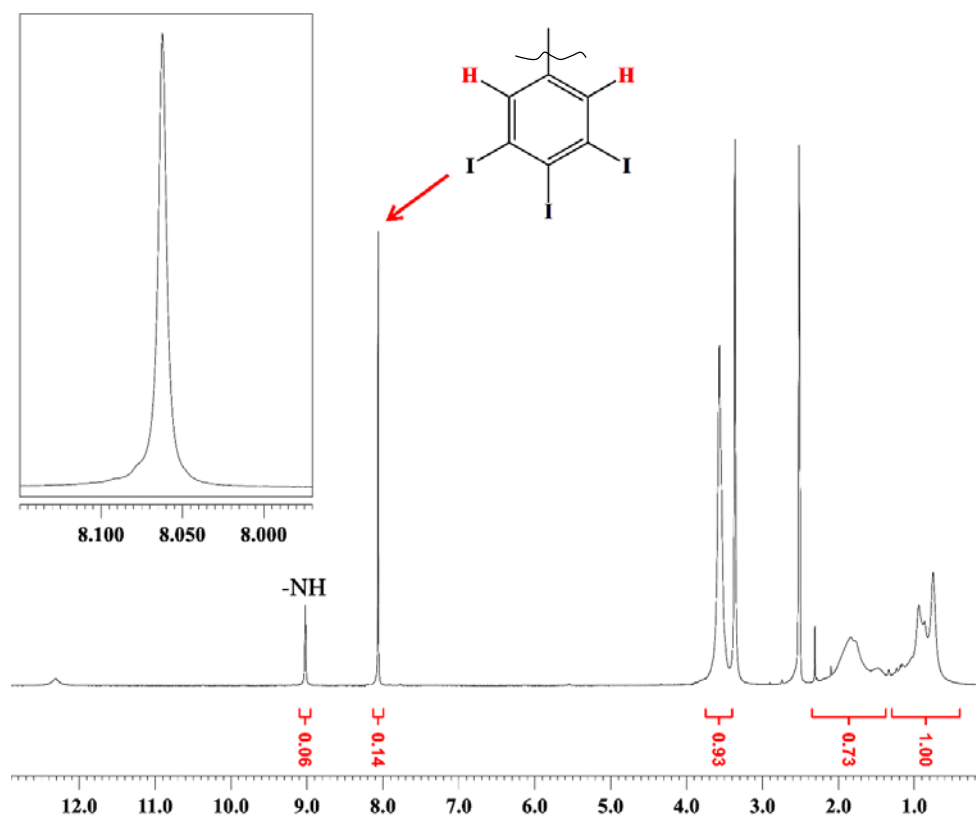
ظاهر شده است (شکل ۱۱-۲).



شکل ۱۱-۲ طیف ^{13}C -NMR (۳۰۰ MHz) ترکیب ۵۲ در حلال DMSO-d_6 .

۱۳-۱-۲ طیف NMR کوپلیمر ۶۰

در طیف ^1H -NMR ترکیب 3I-P(MMA-co-AA) (شکل ۱۲-۲)، قله یکتایی مشاهده شده در ناحیه ۸ ppm مربوط به پروتون‌های آروماتیک حلقه فنیل می‌باشد. حضور این پیک مؤید انجام واکنش بین ترکیب P(MMA-co-AA) (۴۶) و ترکیب ۳، ۴، ۵-تری‌یدوفنیل ایزوسیانات (۵۹) است. قله ظاهر شده در ناحیه ۰/۸ ppm مربوط به گروه متیل در ساختار مونومر متیل متاکریلات، و قله‌های موجود در ناحیه ۱-۲/۹ ppm به گروه‌های متیلن زنجیره اصلی پلیمر نسبت داده می‌شوند. پروتون‌های گروه متوکسی در ناحیه ۳/۶ ppm مشاهده می‌شود. قله موجود در ناحیه ۹ ppm مربوط به گروه -NH می‌باشد.

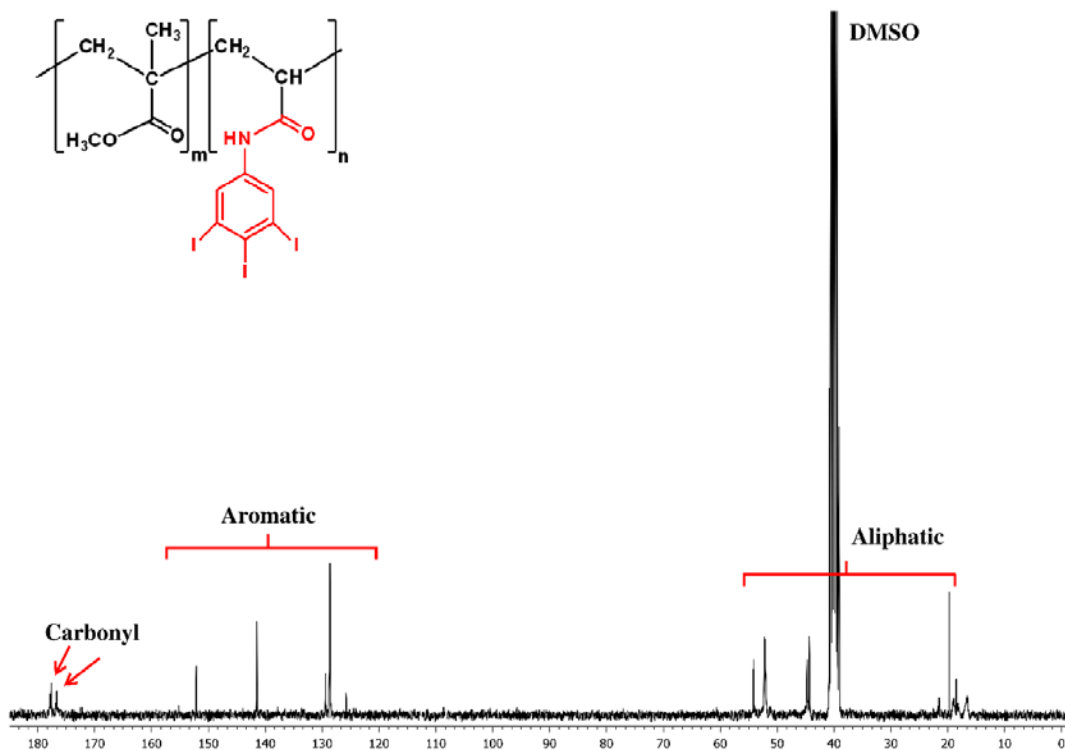


شکل ۲-۱۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب ۶۰ در حلال DMSO-d_6 .

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب ، قله‌های آلیفاتیک در ناحیه ۶۰-۱۵ ppm ظاهر شده است.

قله‌های آروماتیک در محدوده ۱۶۰-۱۲۰ ppm و قله‌های مربوط به گروه کربونیل استری و آمیدی در

ناحیه ۱۷۵-۱۸۰ ppm به خوبی مشهود است (شکل ۲-۱۳).



شکل ۲-۱۳ طیف $^{13}\text{C-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب ۶۰ در حلال DMSO-d_6 .

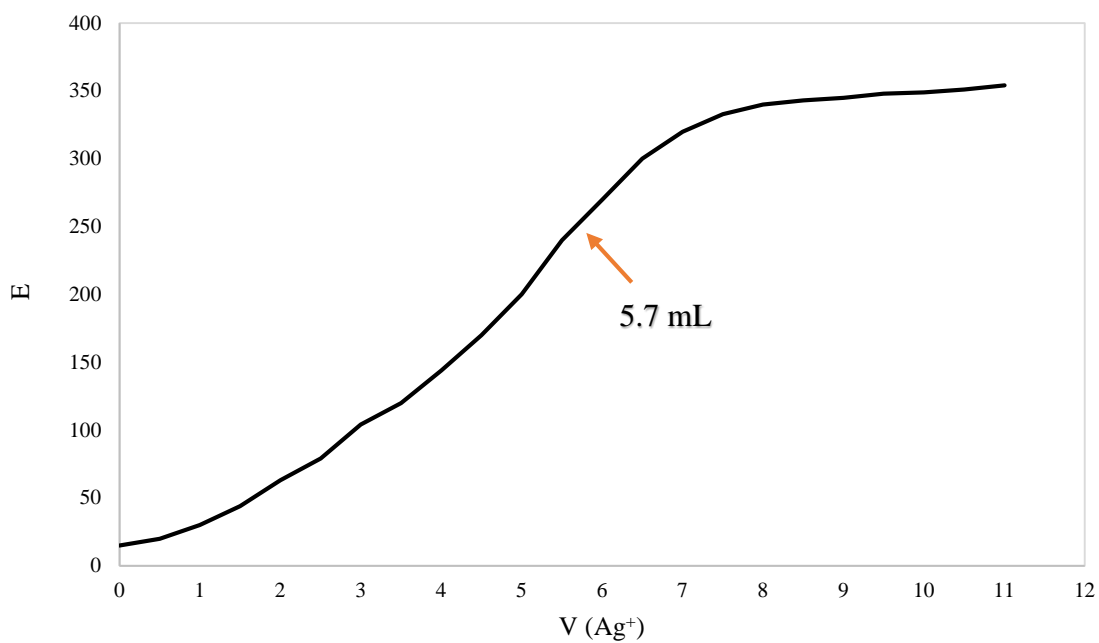
۲-۱-۱۴ تعیین نسبت ترکیب کوپلیمر ۴۶ با استفاده از تیتراسیون اسید-باز

میزان گروه‌های اسیدی موجود بر روی زنجیر کوپلیمر P(MMA-co-AA) با استفاده از روش تیتراسیون اسید-باز مورد سنجش قرار گرفت. مقدار 0.2 g از این کوپلیمر در حلال DMF حل و سپس چند قطره از شناساگر فنول‌فتالین به آن اضافه شد. تیتراسیون با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید 0.1 مولار به عنوان تیترانت انجام شد. نتایج حاصل از تیتراسیون نشان داد که در حدود 20% مولی از کوپلیمر به مونومر آکریلیک اسید اختصاص دارد. اطلاعات به دست آمده از تیتراسیون با نتایج حاصل از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای برای تعیین نسبت ترکیب کوپلیمر کاملاً مطابقت دارد.

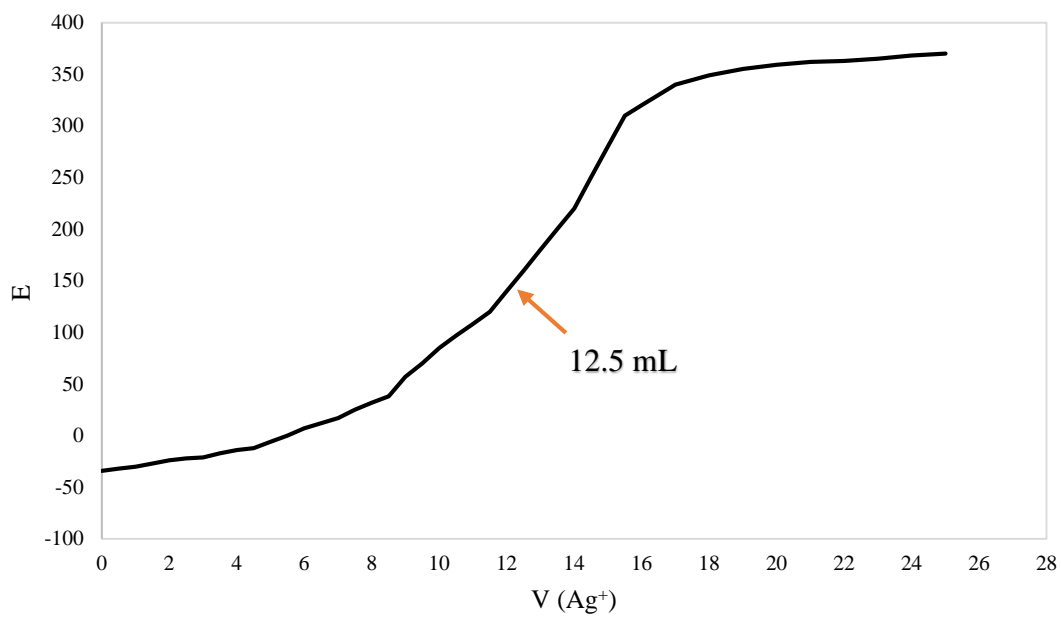
۲-۱-۱۵ تعیین نسبت ترکیب کوپلیمرهای (۵۲) و (۶۰) با استفاده از تیتراسیون

پتانسیومتری - اندازه‌گیری مقدار ید

برای تعیین دقیق‌تر نسبت مونومرها، مقدار ید موجود در ساختار کوپلیمرهای یددار با استفاده از روش تیتراسیون پتانسیومتری اندازه‌گیری شد. برای این منظور مقدار 0.2 g از کوپلیمرهای I-P(MMA-co-AA) (۵۲) و 3I-P(MMA-co-AA) (۶۰) به وسیله سدیم ذوب قلیایی شدند تا اتم‌های ید موجود در ساختار آنها به صورت آنیون یدید آزاد شوند. خاکستر به جا مانده از فرآیند ذوب قلیایی با آب مقطر شسته شد. محلول حاصل از شستشو در بالن حجمی 50 میلی لیتری به حجم رسانده شد و سپس مقدار 10 mL از آن به یک بشر 250 mL منتقل شد. الکترودهای نقره و شیشه داخل بشر قرار داده شده و 100 mL آب مقطر اضافه شد. به منظور تثبیت pH ، چند قطره نیتریک اسید 6 مولار اضافه و پتانسیل محلول ثبت شد. تیتراسیون با استفاده از محلول نقره نترات 0.105 مولار، تا زمان مشاهده تغییر شدید در مقدار پتانسیل انجام شد. عمل تیتراسیون تا برقرای تعادل و ثابت شدن تغییرات پتانسیل ادامه یافت. این لحظه به عنوان نقطه پایان تیتراسیون در نظر گرفته شد. نمودارهای تغییرات پتانسیل نسبت به حجم مصرفی از محلول نقره نترات، مقدار مصرف شده از محلول تیرانت را برای نمونه 52 $5/7$ mL و برای نمونه 60 $12/5$ mL نشان می‌دهد. با توجه به نتایج به دست آمده و انجام محاسبات، مشخص شد که کوپلیمرهای 52 و 60 به ترتیب دارای 19% و $41/67\%$ وزنی اتم ید می‌باشند. این نتایج نسبت مولی $20:80$ مونومر متیل متاکریلات به آکرلیک اسید را در ساختار کوپلیمر 46 تأیید می‌کند.



شکل ۱۴-۲ نمودار تغییرات پتانسیل کopolymer II-P(MMA-co-AA) (۵۲).



شکل ۱۵-۲ نمودار تغییرات پتانسیل کopolymer 3I-P(MMA-co-AA) (۶۰).

۲-۱-۱۶ تعیین وزن مولکولی کوپلیمرهای ۴۶، ۵۲ و ۶۰

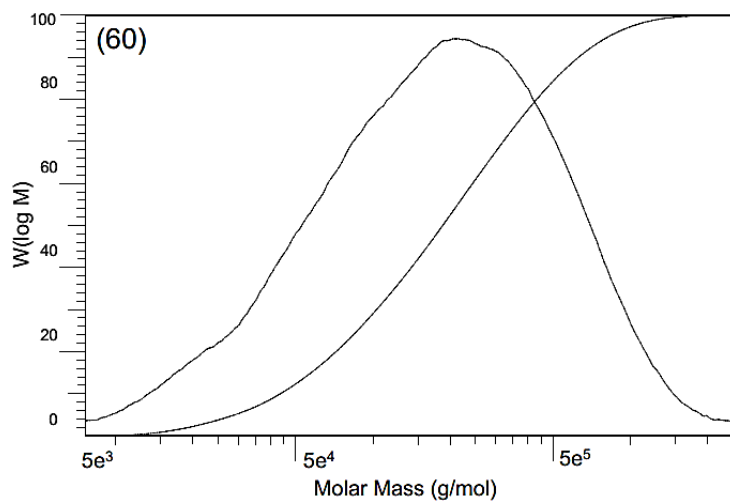
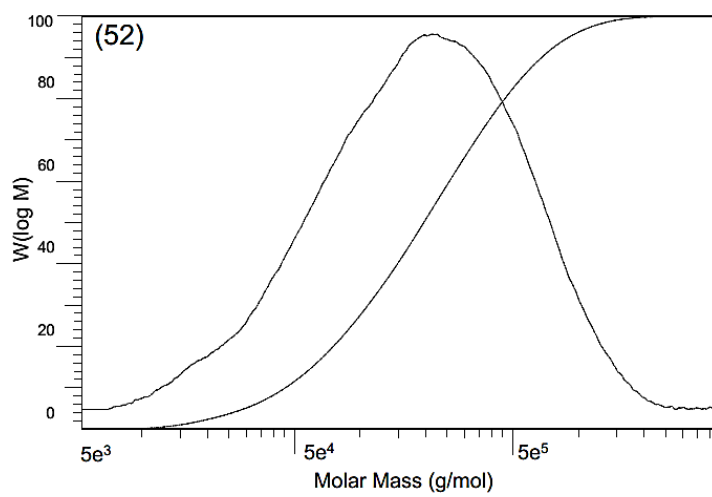
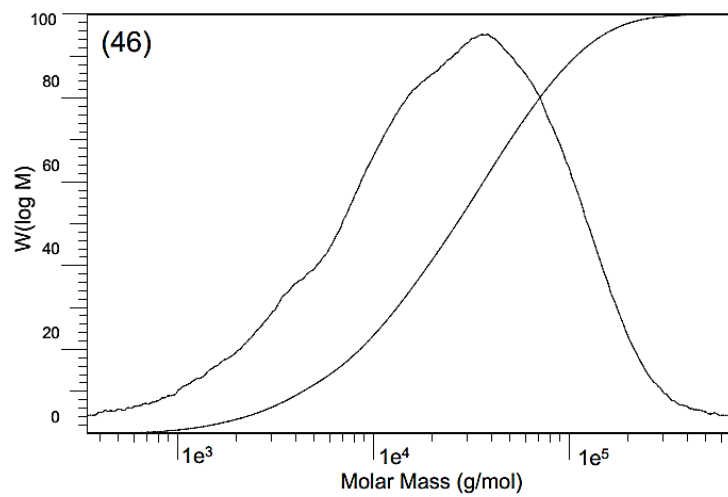
اندازه‌گیری وزن مولکولی (\bar{M}_w و \bar{M}_n)، توزیع وزن مولکولی^۱ و شاخص پراکندگی^۲ کوپلیمرهای (۴۶) P(MMA-co-AA)، (۵۲) II-P(MMA-co-AA) و (۶۰) 3I-P(MMA-co-AA) با استفاده از روش کروماتوگرافی ژل تراوایی انجام شد (شکل ۲-۱۶). همان طور که در جدول ۱-۲ مشاهده می‌شود، نمونه‌های ۵۲ و ۶۰ نسبت به نمونه ۴۶ وزن مولکولی بیشتری دارند. این مسئله نشان می‌دهد که گروه‌های مونو و تری‌یدوفنیل ایزوسیانات بر روی زنجیر کوپلیمر ۴۶ قرار گرفته‌اند. نتایج نشان می‌دهند که شاخص پراکندگی نمونه‌های یددار نیز نسبت به نمونه ۴۶ کمتر است. علت را می‌توان به حلالیت کم نمونه‌های یددار در حلال تتراهیدروفوران (THF) که برای انجام آنالیز GPC استفاده شده است، نسبت داد. در واقع می‌توان گفت که فقط زنجیرهای کوتاه‌تر این نمونه‌ها در حلال THF محلول بوده که باعث کاهش شاخص پراکندگی شده است. این مسئله در مورد نمونه ۶۰ به وضوح قابل مشاهده است، چرا که میانگین وزن مولکولی آن نیز نسبت به نمونه ۵۲ کمتر شده است.

جدول ۱-۲ وزن مولکولی و شاخص پراکندگی کوپلیمرهای ۴۶، ۵۲ و ۶۰.

نام نمونه	\bar{M}_w	\bar{M}_n	شاخص پراکندگی
P(MMA-co-AA)	۴۴۷۱۷	۱۰۳۳۴	۴/۳۲۷
II-P(MMA-co-AA)	۵۹۲۵۵	۲۰۸۰۹	۲/۸۴۷۵
3I-P(MMA-co-AA)	۵۴۸۰۷	۲۰۳۱۳	۲/۶۹۸۱

۱- Molar Mass Distribution or Molecular Weight Distribution

۲- Polydispersity index (PDI)



شکل ۱۶-۲ نمودار توزیع وزن مولکولی کوپلیمرهای ۴۶، ۵۲ و ۶۰.

۲-۱-۱۷ تجزیه عنصری کوپلیمرهای ۴۶، ۵۲ و ۶۰

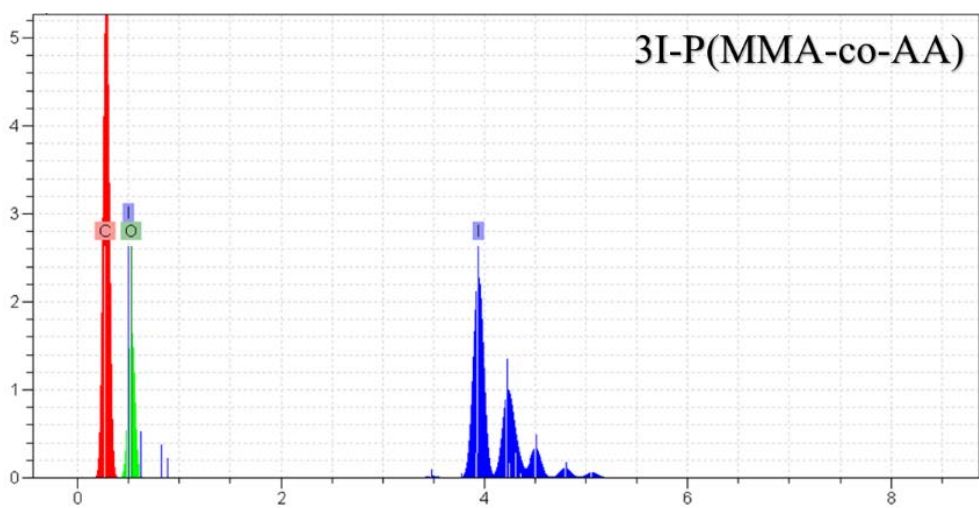
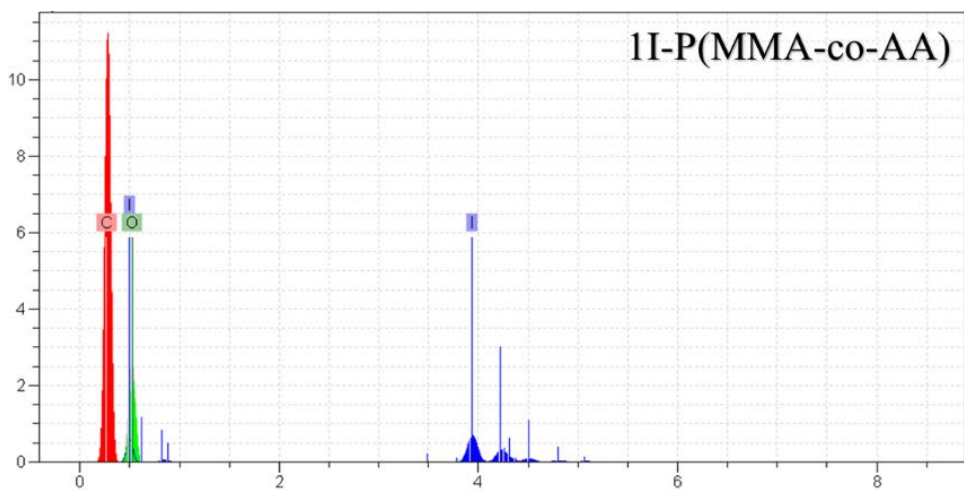
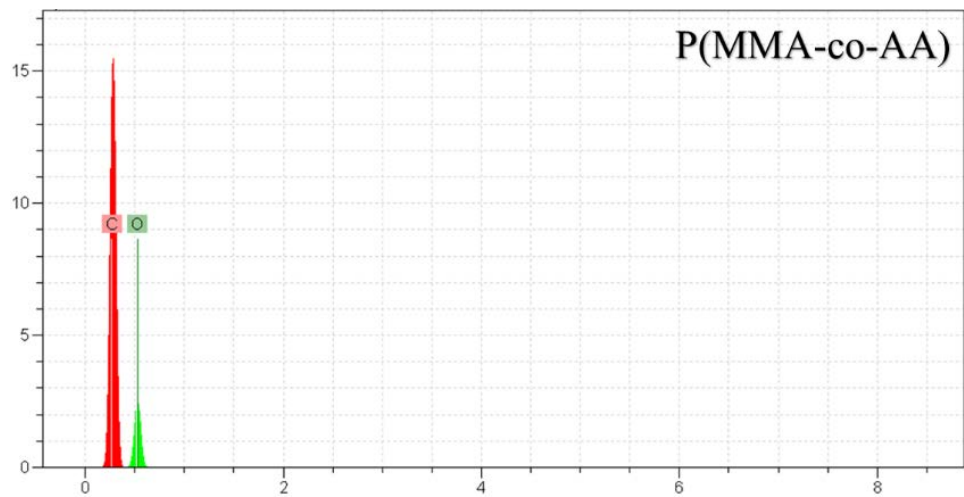
ساختار کوپلیمرهای P(MMA-co-AA) (۴۶)، II-P(MMA-co-AA) (۵۲) و 3I-P(MMA-co-AA) (۶۰) با استفاده از روش تجزیه عنصری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که مقادیر تجربی با محاسبات نظری سازگاری دارند. همچنین با توجه به مقادیر به دست آمده برای عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن می‌توان مقدار اتم ید موجود در ساختار کوپلیمرهای ۵۲ و ۶۰ را محاسبه نمود. مقادیر به دست آمده برای اتم ید با نتایج حاصل از تیتراسیون پتانسیومتری مطابقت دارد.

جدول ۲-۲ تجزیه عنصری کوپلیمرهای ۴۶، ۵۲ و ۶۰.

تجربی					محاسبه شده					
I	N	O	H	C	I	N	O	H	C	
-	-	۳۴/۹۳	۷/۰۸	۵۷/۹۹	-	-	۳۳/۹	۷/۶۲	۵۸/۴	کوپلیمر ۴۶
۲۱/۸۸	۱/۹	۱۸/۳۲	۶/۳۴	۵۱/۵۶	۱۸/۸۸	۲/۰۸	۲۱/۴	۵/۹۴	۵۱/۷	کوپلیمر ۵۲
۴۴/۵۷	۱/۴۹	۱۳/۱۵	۳/۸۱	۳۶/۹۸	۴۱/۲۳	۱/۵۱	۱۵/۵۶	۴/۱	۳۷/۶	کوپلیمر ۶۰

۲-۱-۱۸ طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس کوپلیمرهای ۴۶، ۵۲ و ۶۰

برای بررسی دقیق‌تر ساختار کوپلیمرهای P(MMA-co-AA) (۴۶)، II-P(MMA-co-AA) (۵۲) و 3I-P(MMA-co-AA) (۶۰)، از روش نیمه کمی طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس استفاده شد (شکل ۲-۱۷). طیف مربوط به کوپلیمر ۴۶ فقط پیک‌های مربوط به عناصر کربن و اکسیژن را نشان می‌دهد. اما طیف‌های کوپلیمرهای یددار علاوه بر عناصر اکسیژن و کربن، قله‌های مربوط به عنصر ید را در ناحیه ۳/۵-۵ KeV به خوبی نشان می‌دهند.

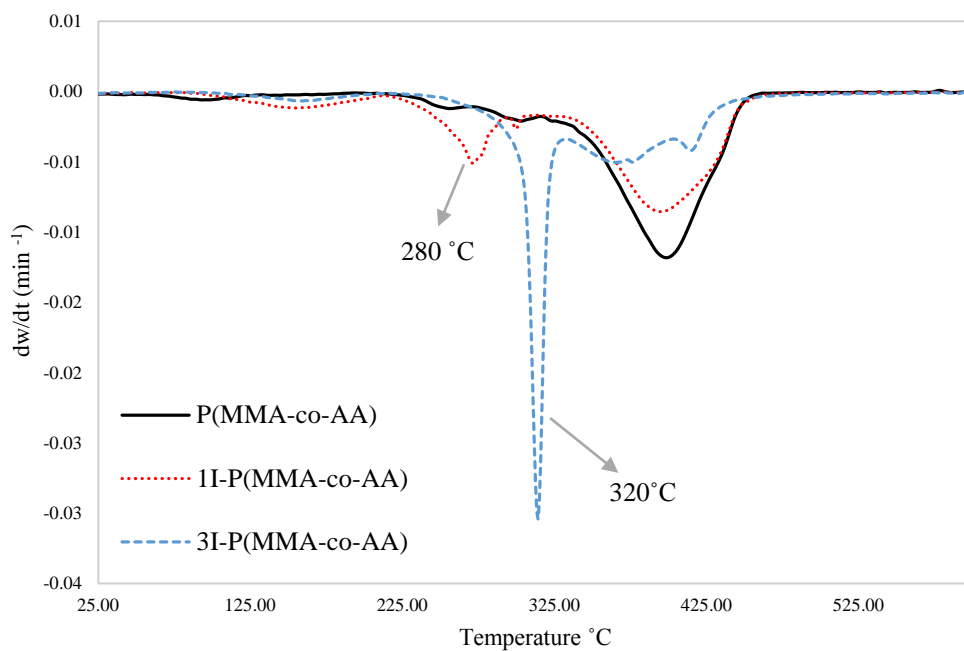
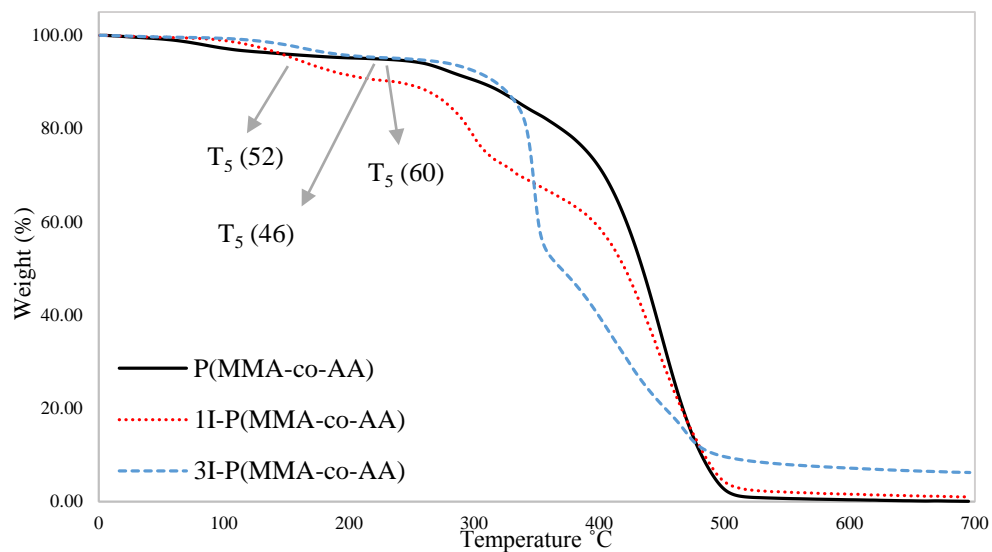


شکل ۱۷-۲ طیف پراش انرژی پرتو ایکس کوپلیمرهای ۴۶، ۵۲ و ۶۰.

۲-۱-۱۹ آنالیز وزن سنجی گرمایی کوپلیمرهای ۴۶، ۵۲ و ۶۰

برای بررسی خواص حرارتی کوپلیمرهای P(MMA-co-AA) (۴۶)، 1I-P(MMA-co-AA) (۵۲) و 3I-P(MMA-co-AA) (۶۰) از آنالیز وزن سنجی گرمایی استفاده شد (شکل ۲-۱۸). با توجه به نمودارهای TGA، می‌توان مشاهده نمود که پایداری حرارتی کوپلیمر ۵۲ نسبت به کوپلیمر ۴۶ کمتر شده است؛ در حالی که کوپلیمر ۶۰ از نظر حرارتی پایدارتر از کوپلیمر ۴۶ می‌باشد. کوپلیمر ۴۶ در دمای °C ۲۰۶، ۵٪ از وزن خود را از دست می‌دهد، در حالی که این مقدار از کاهش وزن برای کوپلیمرهای یددار ۵۲ و ۶۰ به ترتیب در دماهای °C ۱۵۰ و °C ۲۲۵ مشاهده می‌شود. به منظور بررسی عوامل موثر در پایداری حرارتی کوپلیمرهای یددار و کوپلیمر بدون ید، دو عامل را می‌توان در نظر گرفت. عامل اول، قرار گرفتن گروه‌های مونو و تری‌یدوفنیل ایزوسیانات بر روی زنجیر کوپلیمر ۴۶ است که باعث افزایش ممانعت فضایی و کاهش برهم‌کنش‌های واندروالسی بین زنجیرهای پلیمر می‌شود. همین مسئله منجر به کاهش پایداری حرارتی کوپلیمر ۵۲ نسبت به ۴۶ می‌شود. عامل دوم افزایش وزن مولکولی کوپلیمر ۶۰ نسبت به کوپلیمر ۴۶ است. هرچند که گروه تری‌یدوفنیل نسبت به گروه مونویدو فنیل حجیم‌تر است، اما سه برابر شدن تعداد اتم‌های ید بر روی هر واحد تکرار شونده، باعث افزایش چشمگیر وزن مولکولی و در نتیجه افزایش دمای مورد نیاز برای شروع فرایند تخریب می‌شود.

کاهش وزن (۳۰/۱۶٪) مشاهده شده در دمای °C ۲۸۰ در نمودار TGA کوپلیمر ۵۲، به جدا شدن گروه ۴-یدوفنیل آمین از روی زنجیر پلیمر نسبت داده می‌شود. نمودار DTG کوپلیمر ۶۰، بیشترین سرعت تخریب را در دمای °C ۳۲۰ (کاهش وزن ۵۰٪) نشان می‌دهد که می‌توان آن را به جدا شدن گروه ۳،۴،۵-تری‌یدوفنیل آمین نسبت داد.



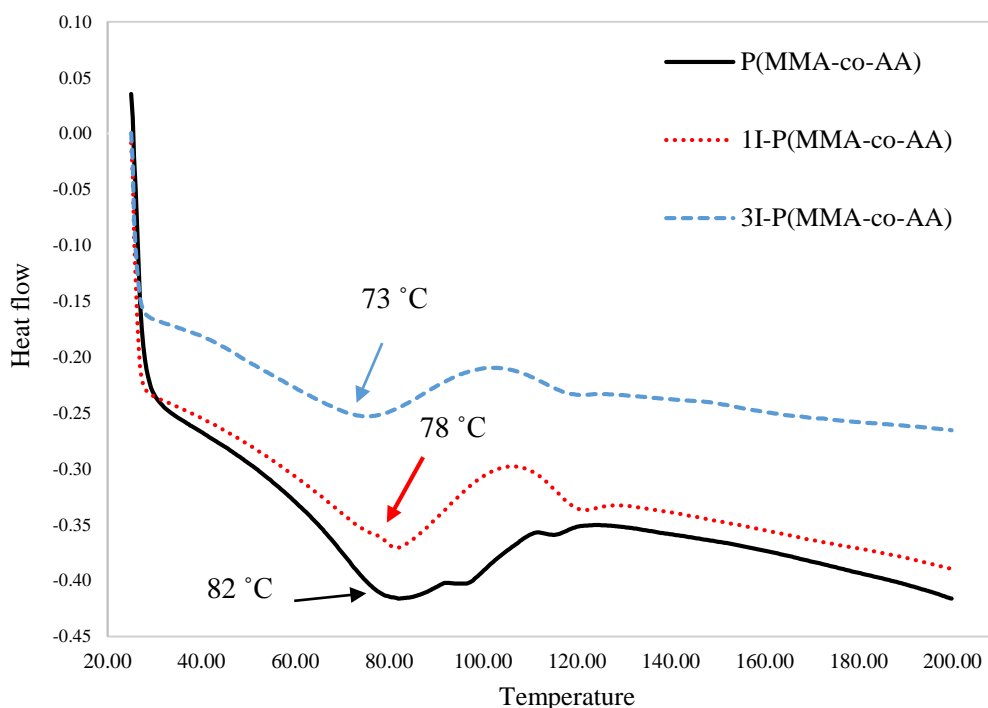
شکل ۱۸-۲ نمودارهای TGA و DTG کوپلیمرهای ۴۶، ۵۲ و ۶۰.

۲-۱-۲ آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی کوپلیمرهای ۴۶، ۵۲ و ۶۰

برای تعیین دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرهای P(MMA-co-AA) (۴۶)، 1I-P(MMA-co-AA) (۵۲) و

3I-P(MMA-co-AA) (۶۰)، از آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی استفاده شد. نمودار DSC نمونه ۴۶

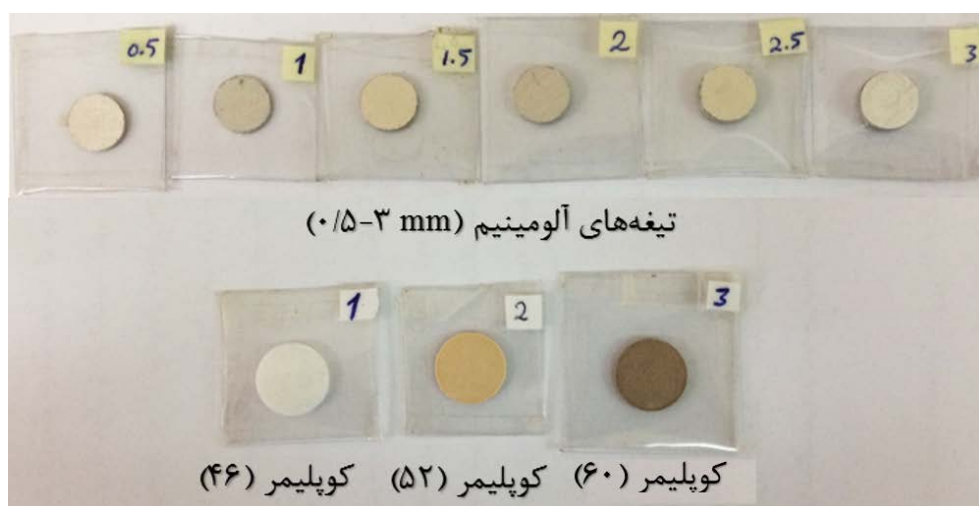
مقدار T_g این کوپلیمر را در حدود 82°C نشان می‌دهد؛ در حالی که T_g نمونه‌های 52 و 60 به ترتیب 76°C و 73°C می‌باشند (شکل ۲-۱۹). کاهش مقدار T_g کوپلیمرهای یددار را می‌توان به حضور گروه‌های حجیم یددار بر روی زنجیر پلیمر نسبت داد. اندازه بزرگ و حجیم بودن این گروه‌ها، باعث افزایش فاصله و فضای آزاد بین زنجیرها، کاهش نیروهای واندروالسی و در نهایت افزایش حرکت‌های آزاد مولکولی می‌شود. همچنین واکنش گروه‌های ایزوسیانات با گروه‌های اسیدی روی زنجیر کوپلیمر 46 موجب حذف گروه‌های کربوکسیلیک اسید آزاد روی سطح آن و کاهش پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای پلیمر می‌شود. گروه‌های آمیدی تشکیل شده به علت ممانعت فضایی زیاد ناشی از حلقه‌های فنیل یددار توانایی تشکیل پیوندهای هیدروژنی مؤثر را ندارند. بنابراین دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرهای یددار نسبت به کوپلیمر 46 کاهش می‌یابد.



شکل ۲-۱۹ نمودارهای DSC کوپلیمرهای 46 ، 52 و 60 .

۲-۱-۲۱ رادیوگرافی کوپلیمرهای ۴۶، ۵۲ و ۶۰

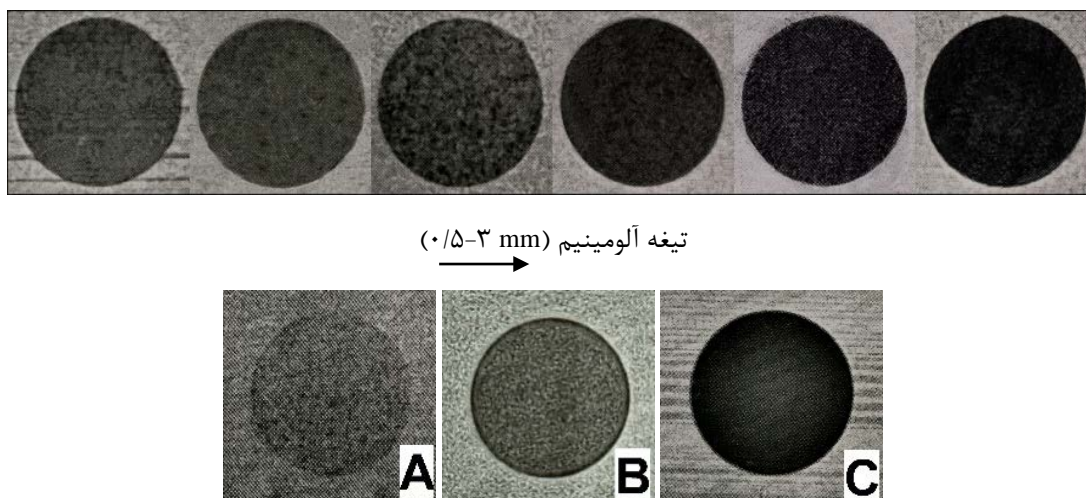
با توجه به اینکه کوپلیمرهای ۵۲ و ۶۰ در ساختار خود حاوی اتم‌های ید می‌باشند، کدورت آنها در مقابل پرتو ایکس قابل انتظار می‌باشد. بنابراین میزان کدورت آنها در مقابل پرتو ایکس با استفاده از دستگاه‌های رادیوگرافی کلینیکی مورد بررسی قرار گرفته و با نمونه ۴۶ که در ساختار خود فاقد اتم ید می‌باشد، مقایسه شد. به منظور بررسی دقیق کدورت کوپلیمرها، با استفاده از دستگاه پرس، قرص‌هایی به ضخامت ۲ mm از آنها تهیه شد. کدورت هر یک از نمونه‌ها به صورت جداگانه مورد بررسی قرار گرفت. بر طبق استاندارد، میزان کدورت نمونه‌های رادیوپاک با کدورت ورقه‌های آلومینیم با ضخامت‌های مختلف به عنوان شاهد مقایسه می‌شود. بر این اساس ورقه‌های آلومینیم با ضخامت‌های ۰/۵-۳ mm تهیه و کدورت کوپلیمرهای ۴۶، ۵۲ و ۶۰ با آنها مقایسه شد (شکل ۲-۲۰).



شکل ۲-۲۰ تیغه‌های آلومینیم (۰/۵-۳ mm) و قرص‌های تهیه شده از کوپلیمرهای ۴۶، ۵۲ و ۶۰.

تصاویر رادیوگرافی کوپلیمرهای ۵۲ و ۶۰، کدورت فوق‌العاده این نمونه‌ها را نسبت به کوپلیمر ۴۶ نشان دادند. کوپلیمر ۴۶ به علت فقدان اتم ید در ساختار خود، کدورت قابل ملاحظه‌ای ندارد. در این

میان کوپلیمر ۶۰ به علت دارا بودن سه اتم ید، بیشترین میزان کدورت را دارد که به طور تقریبی با ورقه آلومینیم به ضخامت ۲ mm برابری می‌کند (شکل ۲-۲۱).



شکل ۲-۲۱ تصویر رادیوگرافی تیغه آلومینیم، کوپلیمر ۴۶ (A)، کوپلیمر ۵۲ (B) و کوپلیمر ۶۰ (C).

۲-۱-۲ بررسی اثر سمیت سلولی و زیست-سازگاری کوپلیمرهای (۵۲) و (۶۰)

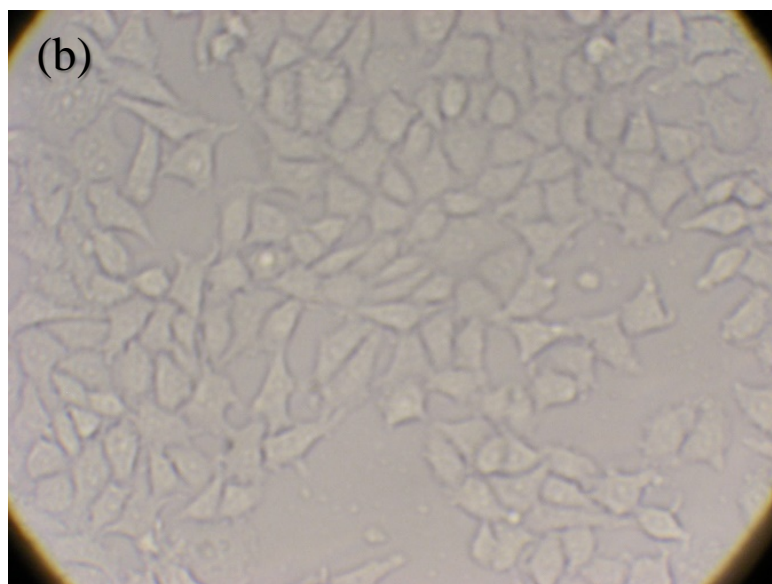
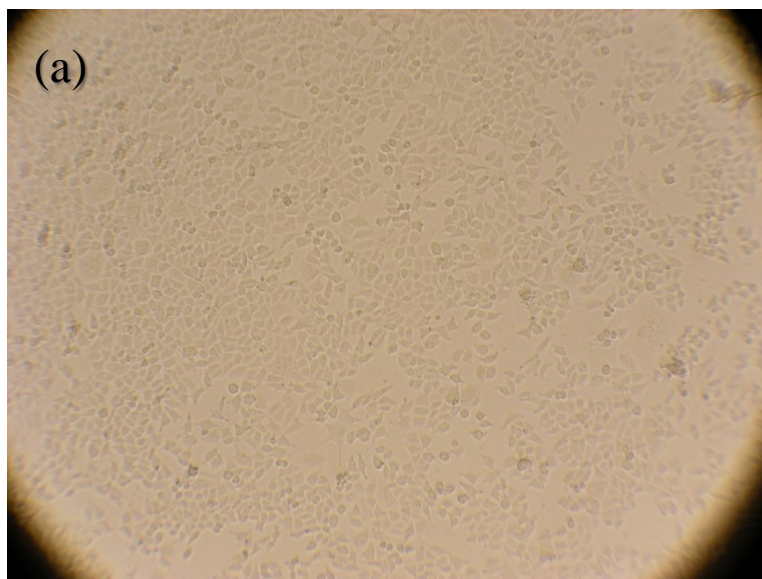
میزان سمیت سلولی^۱ ناشی از کوپلیمرهای ۵۲ و ۶۰ و زیست-سازگاری آنها، با استفاده از آزمایش MTT مستقیم^۲ بر روی سلول‌های شبه فیبروبلاستی جنینی موش سوئیسی (رده سلولی NIH3T3) بررسی شد (شکل ۲-۲۲). این آزمایش بر اساس استاندارد ISO10993-5 انجام شد. در این روش، نمونه به صورت مستقیم با سطح سلول‌ها تماس داده می‌شود. با توجه به منابع، حداقل ۱۰٪ از سطح محیط کشت سلول باید به وسیله پلیمر پوشانده شود تا بتوان نتایج دقیقی از آزمایش به دست آورد. بنابراین شش وزن مختلف از هر یک از کوپلیمرها (۰/۰۴، ۰/۰۲، ۰/۰۱، ۰/۰۰۵، ۰/۰۰۲۵ و ۰/۰۰۱۲۵ گرم) انتخاب شد. برای انجام آزمایش از میکرو پلئیت مخصوص که دارای ۹۶ چاهک می‌باشد، استفاده شد. سلول‌های

۱- Cytotoxicity

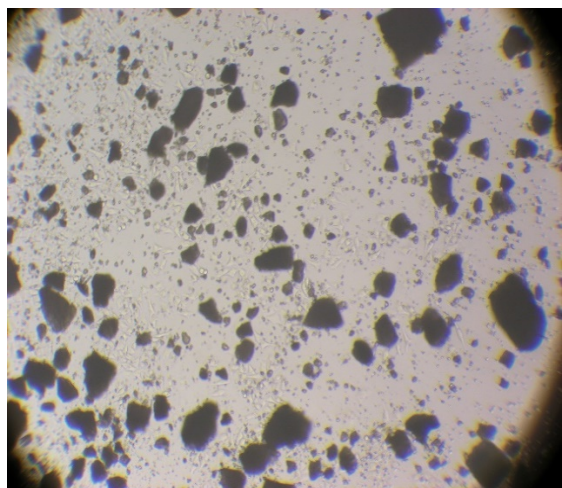
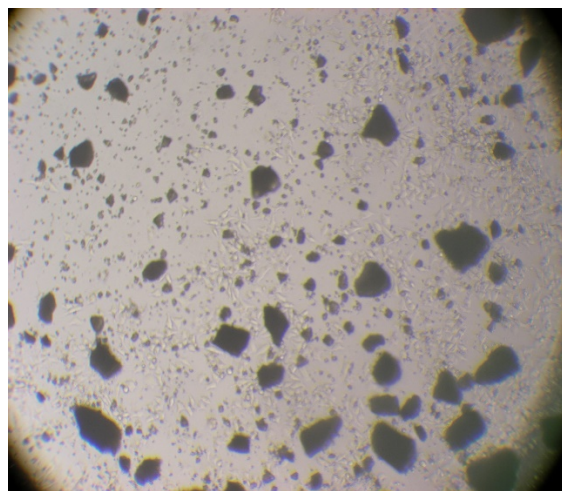
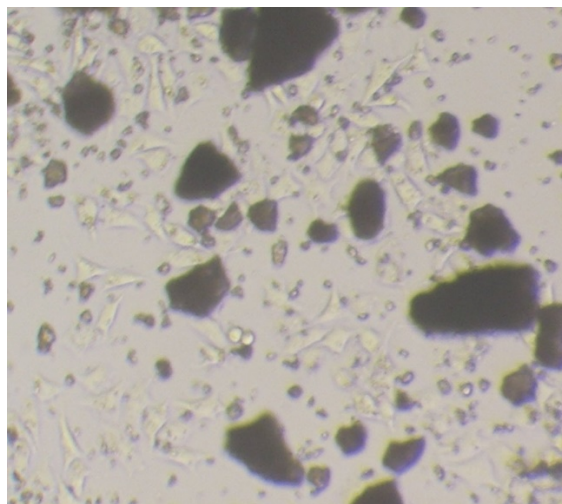
۲- Direct MTT assay

فیبروبلاست 3T3 در محیط کشت DMEM که شامل ۱۰٪ سرم جنین گاوی و ۱٪ استریتومیاسین می‌باشد، به مدت ۲۴ ساعت در محفظه رشد با دمای °C ۳۷ قرار داده شده و سپس با بزرگ‌نمایی X ۱۰ و X ۴۰ از آنها تصویربرداری شد. نمونه‌های کوپلیمر پس از توزین، به وسیله اتوکلاو میکروبی‌زدایی شده و به صورت مستقیم در محیط کشت و در کنار سلول‌ها قرار گرفتند. بعد از ۲۴ ساعت سلول‌ها با استفاده از محلول بافر PBS شسته شده و مجدداً تصویربرداری در بزرگ‌نمایی‌های X ۱۰ و X ۴۰ انجام گرفت (شکل ۲-۲۳ و ۲-۲۴). مقدار ۱۰ μL از ترکیب ۳-(۵،۴-دی‌متیل‌تيازول-۲-یل)-۵،۲-دی‌فنیل‌تترازولیوم برمید (MTT) با غلظت 5 mg mL^{-1} (در PBS) اضافه شده و مجدداً محیط کشت به مدت ۴ ساعت در محفظه رشد قرار گرفت. رنگدانه MTT به وسیله DMSO خارج و جذب آن در طول موج ۵۷۰ nm به وسیله دستگاه جذب الیزا^۱ اندازه‌گیری شد. بر اساس استاندارد، چنانچه پلیمر باعث از بین رفتن بیش از ۳۰٪ سلول‌ها بشود، نمونه سمی تلقی می‌شود. با توجه به اینکه برای انجام آزمایش باید ۱۰٪ از سطح سلول‌ها را به وسیله پلیمر پوشش داد، چاهک‌هایی که به میزان ۰/۰۰۲۵ و ۰/۰۰۱۲۵ گرم از هر یک از نمونه‌ها را دارا بودند، برای آزمایش انتخاب شدند. چهار چاهک اول، که تقریباً تمام سطح آنها به وسیله پلیمر اشغال شده بود، مورد بررسی قرار نگرفتند. بر اساس نتایج آزمایش MTT و بررسی میزان جذب نوری رنگدانه‌های خارج شده از چاهک‌ها، غیر سمی بودن هر دو نمونه ۵۲ و ۶۰ اثبات می‌شود. تماس مستقیم کوپلیمرها با سلول‌ها هیچ گونه اثر منفی بر رشد آنها نداشته و همین مسئله، زیست-سازگار بودن آنها را نشان می‌دهد. همچنین تفسیر نتایج بر اساس IC_{50} نشان می‌دهند که در چاهک‌هایی که تمام سطح سلول‌ها به وسیله کوپلیمرها پوشانده شده است، بیش از نیمی از سلول‌ها از بین رفته‌اند؛ این در حالی است که برای انجام آزمایش فقط ۱۰٪ از سطح سلول‌ها باید پوشانده شود. بنابراین با اطمینان کامل می‌توان نتیجه‌گیری کرد که هر دو کوپلیمر غیر سمی هستند.

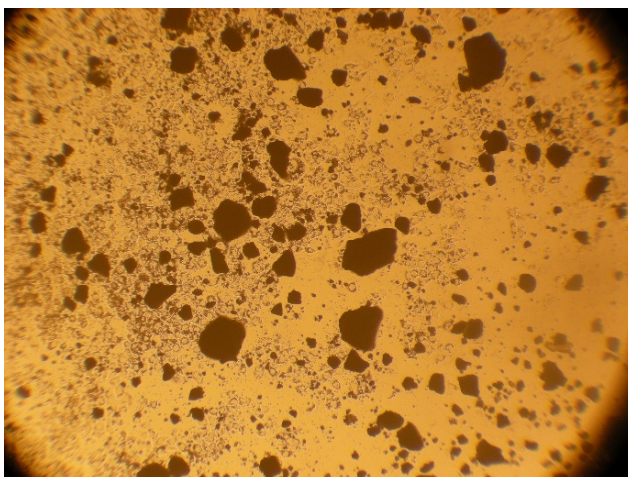
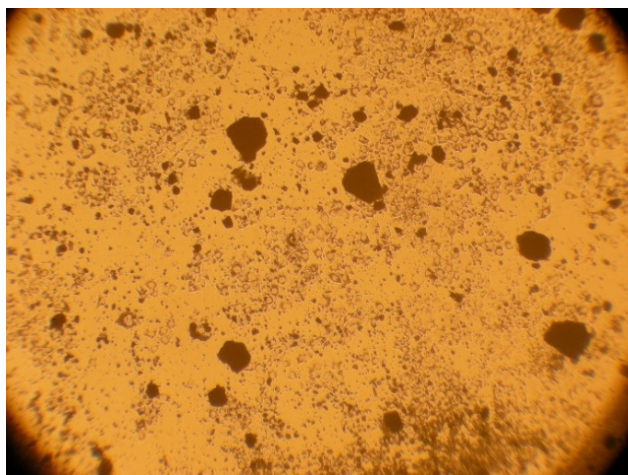
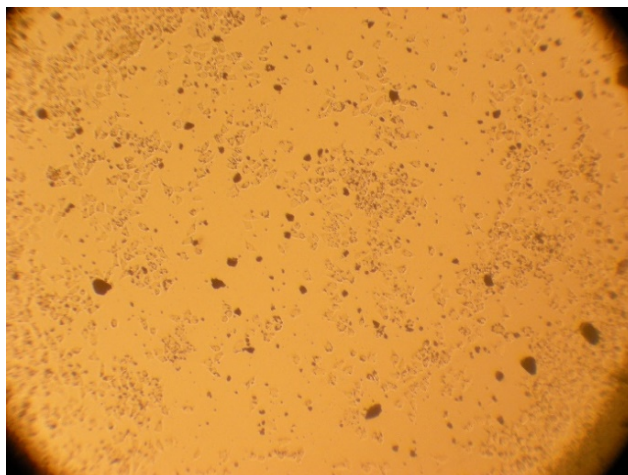
۳- ELISA reader



شکل ۲-۲۲ تصویر سلول‌های فیبروبلاست جنینی موش سوئیدی با بزرگ‌نمایی $10\times$ (a) و $40\times$ (b).



شکل ۲-۲۳ مقادیر مختلف کوپلیمر ۵۲ در کنار سلول‌های فیبروبلاست جنینی.



شکل ۲-۲۴ مقادیر مختلف کوپلیمر ۶۰ در کنار سلول‌های فیبروبلاست جنینی.

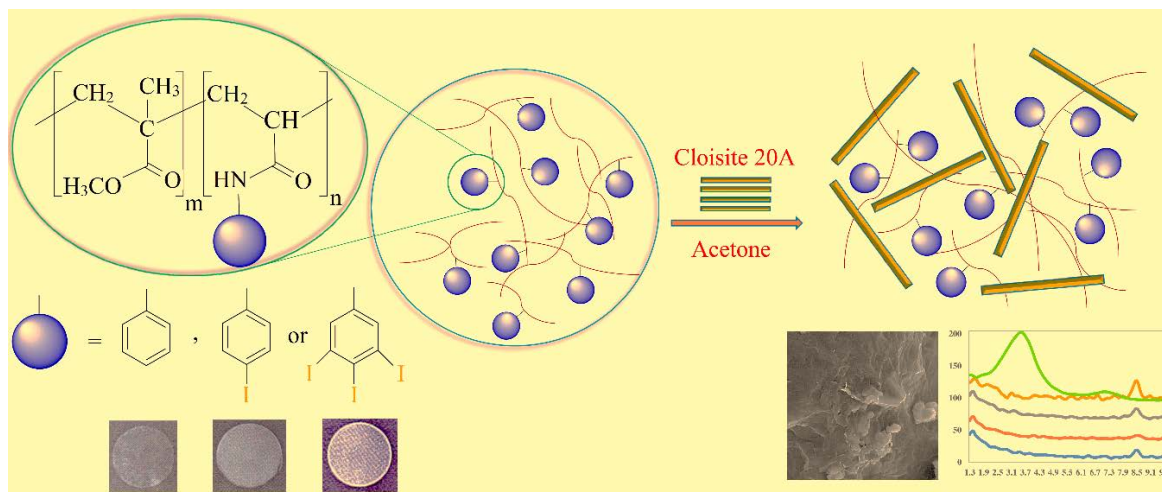
۲-۱-۲۳ جمع‌بندی

کوپلیمر P(MMA-co-AA) (۴۶) از طریق کوپلیمریزاسیون متیل متاکریلات و آکریلیک اسید با نسبت مولی ۸۰:۲۰، در دمای ۷۰°C و در حضور آغازگر آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) تهیه شد. نسبت مولی این کوپلیمر با استفاده از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای، تیتراسیون اسید-باز و تیتراسیون پتانسیومتری تعیین شد. کوپلیمرهای یددار (۵۲) 1I-P(MMA-co-AA) و (۶۰) 3I-P(MMA-co-AA)، به ترتیب از طریق واکنش کوپلیمر ۴۶ با ترکیبات ۴-یدوفنیل‌ایزوسیانات و ۳،۴-تری‌یدوفنیل‌ایزوسیانات تهیه شدند. اتصال کوالانسی اتم‌های ید به زنجیر اصلی، موجب ایجاد خاصیت کدورت در برابر پرتو ایکس شد. افزایش تعداد اتم‌های ید در ساختار پلیمر، به طرز چشمگیری میزان کدورت را افزایش داد. کدورت ایجاد شده در کوپلیمرها به خوبی با ورقه‌های آلومینیم قابل مقایسه می‌باشد. ساختار کوپلیمرهای سنتز شده به وسیله تجزیه عنصری، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، طیف‌سنجی زیرقرمز و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای مورد تأیید قرار گرفت. بررسی توزیع جرم مولکولی و شاخص پراکندگی کوپلیمرها، شاهدهی برای قرار گرفتن گروه‌های یددار بر روی زنجیر کوپلیمر ۴۶ است. افزایش وزن مولکولی و متعاقباً کم شدن گستره توزیع جرم مولکولی این موضوع را اثبات می‌کند.

با توجه به کاربردهای فراوان پلیمرهای رادیوپاک در زمینه‌های مختلف پزشکی، زیست-سازگاری و سمیت احتمالی کوپلیمرهای ۵۲ و ۶۰ بر سلول‌های فیبروبلاست جنینی موش سوئیسی (رده سلولی NIH3T3) با استفاده از آزمایش MTT مستقیم مورد بررسی قرار گرفت. بنابر نتایج به دست آمده، حضور کوپلیمرهای یددار هیچ‌گونه اثر منفی بر رشد سلول‌ها نداشته و می‌توان آنها را به عنوان پلیمرهای غیر سمی و زیست-سازگار برای کاربردهای بالینی پیشنهاد داد.

۲-۲ پژوهش دوم: تهیه نانوکامپوزیت‌های رادیوپاک با استفاده از کوپلیمرهای

زیست-سازگار متیل متاکریلات-آکریلیک اسید یددار و کلونیژیت 20A

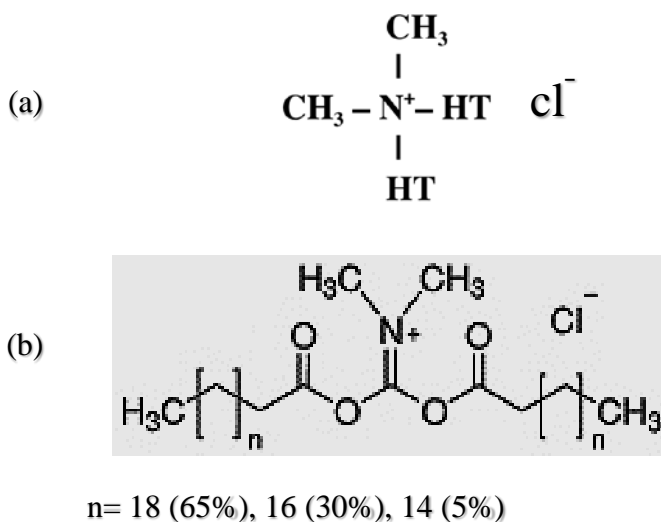


۲-۲-۱ فرآیند سنتز

با توجه به کاربردهای فراوان پلیمرها و نانوکامپوزیت‌های رادیوپاک در علوم پزشکی، نانوکامپوزیت‌های رادیوپاک جدید بر پایه کopolymerهای یددار سنتز و شناسایی شدند. در این پژوهش از کopolymerهای رادیوپاک ۵۲ و ۶۰ به عنوان ماتریس پلیمری استفاده شد. این پلیمرها از طریق کopolymerیزاسیون متیل متاکریلات و آکرلیک اسید و متعاقباً بهینه‌سازی آنها با استفاده از ترکیبات مونو- و تری‌یدوفنیل ایزوسیانات، به دست آمدند. به منظور بهبود خواص حرارتی و فیزیکی این کopolymerها، از نانوذره کلونیژیت 20A به عنوان پرکننده برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها استفاده شد.

به طور معمول سیمان‌های ارتوپدی بر پایه متیل متاکریلات، شامل ذرات فلزی مانند باریوم سولفات و زیرکونیوم اکسید در ابعاد میکرومتری می‌باشند. استفاده از ذرات پرکننده با اندازه کوچکتر، موجب حفظ خواص مکانیکی این مواد می‌شود. هدف از افزودن این ذرات، ایجاد خاصیت کدورت در برابر پرتو ایکس می‌باشد. اساس بسیاری از نانوکامپوزیت‌های رادیوپاک ساخته شده تاکنون، استفاده از ذرات فلزی در ماتریس پلیمری بوده است؛ به عنوان مثال می‌توان به استفاده از نانوذرات کروم و نانو الیاف باریوم سولفات برای افزایش خواص مکانیکی و ایجاد کدورت در ماتریس پلی‌اورتان و یا نانوذرات آلومینیم اکسید در ماتریس پلی‌(متیل متاکریلات) اشاره نمود. همچنین تهیه نانوکامپوزیت‌های رادیوپاک با استفاده از دندیریم‌های پلی‌(آمیدوآمین) و ذرات قلع بررسی شده است. استفاده از ترکیباتی مثل تانتالیوم اکسید (Ta_2O_5) و نانوذرات نقره (به علت خواص ضد میکروبی) و سایر ذرات رادیوپاک مثل تیتانیوم، طلا، پلاتین و استرانسیم نیز گزارش شده است. یکی از مشکلات اصلی این ذرات توزیع نامناسب و تمایل آنها به انباشتگی و تجمع می‌باشد که این موضوع، کاهش استحکام و تخریب پروتز یا ایمپلنت را به همراه خواهد داشت [۱۴۰-۱۵۰].

در این پروژه برای ساخت نانوکامپوزیت‌های رادیوپاک، به جای استفاده از ذرات فلزی، از کوپلیمرهای ۵۲ و ۶۰ که اتم ید در ساختار آنها به صورت کوالانسی قرار دارد، به عنوان عامل کدورت استفاده شد. به منظور بهبود خواص، از نانوذره کلونیزیت 20A که نسبت به مونتموریلونیت خالص سازگاری بیشتری با ماتریس این نوع پلیمرها دارد، استفاده شد. کلونیزیت 20A، در واقع مونتموریلونیت طبیعی می‌باشد که ساختار آن به روش شیمیایی و با استفاده از نمک‌های چهارتایی آمونیوم 2M2HT^۱ اصلاح شده است. از این ترکیب به عنوان افزودنی برای بهبود خواص بسیاری از پلاستیک‌ها استفاده می‌شود. در ساختار این نمک‌ها، حرف T نشان دهنده Tallow یا اسید چرب و 2HT^۲، اسید چرب هیدروژن دار شده با زنجیرهای ۱۸ کربنه (۶۵٪)، ۱۶ کربنه (۳۰٪) و ۱۴ کربنه (۵٪) می‌باشد. ساختار کلی نمک‌های چهارتایی آمونیوم در شکل ۲-۲۵ نشان داده شده است. مشخصات کلی کلونیزیت 20A در جدول ۲-۳ آورده شد است.



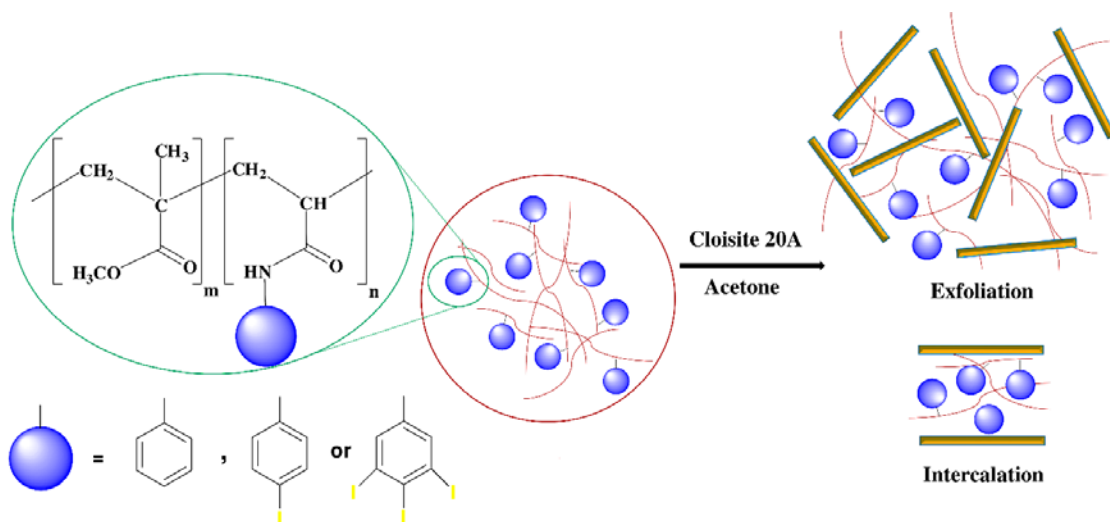
شکل ۲-۲۵ ساختار کلی نمک چهارتایی آمونیوم (a) و ساختار 2M2HT (b).

۱- dimethyl dihydrogenated tallow quaternary ammonium ion

۲- Hydrogenated Tallow

اصلاح کننده آلی	غلظت اصلاح کننده	رطوبت (%)	کاهش وزن بر اثر سوختن (%)
کلوئیزیت 20A	2M2HT	< ۰.۲	۳۸

نانوکامپوزیت‌ها با به کار گیری روش محلول و استفاده از مقادیر وزنی مختلف کلوئیزیت 20A (۱٪، ۲٪، ۵٪ و ۱۰٪) ساخته شدند. به منظور تهیه‌ی محلول کوپلیمرها و همچنین پراکنده‌سازی لایه‌های کلوئیزیت، از حلال استون استفاده شد. دلیل انتخاب این حلال، نقطه جوش پایین و تبخیر آسان آن می‌باشد. همچنین برهم‌کنش کم حلال استون با سطح لایه‌های خاک رس، موجب خروج سریع مولکول‌های حلال از بین لایه‌ها و در نتیجه تسهیل نفوذ زنجیرهای پلیمر به فضای بین لایه‌ها می‌شود (شکل ۲-۲۶).

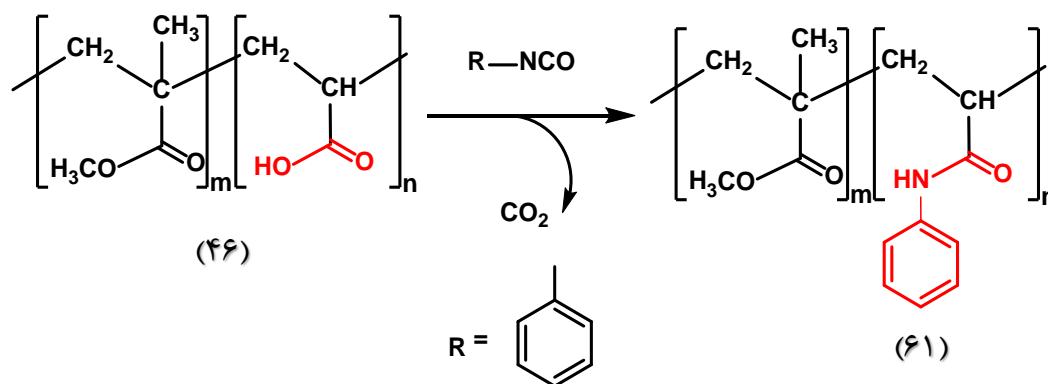


شکل ۲-۲۶ طرح کلی سنتز نانوکامپوزیت‌ها.

به منظور بررسی تأثیر استخلاف‌های یددار بر روی مورفولوژی و خواص حرارتی نانوکامپوزیت‌ها،

کوپلیمر PIC-P(MMA-co-AA) (۶۱) از طریق واکنش کوپلیمر ۴۶ با ترکیب فنیل ایزوسیانات (PIC)

ساخته شد. هدف از ساخت این کوپلیمر، طراحی یک مدل برای مقایسه خواص ساختاری می‌باشد.



طرح ۷-۲ سنتز کوپلیمر PIC-P(MMA-co-AA) (۶۱) با استفاده از کوپلیمر ۴۶ و فنیل ایزوسیانات.

نام اختصاری نانوکامپوزیت‌ها، با توجه به نوع کوپلیمر و مقدار کلونیزیت 20A مورد استفاده برای

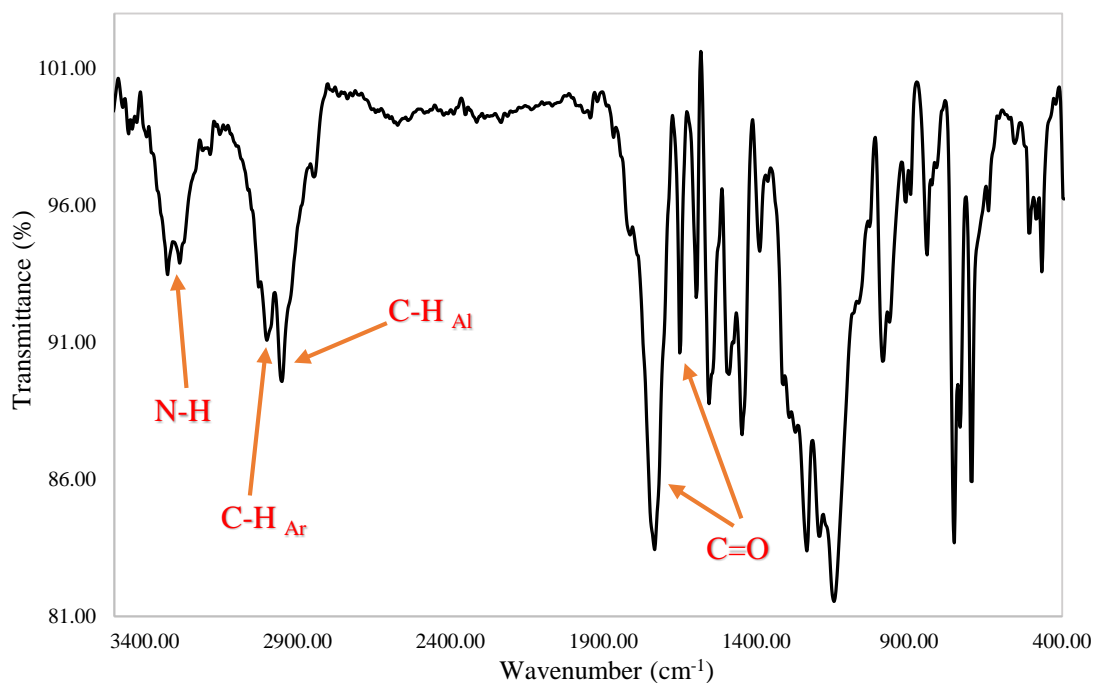
سنتز هر نمونه، در جدول ۴-۲ ذکر شده است.

جدول ۴-۲ نام اختصاری نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از کوپلیمرهای ۵۲، ۶۰، ۶۱ و کلونیزیت 20A.

شماره کوپلیمر	نام کوپلیمر	کد نمونه	کلونیزیت (درصد وزنی)
۶۱	PIC-P(MMA-co-AA)	PIC-C20A-X	
۵۲	1I-P(MMA-co-AA)	1I-C20A-X	۱، ۲، ۵ و ۱۰
۶۰	3I-P(MMA-co-AA)	3I-C20A-X	

۲-۲-۲ طیف زیرقرمز کوپلیمر ۶۱

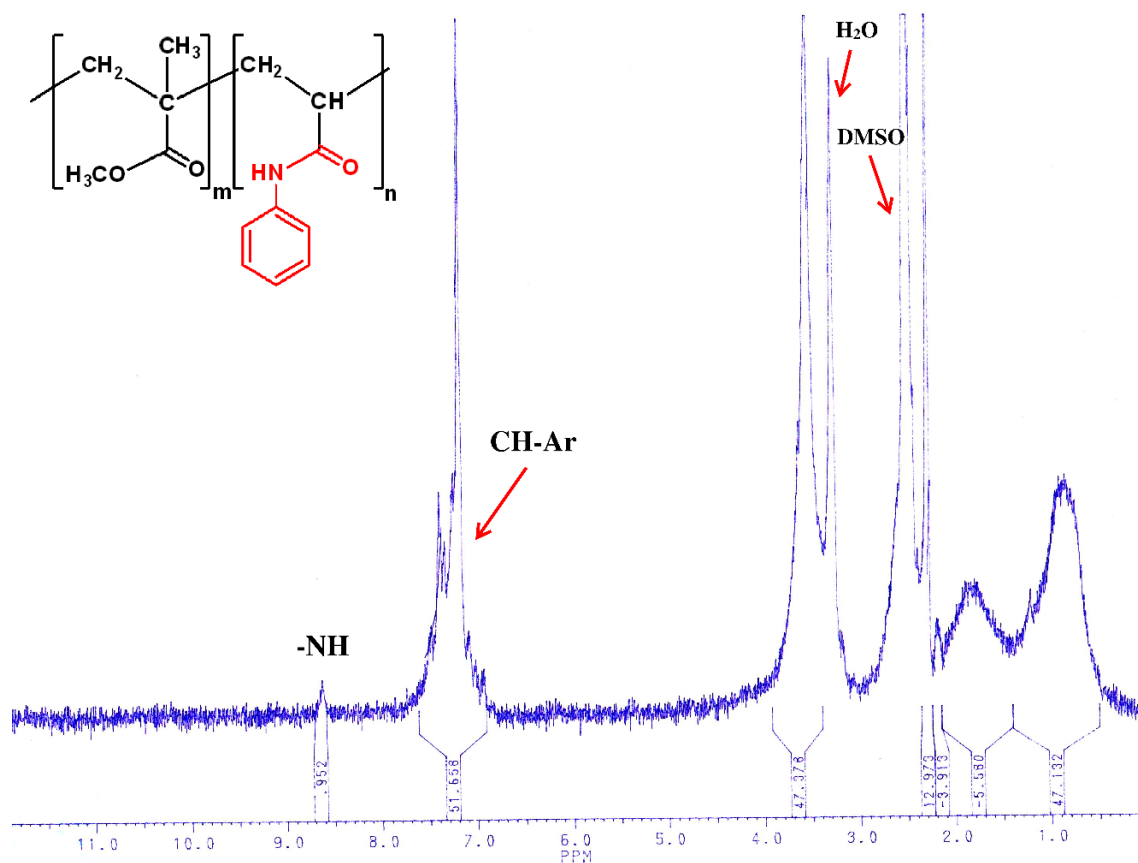
ساختار کوپلیمر PIC-P(MMA-co-AA) (۶۱) با استفاده از طیف‌سنجی زیرقرمز مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲-۲۷). در طیف زیرقرمز این ترکیب، قله موجود در ناحیه 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H می‌باشد. حضور این قله مؤید واکنش بین گروه‌های اسیدی و ایزوسیانات، و تشکیل گروه آمیدی روی زنجیر اصلی کوپلیمر می‌باشد. ارتعاشات کششی مربوط به پیوندهای C-H گروه‌های متیل و متیلن در ناحیه 2952 cm^{-1} مشاهده می‌شود. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل استر و آمید به ترتیب در ناحیه 1725 cm^{-1} و 1650 cm^{-1} ظاهر شده است. ارتعاشات خمشی N-H و ارتعاشات کششی C=C آروماتیک را می‌توان در ناحیه 1600 cm^{-1} - 1450 cm^{-1} مشاهده نمود.



شکل ۲-۲۷ طیف FT-IR کوپلیمر PIC-P(MMA-co-AA) (۶۱).

۲-۲-۳ طیف $^1\text{H-NMR}$ کوپلیمر ۶۱

در طیف $^1\text{H-NMR}$ کوپلیمر PIC-P(MMA-co-AA) (۶۱) در شکل ۲-۲۸ نشان داده شده است. قله‌های موجود در ناحیه ۷-۷/۵ ppm مربوط به پروتون‌های آروماتیک حلقه فنیل می‌باشند. حضور این قله‌ها انجام واکنش بین P(MMA-co-AA) و ترکیب فنیل ایزوسیانات را به خوبی نشان می‌دهد. پروتون‌های مربوط به گروه‌های متیلن زنجیر اصلی پلیمر و همچنین گروه متیل در ساختار مونومر متیل متاکریلات در ناحیه ۰/۷-۲/۹ ppm ظاهر شده است. قله مربوط به گروه متوکسی در ناحیه ۳/۷ ppm مشاهده می‌شود.



شکل ۲-۲۸ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۸۰ MHz) ترکیب PIC-P(MMA-co-AA) (۶۱) در حلال DMSO-d_6 .

۲-۴ آنالیز XRD نانوکامپوزیت‌های PIC-C20A-X و 1I-C20A-X و 3I-C20A-X

الگوهای پراش پرتو ایکس کلویزیت 20A خالص و نانوکامپوزیت‌های PIC-C20A-X در شکل ۲-۲۹ نشان داده شده است. در نمودار XRD کلویزیت خالص، قله شاخص در زاویه $2\theta = 3/52$ مشاهده می‌شود که بر اساس قانون براگ^۱ ($n\lambda = 2d\sin\theta$)، نشان دهنده فاصله بین صفحات (d) $2/50$ nm می‌باشد. الگوهای پراش نمونه‌های PIC-C20A-1 و PIC-C20A-2، قله‌هایی را در زوایای $2/32$ و $2/5$ درجه نشان می‌دهند که به ترتیب بیانگر فاصله $3/80$ nm و $3/52$ nm بین صفحات کلویزیت هستند. قله‌های مشاهده شده در زوایای $2/59$ درجه ($3/40$ nm) و $2/62$ درجه ($3/36$ nm) در طیف XRD نمونه‌های PIC-C20A-5 و PIC-C20A-10، نشان از نفوذ زنجیرهای پلیمر بین لایه‌های کلویزیت و تشکیل ساختارهایی با مورفولوژی بین لایه‌ای دارد.

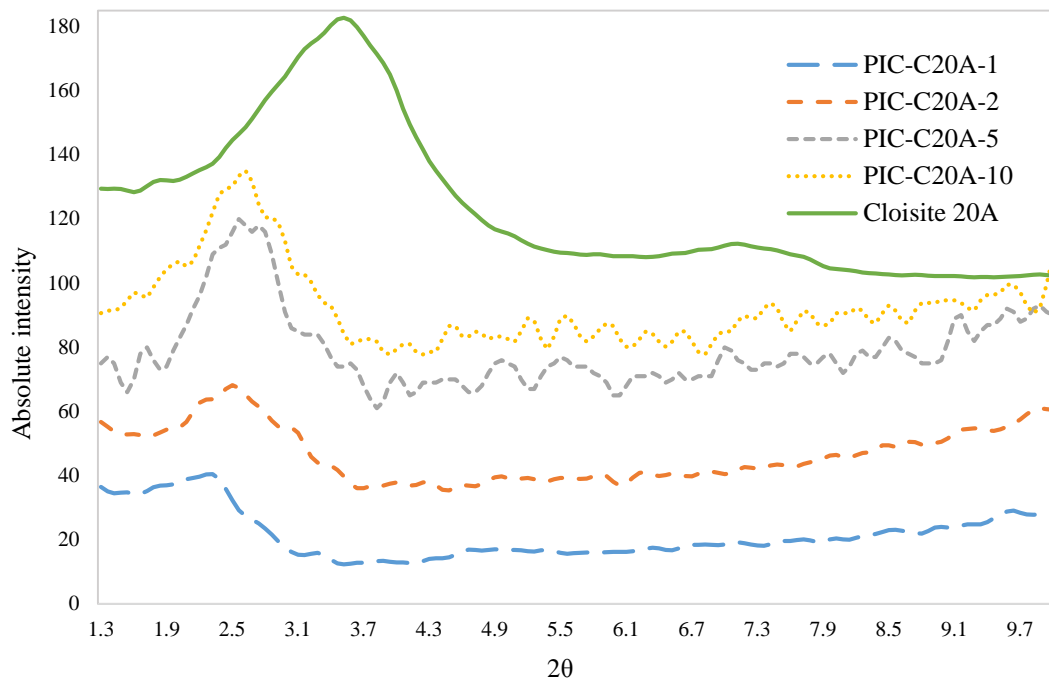
با توجه به الگوهای پراش نانوکامپوزیت‌های 1I-C20A-X، می‌توان مشاهده نمود که پیک شاخص کلویزیت 20A در نمونه‌های دارای ۱٪، ۲٪ و ۵٪ از این ماده به طور کامل از بین رفته است (شکل ۲-۳۰). این مسئله لایه لایه شدن کامل کلویزیت و توزیع یکنواخت لایه‌ها را در ماتریس پلیمر اثبات می‌کند. در مورد نمونه 1I-C20A-10، قله موجود در زاویه $2/32$ درجه نشان می‌دهد که ساختار لایه‌ای کلویزیت تقریباً بدون تغییر مانده و مورفولوژی بین لایه‌ای نیز حاصل شده است.

بررسی نمودارهای XRD نانوکامپوزیت‌های 3I-C20A-X نشان می‌دهد که قله اصلی مربوط به کلویزیت 20A در الگوهای پراش نمونه‌های دارای ۵٪-۱ از ماده پرکننده به طور کامل از بین رفته است (شکل ۲-۳۱). با توجه به این مشاهدات می‌توان نتیجه گرفت که لایه‌های کلویزیت 20A به وسیله زنجیرهای حجیم کopolymer ۶۰ کاملاً از یکدیگر جدا شده است. توزیع مناسب این لایه‌ها در ماتریس

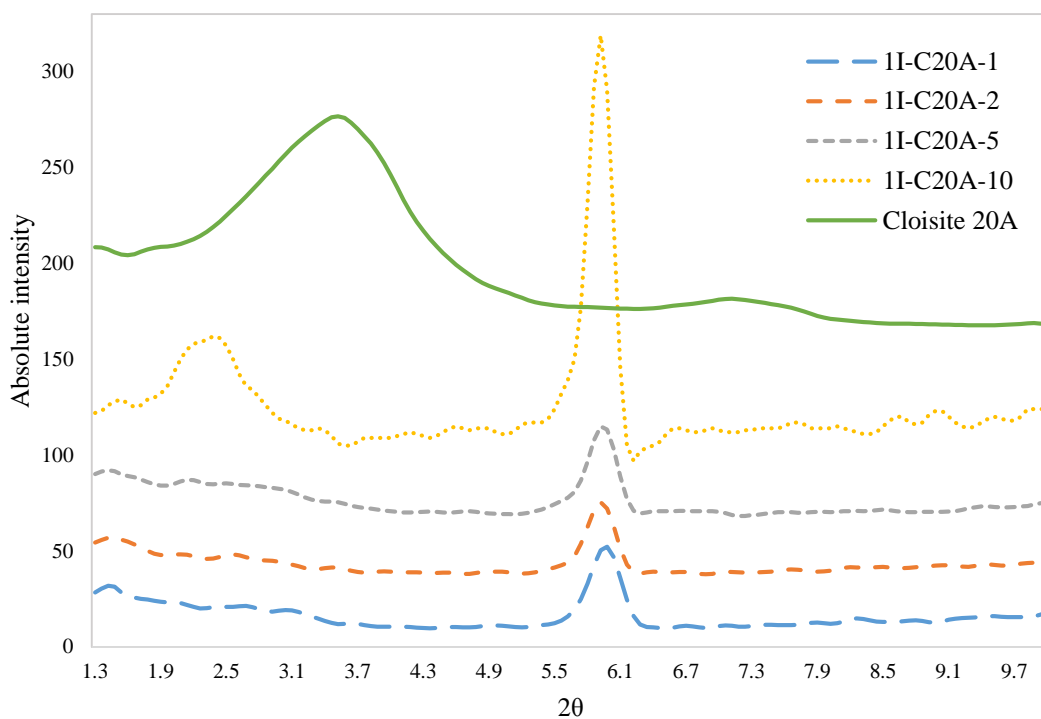
۱- Bragg's law

کوپلیمر، مورفولوژی لایه‌لایه را برای همه نمونه‌ها به وجود آورده است.

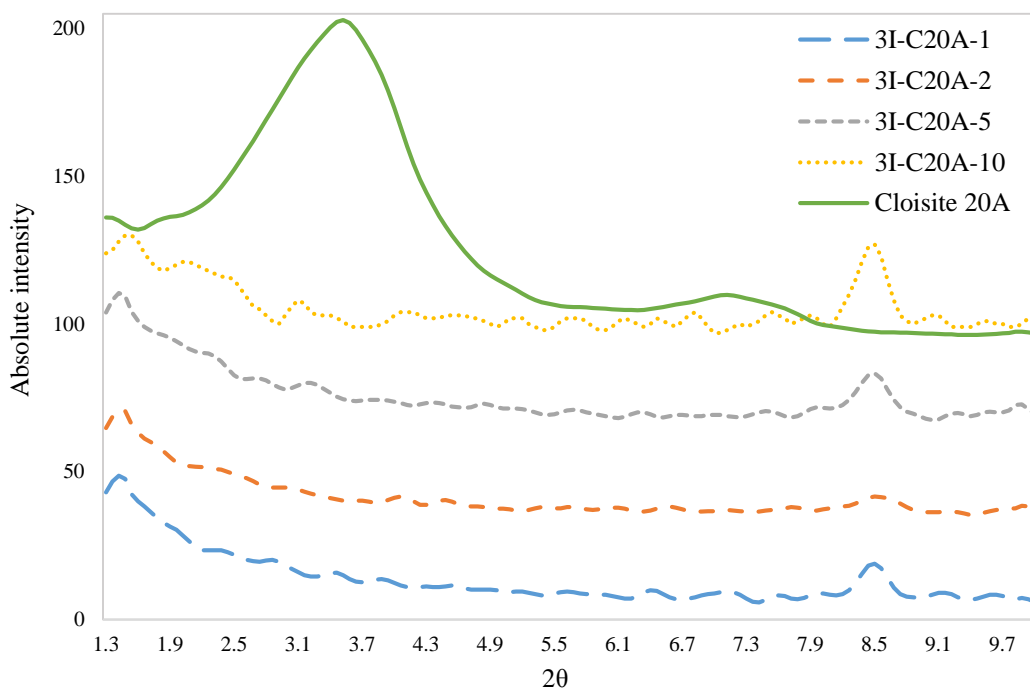
با توجه به نتایج به دست آمده از نمودارهای XRD، می‌توان نتیجه گرفت که حضور گروه‌های آویزان و حجیم یددار بر روی زنجیر پلیمر، تأثیر قابل توجهی در ساختار و مورفولوژی کامپوزیت دارد. الگوهای پراش نشان می‌دهند که ساختار لایه‌ای کلئیزیت در نمونه‌های 1I-C20A-1، 1I-C20A-2 و 1I-C20A-5 کاملاً از بین رفته و لایه‌ها به خوبی در ماتریس پلیمر پراکنده شده‌اند؛ در حالی که نمونه‌های PIC-C20A-1، PIC-C20A-2 و PIC-C20A-5 فقط مورفولوژی بین لایه‌ای دارند. در حقیقت اتم‌های ید موجود در ساختار پلیمر، نقش مهمی در ایجاد فاصله بین لایه‌های فشرده کلئیزیت و نفوذ زنجیرها دارد. افزایش تعداد اتم‌های ید از ۱ به ۳ بر روی زنجیر پلیمر، تأثیر آنها را در نفوذ زنجیرهای پلیمر بیش از پیش نمایان می‌کند. به طور کلی انعطاف‌پذیری زنجیرهای پلیمر و حجیم بودن گروه‌های آویزان در کوپلیمرهای ۵۲ و ۶۰، نیروهای پیش برنده نفوذ زنجیرهای پلیمر به فضای بین لایه‌ها می‌باشند.



شکل ۲-۲۹ الگوی XRD نمونه‌های PIC-C20A-1، PIC-C20A-2، PIC-C20A-5، PIC-C20A-10 و کلئیزیت 20A.



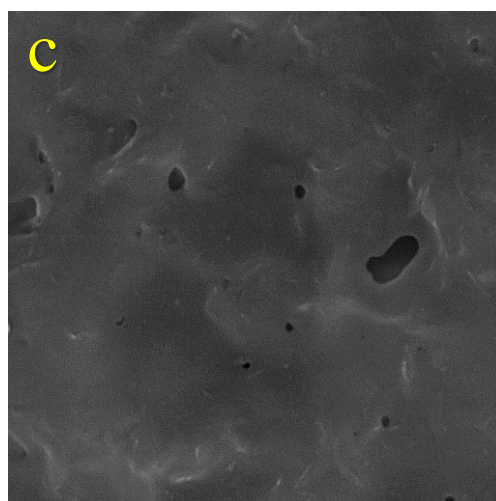
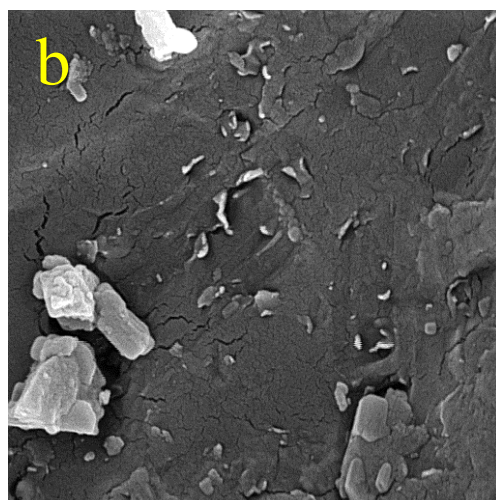
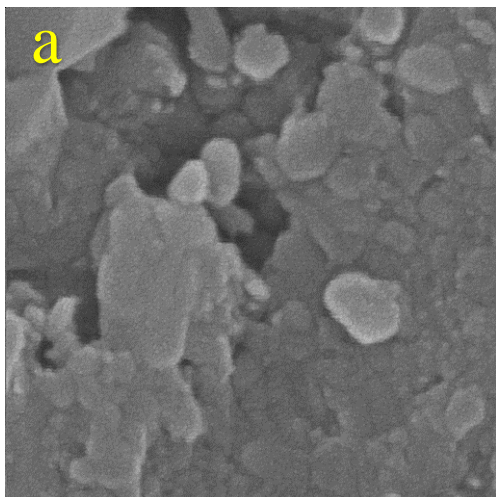
شکل ۲-۳۰ الگوی XRD نمونه‌های 1I-C20A-1، 1I-C20A-2، 1I-C20A-5، 1I-C20A-10 و کلویزیت 20A



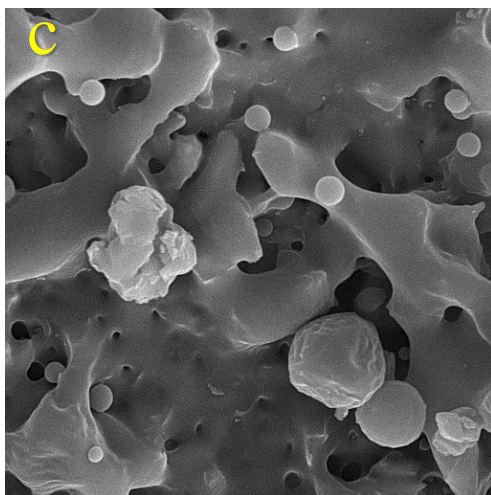
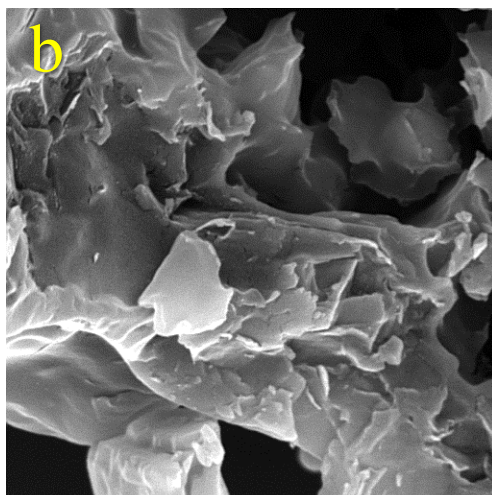
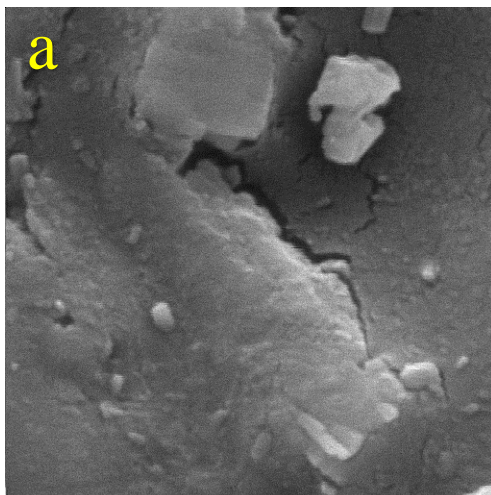
شکل ۲-۳۱ الگوی XRD نمونه‌های 3I-C20A-1، 3I-C20A-2، 3I-C20A-5، 3I-C20A-10 و کلویزیت 20A

۲-۲-۵ آنالیز SEM نانوکامپوزیت‌های PIC-C20A-X، 1I-C20A-X و 3I-C20A-X

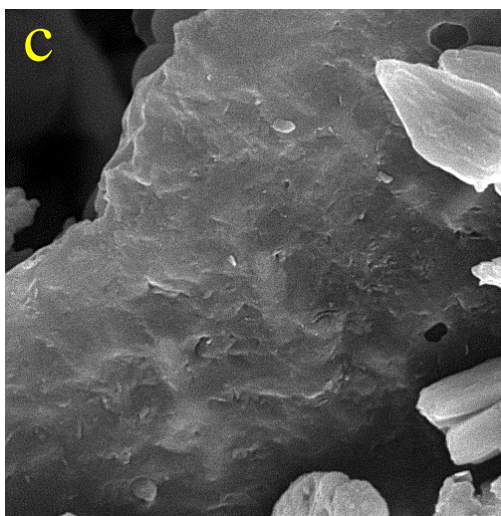
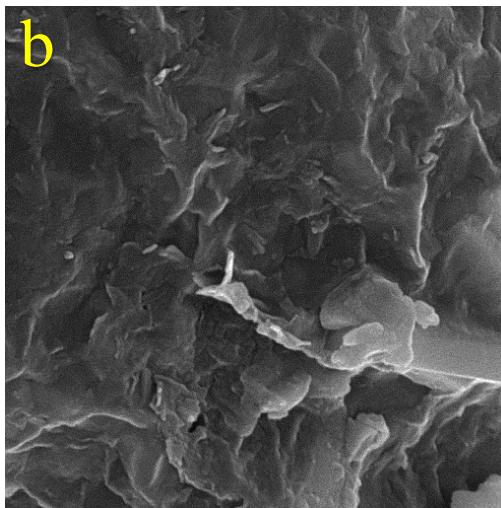
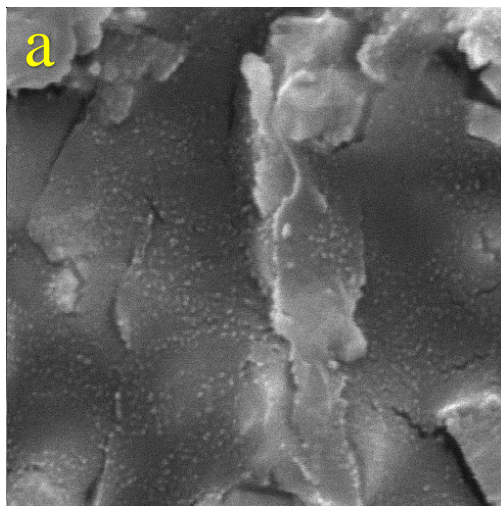
ساختار سطحی کوپلیمرهای ۵۲، ۶۰، ۶۱ و نانوکامپوزیت‌های مربوطه به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر SEM حضور لایه‌های کلونیزیت را در ماتریس کوپلیمرها به خوبی نشان می‌دهند. تصاویر مربوط به نمونه PIC-C20A-5 نمایانگر تجمع ناچیز لایه‌ها در ماتریس پلیمر است (شکل ۲-۳۲)؛ اما تصاویر مربوط به نمونه‌های 1I-C20A-5 (شکل ۲-۳۳) و 3I-C20A-5 (شکل ۲-۳۴) توزیع مناسب نانو لایه‌ها را در ماتریس پلیمر اثبات می‌کند. نتایج به دست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی تا حد زیادی با نتایج حاصل از آنالیز XRD مطابقت دارند. تصاویر مربوط به نمونه‌های دارای ۱۰٪ وزنی از کلونیزیت، سطوح مختلفی از تجمع لایه‌ها را نشان می‌دهند. در حقیقت با افزایش مقدار نانوذره در ماتریس پلیمر، خصوصاً در نمونه‌های PIC-C20A-10 و 1I-C20A-10 مورفولوژی بین لایه‌ای حاصل شده است، اما در نمونه 3I-C20A-10 قله اصلی مربوط به کلونیزیت به زوایای بسیار پایین‌تر منتقل شده است.



شکل ۳۲-۲ تصاویر SEM کوپلیمر ۶۱ (a)، (b) PIC-C20A-5 و (c) PIC-C20A-10.



شکل ۳۳-۲ تصاویر SEM کوپلیمر ۵۲ (a)، 11-C20A-5 (b) و 11-C20A-10 (c).



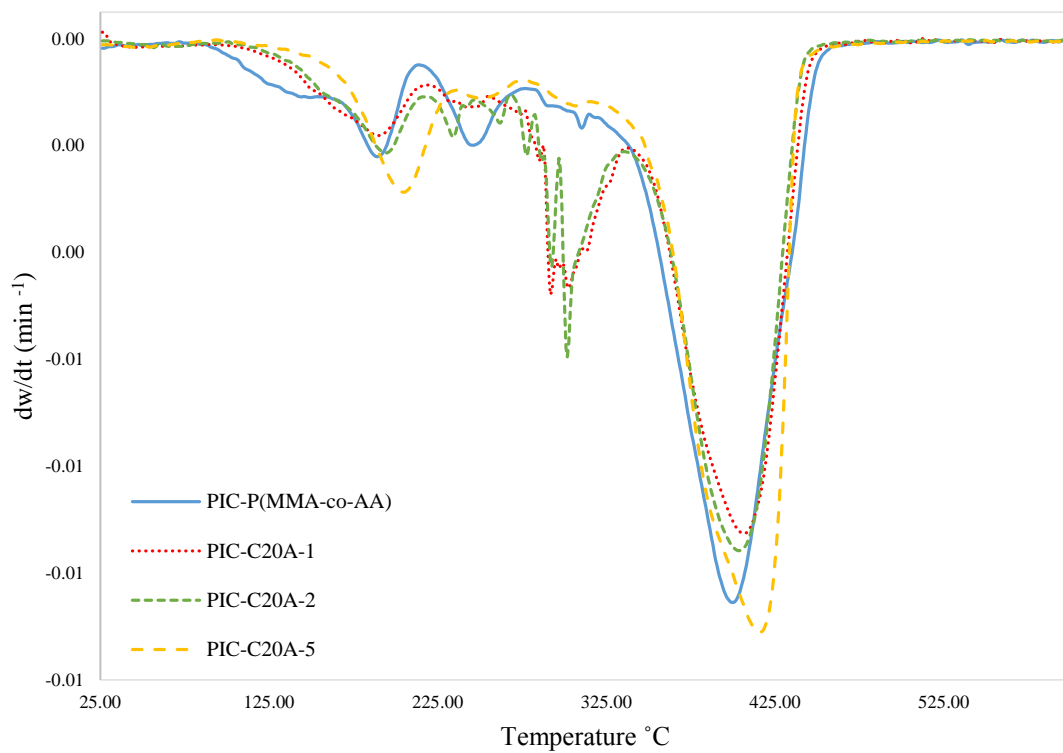
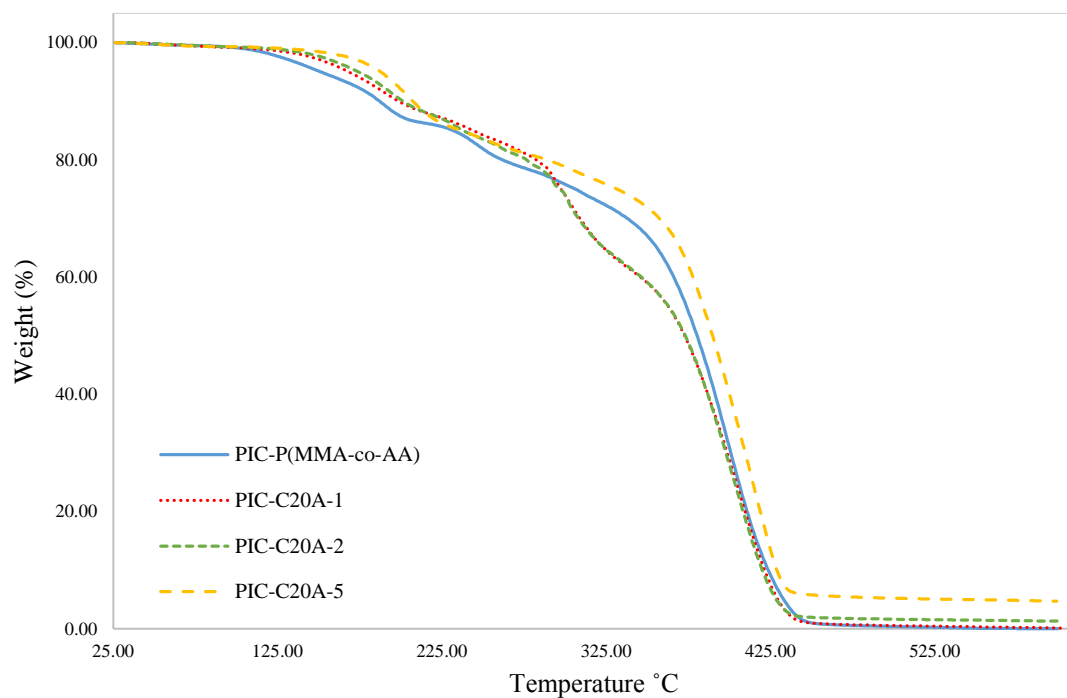
شکل ۲-۳۴ تصاویر SEM کوپلیمر ۶۰، (a) 3I-C20A-5 و (b) 3I-C20A-10 و (c).

۲-۲-۶ آنالیز حرارتی نمونه‌های PIC-C20A-X، 1I-C20A-X و 3I-C20A-X

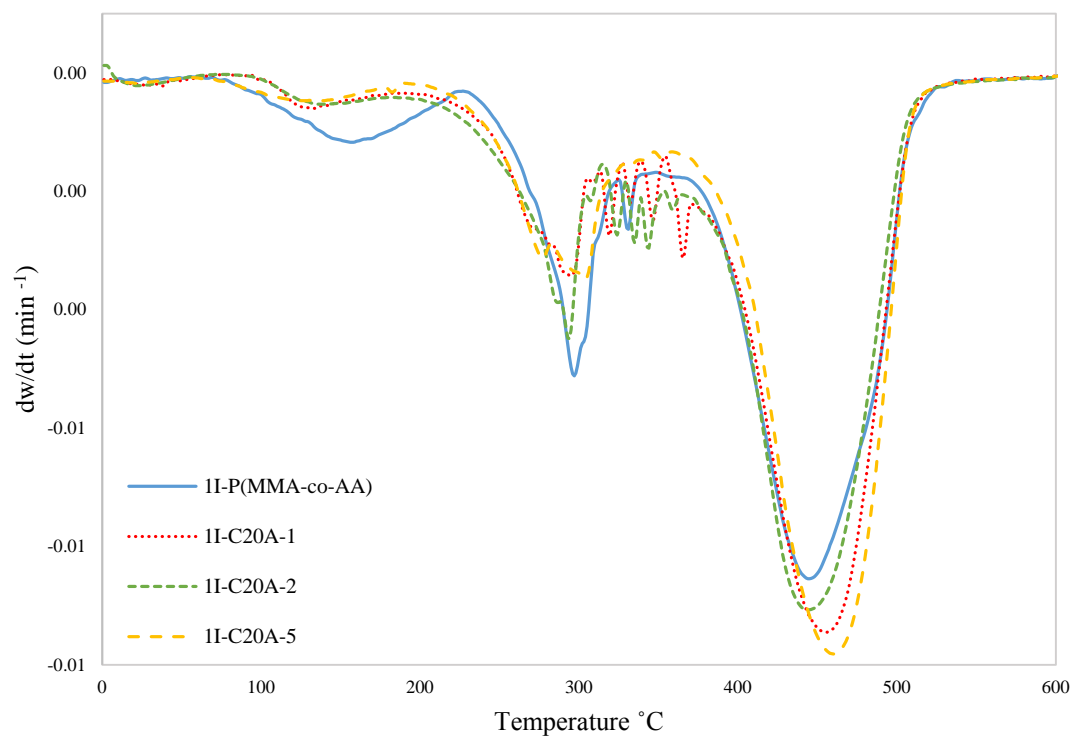
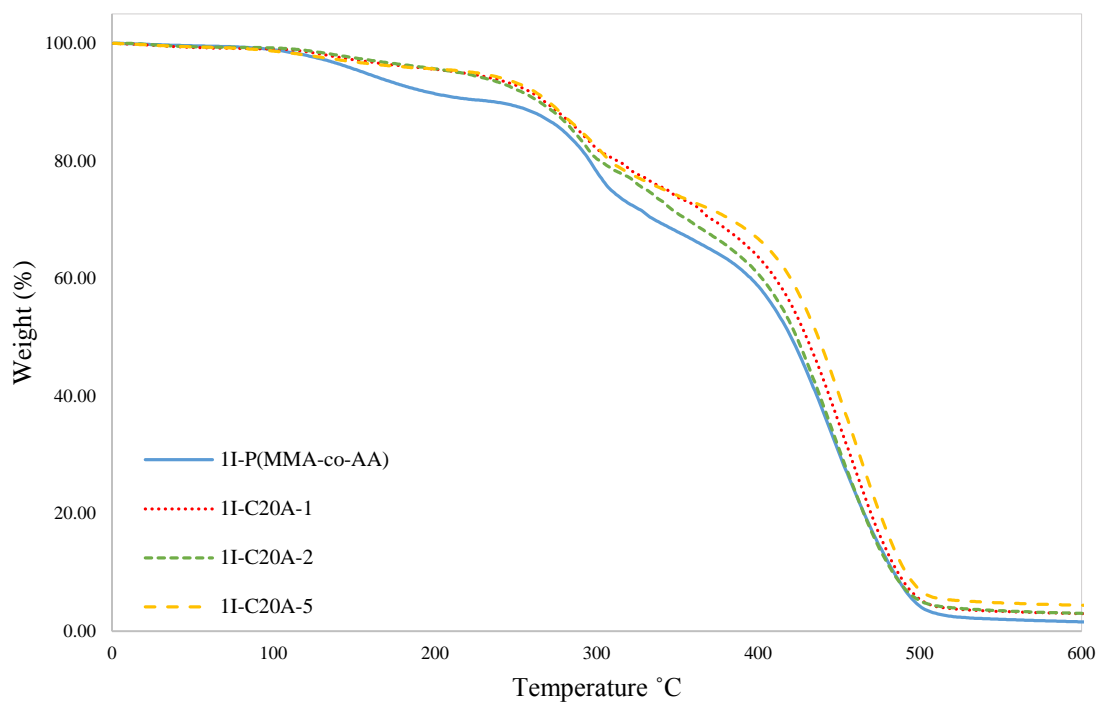
خواص حرارتی کopolymerهای ۵۲، ۶۰، ۶۱ و نانوکامپوزیت‌های مربوطه با استفاده از آنالیز وزن‌سنجی گرمایی مورد بررسی قرار گرفت. نانوکامپوزیت‌های PIC-C20A-X از نظر حرارتی، پایداری بیشتری نسبت به کopolymer خالص ۶۱ از خود نشان دادند. نمودار TGA نمونه PIC-C20A-1، کاهش وزن ۵٪ و ۱۰٪ را به ترتیب در دماهای ۱۶۸ °C و ۱۹۹ °C نشان می‌دهد، در حالی که این مقادیر برای نمونه پلیمر خالص در حدود ۱۵۲ °C و ۱۸۸ °C می‌باشند. نمونه‌های دارای ۲٪ و ۵٪ از ماده پرکننده نیز نسبت به پلیمر خالص رفتار حرارتی بهتری از خود نشان می‌دهند. این مشاهدات تأثیر مستقیم و مثبت لایه‌های کلویزیت را در افزایش پایداری حرارتی کopolymer ۶۱ نشان می‌دهند (شکل ۲-۳۵).

حضور نانوذره کلویزیت در ماتریس کopolymer ۵۲ نیز باعث بهبود خواص حرارتی این کopolymer شده است. کاهش ۱۰٪ وزن در نمونه‌های 1I-C20A-1 و 1I-C20A-2 نسبت به پلیمر ۵۲ خالص در حدود ۴۰ درجه سانتیگراد افزایش داشته است (شکل ۲-۳۶).

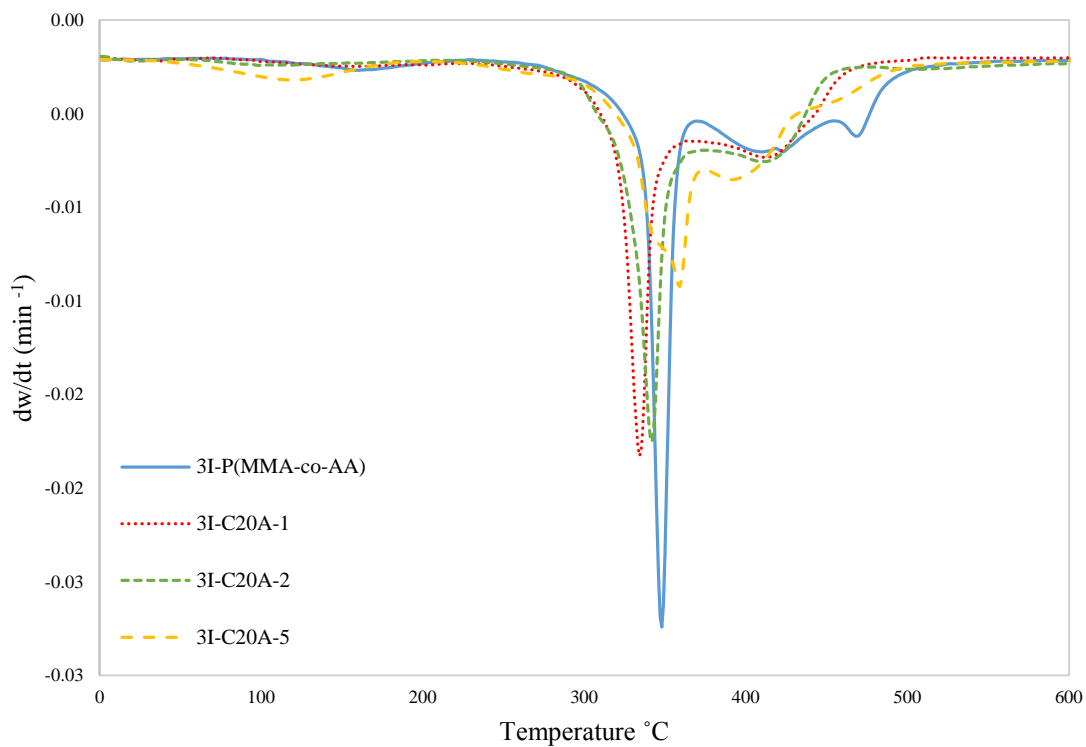
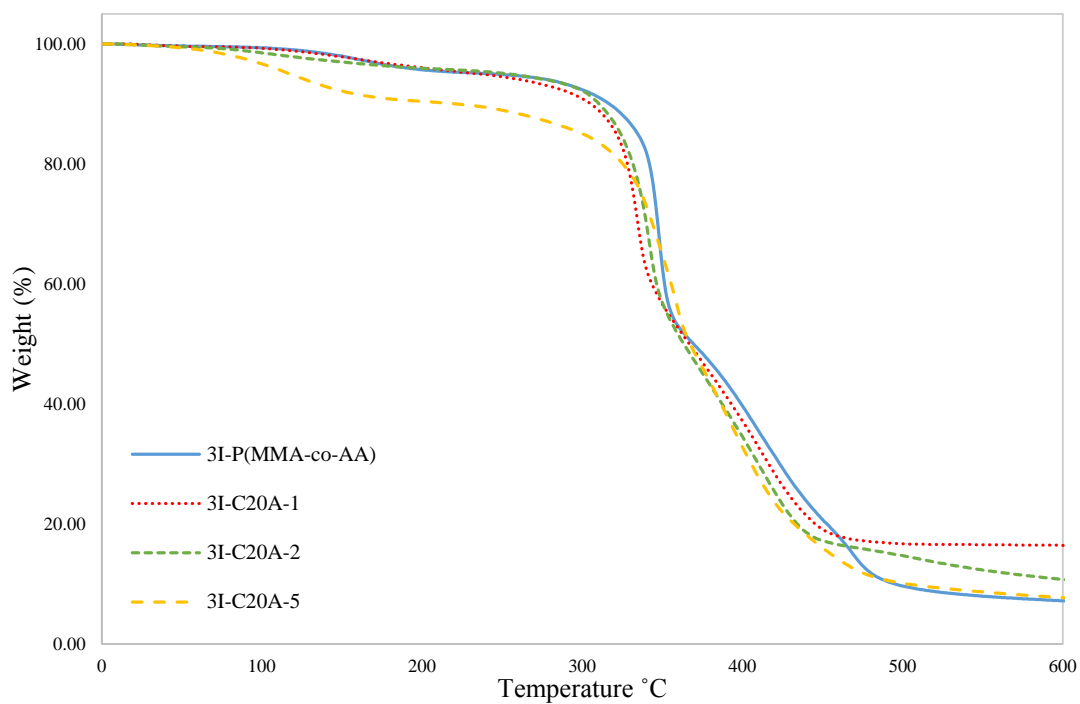
مقایسه نمودارهای TGA نانوکامپوزیت‌های 3I-C20A-X و کopolymer ۶۰، تغییر محسوسی را نشان نمی‌دهد. پایداری حرارتی نمونه‌های دارای ۱٪ و ۲٪ از ماده پرکننده نسبت به کopolymer خالص اختلاف چندانی ندارد (شکل ۲-۳۷). نکته جالب کاهش پایداری حرارتی نمونه 3I-C20A-5 نسبت به کopolymer ۶۰ است. این مسئله را می‌توان به برهم‌کنش بین لایه‌های کلویزیت و اتم‌های ید موجود در ساختار پلیمر نسبت داد. با افزایش مقدار نانوذره این برهم‌کنش‌ها بیشتر شده و در نتیجه لایه‌های کلویزیت جدا شدن اتم‌های ید از روی زنجیرها را تسهیل می‌کنند. همچنین زنجیرهای کopolymer ۶۰ به علت دارا بودن سه اتم ید بر روی واحدهای خود، نسبت به کopolymerهای ۵۲ و ۶۱ ممانعت فضایی بیشتری دارند. بنابراین کاهش نیروهای بین مولکولی به علت افزایش مقدار نانوذره در این کopolymer بیشتر مشهود است.



شکل ۳۵-۲ نمودار TGA/DTG کوپلیمر ۶۱، PIC-C20A-1، PIC-C20A-2 و PIC-C20A-5



شکل ۳۶-۲ نمودار TGA/DTG کوپلیمر ۵۲، II-C20A-1، II-C20A-2 و II-C20A-5.



شکل ۳۷-۲ نمودار TGA/DTG کوپلیمر ۶۰، 3I-C20A-1، 3I-C20A-2، 3I-C20A-5 و 3I-P(MMA-co-AA)

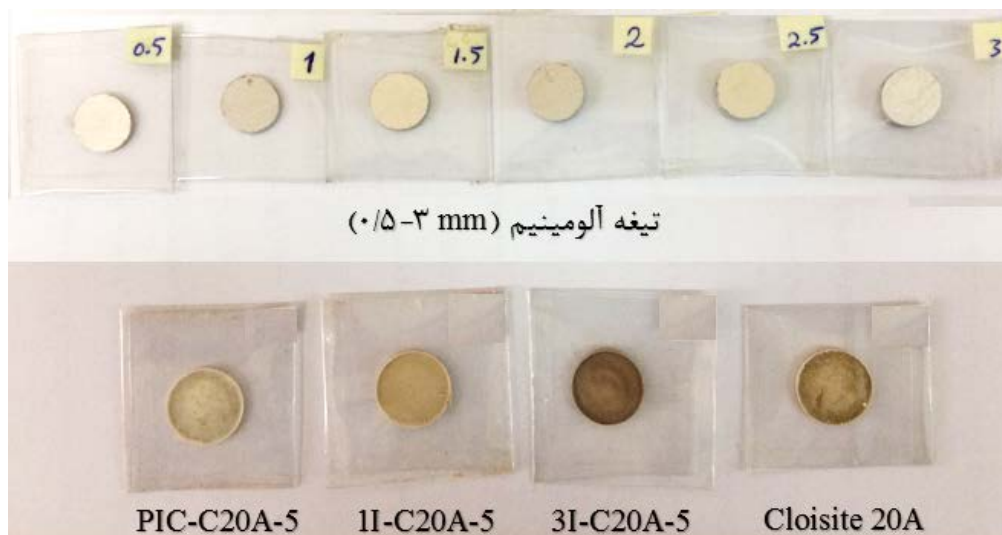
مشخصات حرارتی کوپلیمرهای ۵۲، ۶۰، ۶۱ و نانوکامپوزیت‌های مربوطه در جدول ۲-۵ خلاصه شده است.

جدول ۲-۵ مشخصات حرارتی کوپلیمرهای ۵۲، ۶۰، ۶۱ و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از کلونیزیت 20A.

نام نمونه	T5 (°C)	T10 (°C)
PIC-P(MMA-co-AA)	۱۵۲	۱۸۸
PIC-C20A-1	۱۶۸	۱۹۹
PIC-C20A-2	۱۷۶	۲۰۴
PIC-C20A-5	۱۹۰	۲۱۰
1I-P(MMA-co-AA)	۱۵۰	۲۲۱
1I-C20A-1	۲۰۵	۲۴۷
1I-C20A-2	۲۰۱	۲۴۳
1I-C20A-5	۲۱۲	۲۵۰
3I-P(MMA-co-AA)	۲۲۵	۲۸۸
3I-C20A-1	۲۲۱	۲۸۰
3I-C20A-2	۲۳۶	۲۸۲
3I-C20A-5	۱۲۲	۲۱۰

۲-۲-۷ رادیوگرافی نمونه‌های PIC-C20A-5، 1I-C20A-5 و 3I-C20A-5

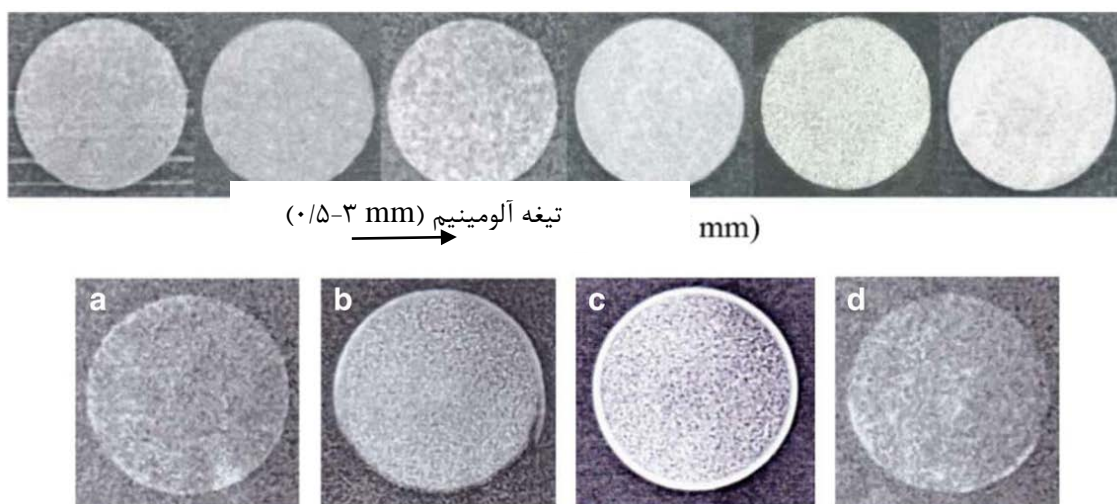
میزان کدورت نمونه‌های PIC-C20A-5، 1I-C20A-5 و 3I-C20A-5 در برابر پرتو ایکس با استفاده از روش رادیوگرافی بررسی شد. با توجه به اینکه ترکیبات رُسی از جمله کلونیزیت 20A در ساختار خود دارای اتم‌ها و یون‌های فلزی می‌باشند، میزان کدورت این ترکیب نیز مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور از نمونه‌های نانوکامپوزیت و کلونیزیت خالص قرص‌هایی به ضخامت ۲ mm تهیه شد و میزان کدورت آنها با یکدیگر مقایسه شد (شکل ۲-۳۸).



شکل ۲-۳۸ تصویر تیغه‌های آلومینیم و قرص‌های تهیه شده از نانوکامپوزیت‌ها و کلونیزیت 20A خالص.

تصاویر رادیوگرافی تیغه‌های آلومینیم و نمونه‌های نانوکامپوزیت در شکل ۲-۳۹ نشان داده شده است. این تصاویر کدورت فوق‌العاده‌ای را برای نمونه‌های 1I-C20A-5 و 3I-C20A-5 نشان دادند، در حالی که نمونه PIC-C20A-5 در برابر پرتو ایکس کدورت زیادی نداشت. نکته‌ی جالب، عدم کدورت قابل توجه کلونیزیت خالص در برابر پرتو ایکس می‌باشد. از آنجایی که بیشترین مقدار مورد استفاده از کلونیزیت در نمونه‌های نانوکامپوزیت، ۱۰٪ وزنی بوده است، بنابراین می‌توان کدورت مشاهده شده برای نانوکامپوزیت‌های یددار را صرفاً به حضور اتم‌های ید در ساختار آنها نسبت داد.

میزان کدورت نمونه‌ها، با تیغه‌های آلومینیم دارای ضخامت‌های مختلف (۳-۵ mm) مقایسه شد. نمونه 3I-C20A-5 در میان همه نانوکامپوزیت‌ها بیشترین مقدار کدورت را از خود نشان داد که با تیغه آلومینیم به ضخامت ۲ mm برابری می‌کند.



شکل ۲-۳۹ تصاویر رادیوگرافی نمونه‌های (a) PIC-C20A-5، (b) 1I-C20A-5، (c) 3I-C20A-5 و کلونیزیت 20A (d).

۲-۲-۸ جمع‌بندی

نانوکامپوزیت‌های رادیوپاک جدید با استفاده از کوپلیمرهای یددار ۵۲ و ۶۰ ساخته شدند. به منظور بررسی تاثیر لایه‌های کلونیزیت 20A بر خواص حرارتی کوپلیمرهای یددار، مقادیر مختلفی از آن برای تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر SEM توزیع مناسب لایه‌های ماده پرکننده را در ماتریس پلیمرها به خوبی نشان می‌دهند.

بررسی ساختار و مورفولوژی نمونه‌های کامپوزیت با استفاده از آنالیز XRD نیز پراکندگی مناسب لایه‌های کلونیزیت را در ماتریس پلیمرها تأیید می‌کند. الگوهای پراش کامپوزیت‌های PIC-C20A-X، مورفولوژی بین لایه‌ای را برای نمونه‌های دارای ۱-۵٪ از نانوذره نشان می‌دهد که این ساختار باعث افزایش پایداری حرارتی این نمونه‌ها نسبت به پلیمر خالص شده است. نمودارهای XRD نمونه‌های 1I-C20A-X، توزیع مناسب و جداسدن کامل لایه‌های کلونیزیت را در ماتریس کوپلیمر ۵۲ به خوبی نشان می‌دهد که این مسئله نشان از سازگاری مناسب نانوذره با زنجیرهای پلیمر دارد. جدا شدن لایه‌های ماده پرکننده در ساختار کامپوزیت‌های 3I-C20A-X نیز به خوبی مشهود است.

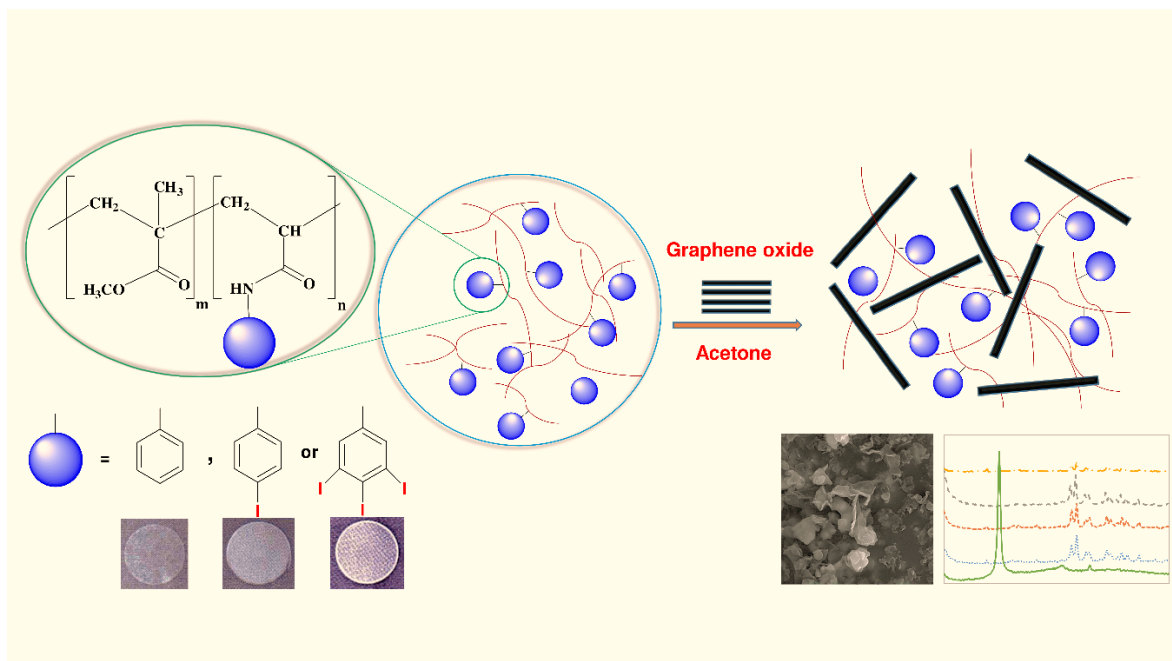
آنالیز حرارتی نمونه‌های حاوی ۱٪ و ۲٪ از کلونیزیت، تغییر خاصی را نسبت به پلیمر خالص نشان نمی‌دهد. شایان ذکر است که با افزایش مقدار پرکننده در ماتریس پلیمر ۶۰، مقاومت حرارتی این پلیمر کاهش پیدا می‌کند. علت این پدیده را می‌توان برهم‌کنش بسیار زیاد نانوذره با اتم‌های ید موجود در ساختار کوپلیمر دانست. در واقع این برهم‌کنش جدا شدن اتم‌های ید و در نتیجه تخریب کوپلیمر را تسریع می‌کند.

کدورت نانوکامپوزیت‌های یددار در برابر پرتو ایکس به خوبی مشهود می‌باشد. با افزایش تعداد اتم‌های ید در ساختار کوپلیمر، میزان کدورت نیز افزایش یافته است. نمونه 3I-C20A-5 بیشترین میزان کدورت را از خود به نمایش گذاشت که با تیغه آلومینیم به ضخامت ۲ mm برابری می‌کند.

از آنجایی که برهم‌کنش بین لایه‌های کلونیزیت و زنجیرهای کوپلیمرها صرفاً از نوع الکترواستاتیک و فیزیکی می‌باشد، بنابراین تغییری در ساختار اصلی کوپلیمرها و خواص بیولوژیک و زیست-سازگاری آنها به وجود نمی‌آید. استفاده از مونتموریلونیت و مشتقات آن در زمینه‌های مختلف پزشکی از جمله دارورسانی و عدم سمیت آنها گزارش شده است [۱۵۱-۱۵۳]؛ به همین علت می‌توان نتیجه‌گیری کرد که نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، زیست-سازگار و غیرسمی هستند.

۳-۲ پژوهش سوم: تهیه نانوکامپوزیت‌های رادیوپاک با استفاده از کوپلیمرهای

زیست-سازگار متیل متاکریلات-آکریلیک اسید یددار و گرافن اکسید



۴-۲ فرآیند سنتز

با توجه به مطالب ذکر شده در بخش ۱-۲-۲ و معایب استفاده از نانوذرات فلزی به عنوان عوامل ایجاد کدورت، سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت‌های رادیوپاک با استفاده از کوپلیمرهای یددار و نانوذرات گرافن اکسید انجام شد. در این پروژه نانوکامپوزیت‌های دارای کدورت، با استفاده از کوپلیمرهای یددار ۵۲ و ۶۰ به عنوان عوامل ایجاد کدورت، و گرافن اکسید به عنوان ماده پرکننده سنتز شدند. به منظور بررسی تاثیر استخلاف‌های یددار بر روی مورفولوژی و خواص حرارتی، نانوکامپوزیت‌های برپایه کوپلیمر ۶۱ نیز به عنوان مدل ساخته شدند.

نام اختصاری نانوکامپوزیت‌ها با توجه به نوع کوپلیمر و مقادیر گرافن اکسید استفاده شده برای سنتز هر نمونه، در جدول ۶-۲ آمده است.

جدول ۶-۲ نام اختصاری نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از کوپلیمرهای ۵۲، ۶۰، ۶۱ و گرافن اکسید.

شماره کوپلیمر	نام کوپلیمر	کد نمونه	گرافن اکسید (درصد وزنی)
۶۱	PIC-P(MMA-co-AA)	PIC-GO-X	
۵۲	1I-P(MMA-co-AA)	1I-GO-X	۱=۱، ۲، ۵ و ۱۰
۶۰	3I-P(MMA-co-AA)	3I-GO-X	

۴-۲-۱ آنالیز XRD نانوکامپوزیت‌های PIC-GO-X، 1I-GO-X و 3I-GO-X

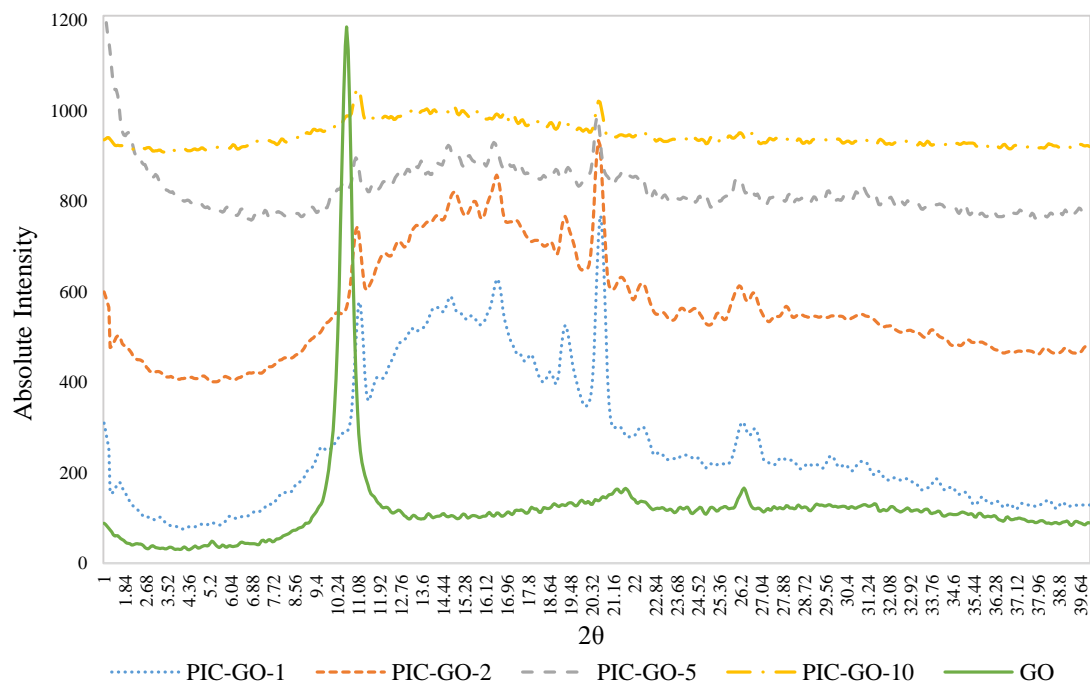
الگوهای پراش پرتو ایکس گرافن اکسید خالص و نانوکامپوزیت‌های کوپلیمر ۶۱ با یکدیگر مقایسه شدند (شکل ۴-۲). در نمودار XRD گرافن اکسید، قله شاخص در زاویه $2\theta = 10/60$ درجه، نشان دهنده فاصله

بین صفحات (d) $8/37$ nm می‌باشد. این قله در هیچ کدام از الگوهای پراش نمونه‌های PIC-GO-X مشاهده نمی‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نفوذ زنجیرهای پلیمر به فضای بین صفحات گرافن اکسید، باعث جدا شدن کامل لایه‌ها و ایجاد مورفولوژی لایه‌لایه شده است. قله‌های موجود در زوایای $11/01$ و $20/60$ درجه در کوپلیمر مربوط به ساختار کریستالی پلیمر 61 می‌باشند.

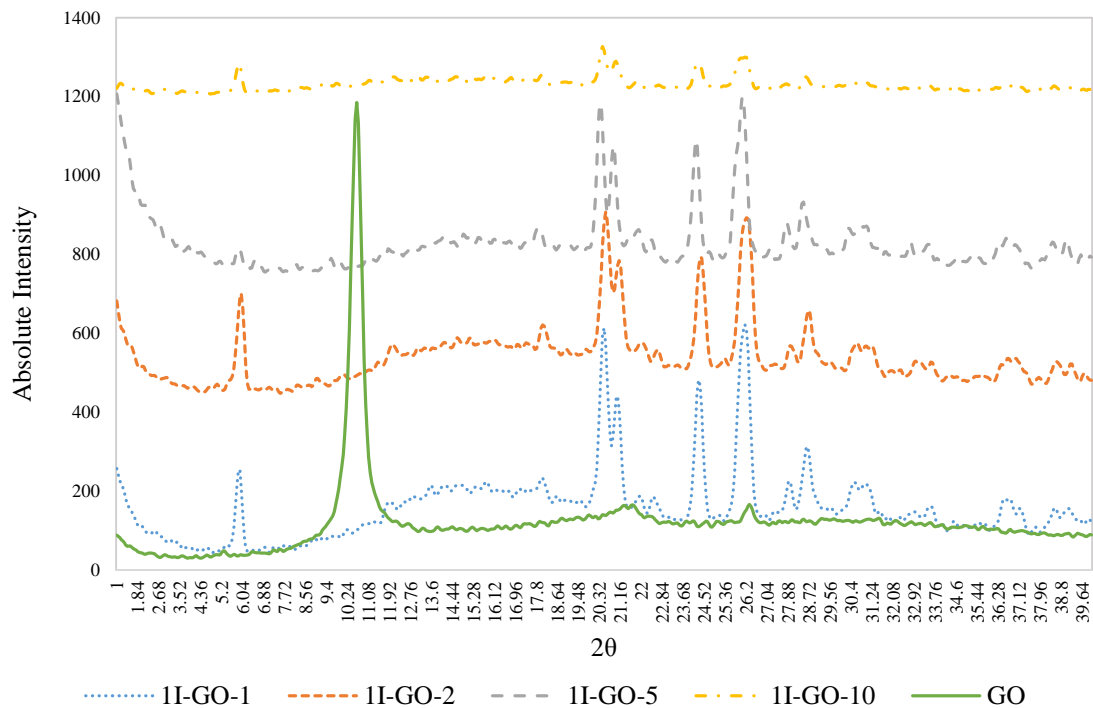
با توجه به الگوهای پراش نانوکامپوزیت‌های کوپلیمر 52 (شکل ۲-۴۱)، می‌توان مشاهده نمود که قله شاخص مربوط به گرافن اکسید در نمونه‌های دارای 1% ، 2% ، 5% و 10% از این ماده به طور کامل از بین رفته است. این مشاهدات توزیع مناسب لایه‌های گرافن اکسید را در ماتریس پلیمر را اثبات می‌کند. قله موجود در زاویه $2\theta=5/9$ مربوط به ساختار کریستالی پلیمر می‌باشد که در نمودارهای XRD نانوکامپوزیت‌های 1I-C20A-X نیز دیده می‌شوند.

نمودارهای XRD نانوکامپوزیت‌های 3I-GO-X نیز جدا شدن و توزیع مناسب لایه‌ها را در ماتریس کوپلیمر 60 نشان می‌دهند (شکل ۲-۴۲). قله شاخص گرافن اکسید در همه نمونه‌های نانوکامپوزیت به طور کامل از بین رفته است. اندازه حجیم پلیمر نقش مؤثری در نفوذ زنجیرهای پلیمر به فضای بین لایه‌ها ایفا می‌کند.

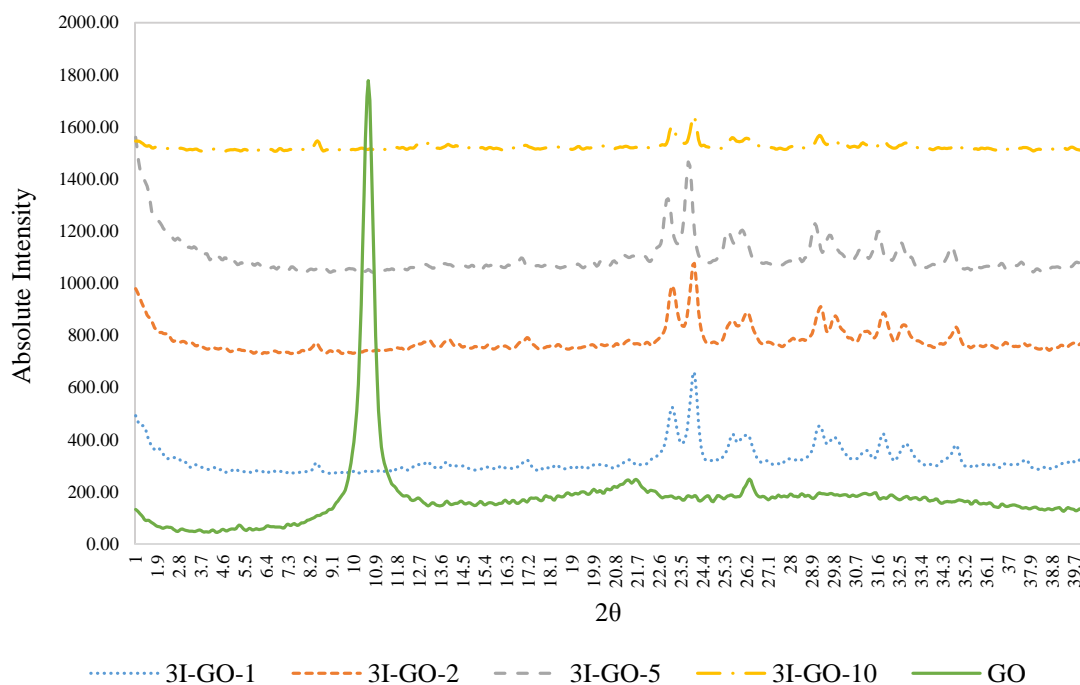
نتایج به دست آمده از الگوهای پراش نانوکامپوزیت‌ها، سازگاری بسیار زیاد هر سه نوع کوپلیمر با گرافن اکسید را نشان می‌دهند. از مقایسه الگوهای پراش نانوکامپوزیت‌های بر پایه کلونیزیت 20A و گرافن اکسید، می‌توان نتیجه گرفت که گرافن اکسید نسبت به کلونیزیت 20A، با کوپلیمرهای یددار سازگاری بیشتری دارد. نتایج XRD نشان می‌دهند که لایه‌های گرافن نسبت به کلونیزیت تمایل کمتری به انباشتگی و کلوخه‌ای شدن دارند. این مسئله در مورد نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از کوپلیمر 52 بیشتر مشهود است.



شکل ۲-۴ گوی XRD نمونه‌های PIC-GO-1، PIC-GO-2، PIC-GO-5، PIC-GO-10 و گرافن اکسید خالص.



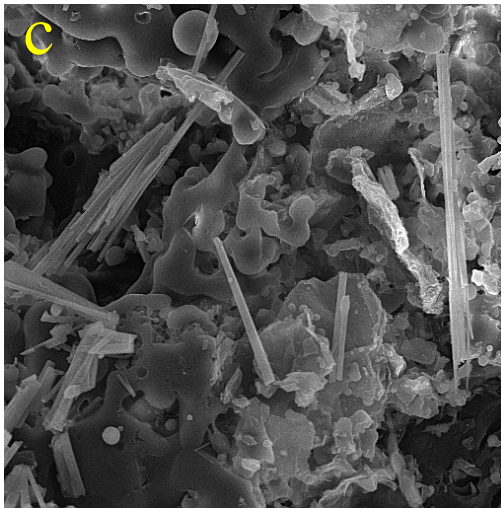
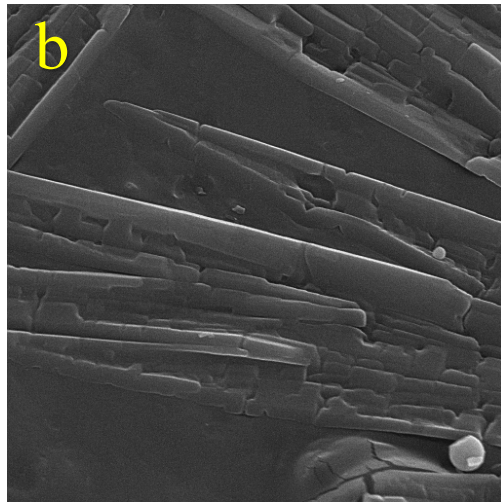
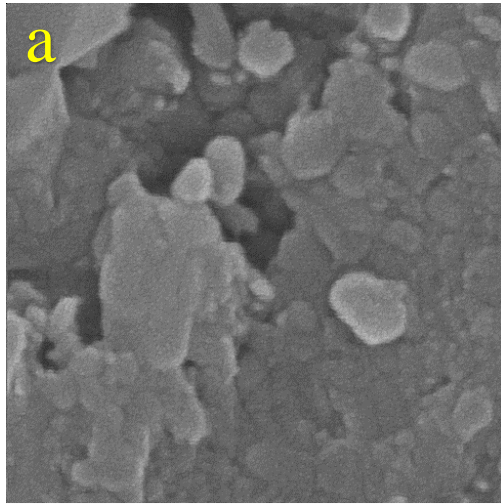
شکل ۲-۴ گوی XRD نمونه‌های II-GO-1، II-GO-2، II-GO-5، II-GO-10 و گرافن اکسید خالص.



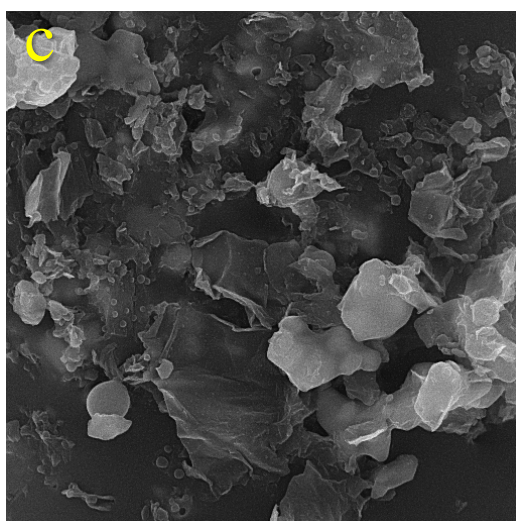
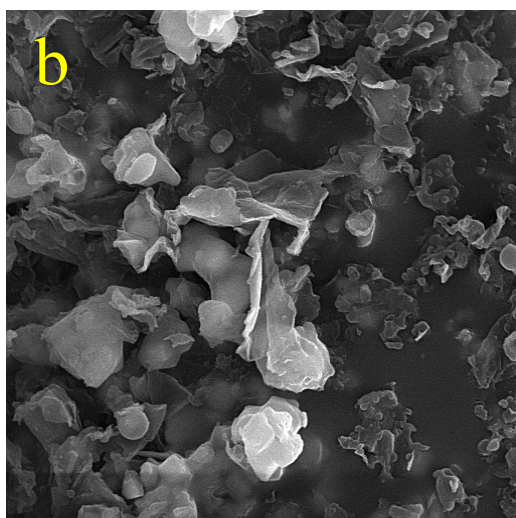
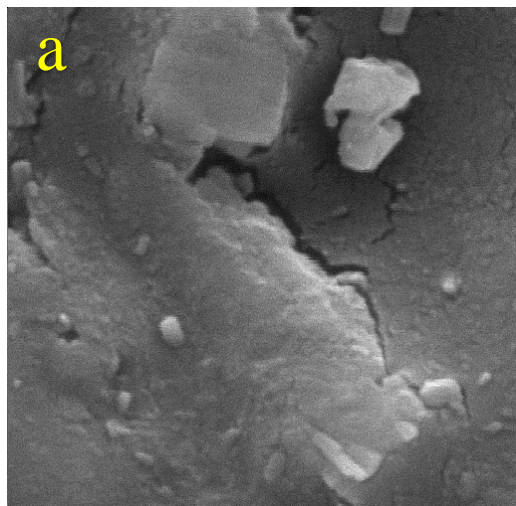
شکل ۲-۴۲ الگوی XRD نمونه‌های 3I-GO-1، 3I-GO-2، 3I-GO-5، 3I-GO-10 و گرافن اکسید خالص.

۲-۴-۲ آنالیز SEM نانوکامپوزیت‌های 3I-GO-X و 1I-GO-X، PIC-GO-X

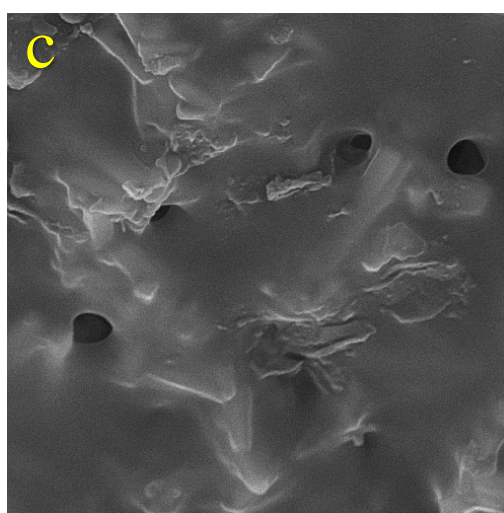
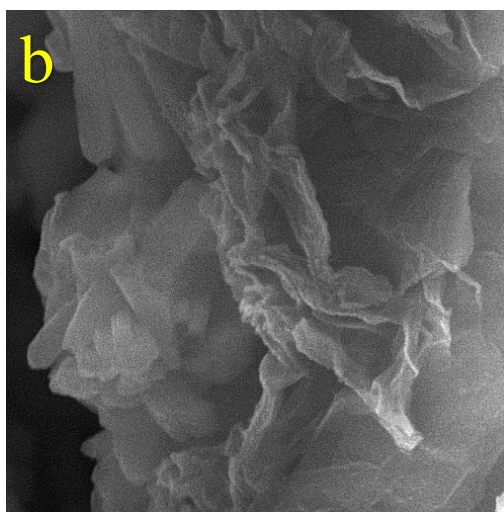
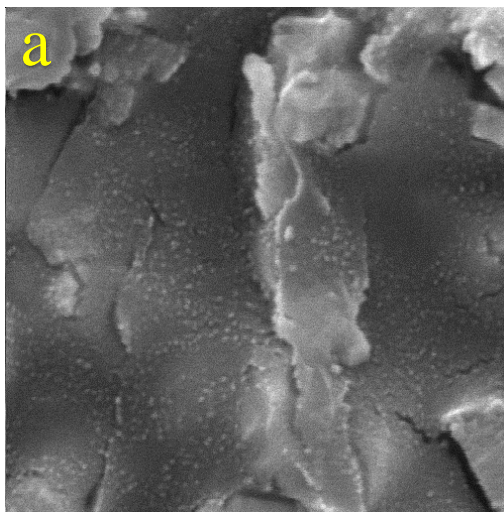
ساختار سطحی کاپلیمرهای ۵۲، ۶۰، ۶۱ و نانوکامپوزیت‌های مربوطه به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. حضور لایه‌های گرافن اکسید در ماتریس کاپلیمرها به خوبی مشهود است. تصاویر SEM تغییرات ناشی از حضور لایه‌های گرافن اکسید را در ماتریس پلیمر ۶۱ به خوبی نشان می‌دهند (شکل ۲-۴۳). با توجه به تصاویر مربوط به نانوکامپوزیت‌های 1I-GO-X (شکل ۲-۴۴) و 3I-GO-X (شکل ۲-۴۵) می‌توان نتیجه گرفت که کاپلیمرهای ۵۲ و ۶۰ از نظر ساختاری با گرافن اکسید سازگاری بیشتری نسبت به کلونی‌زیت دارند. تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی تا حد زیادی با نتایج به دست آمده از آنالیز XRD مطابقت دارند و توزیع مناسب لایه‌های گرافن اکسید در ماتریس هر سه کاپلیمر به خوبی دیده می‌شود.



شکل ۴۳-۲ تصاویر SEM کوپلیمر ۶۱، (a) PIC-GO-5 و (b) PIC-GO-10 و (c).



شکل ۴۴-۲ تصاویر SEM کوپلیمر ۵۲ (a)، (b) 1I-GO-5 و (c) 1I-GO-10.



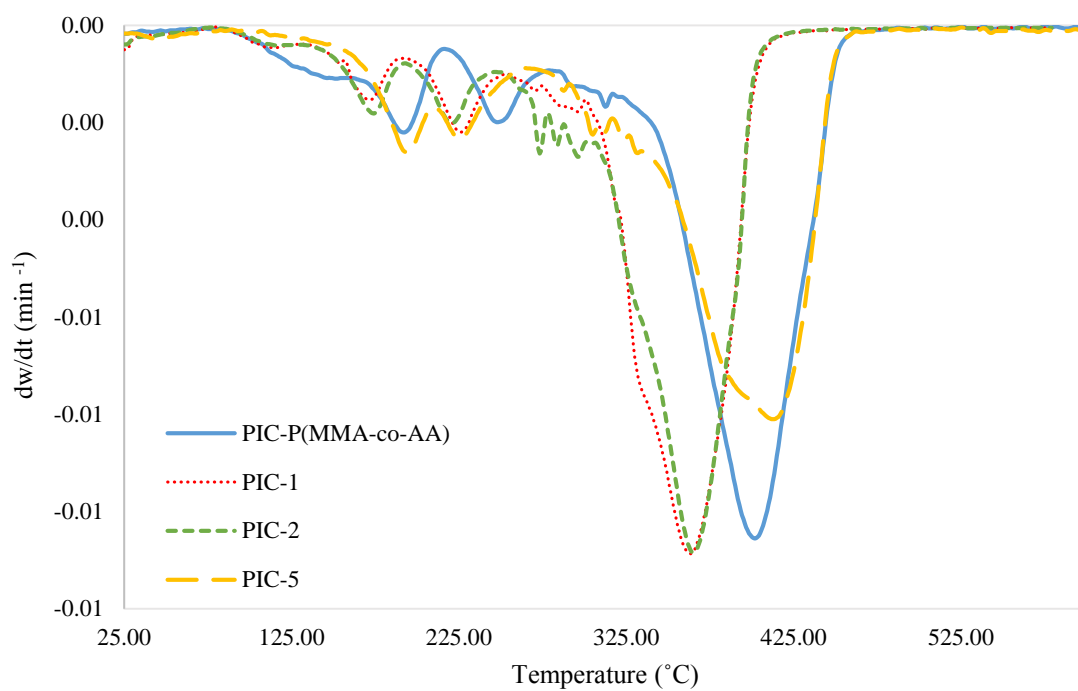
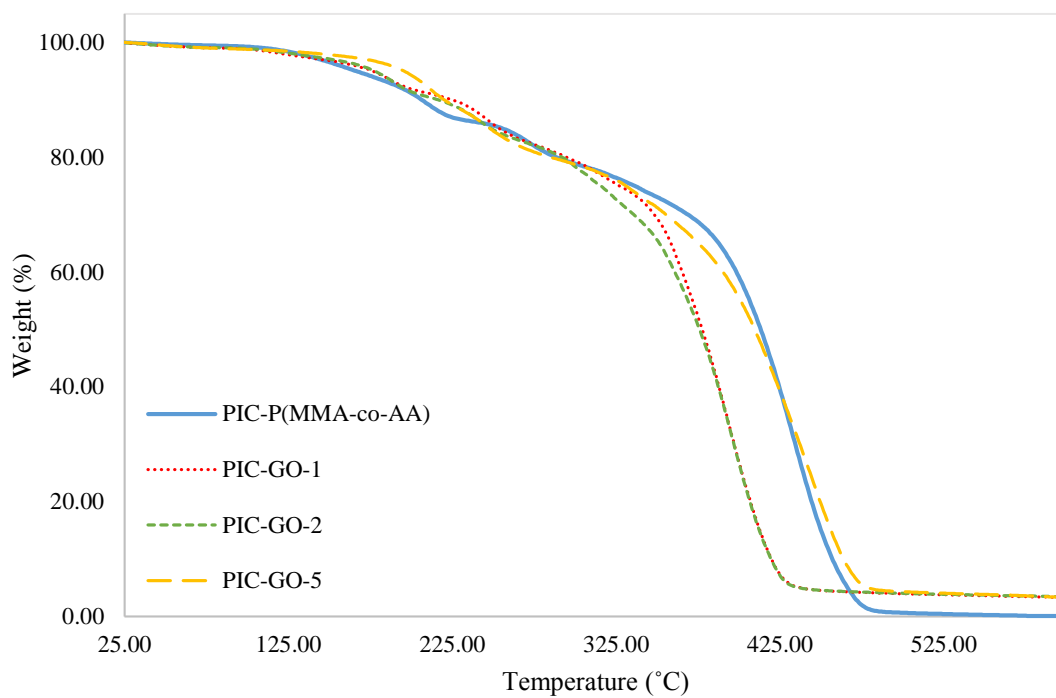
شکل ۲-۴۵ تصاویر SEM کوپلیمر ۶۰، (a)، (b) 3I-GO-5 و (c) 3I-GO-10.

۲-۴-۳ آنالیز حرارتی نمونه‌های PIC-GO-X، 1I-GO-X و 3I-GO-X

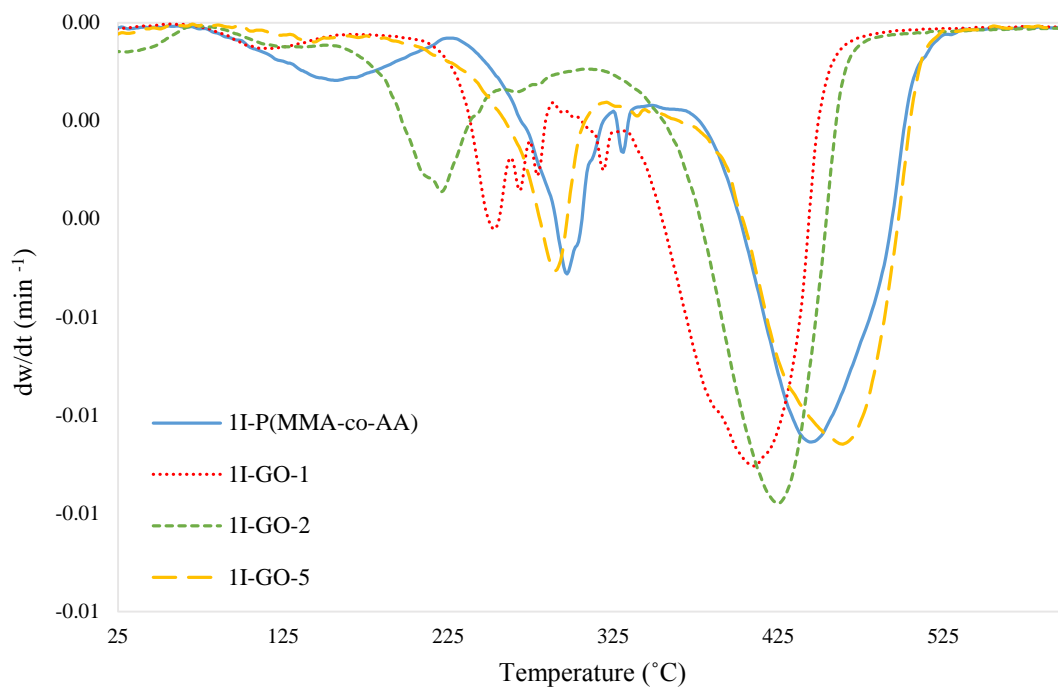
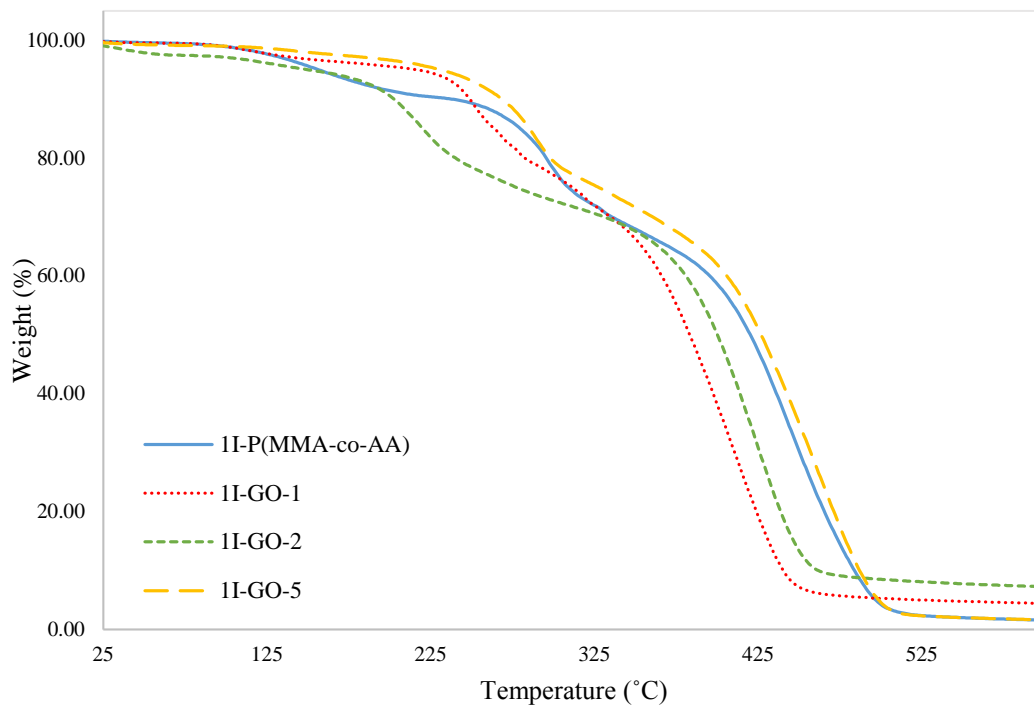
خواص حرارتی کوپلیمرهای ۵۲، ۶۰، ۶۱ و نانوکامپوزیت‌های مربوطه به وسیله آنالیز وزن‌سنجی گرمایی مورد بررسی قرار گرفت. نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از کوپلیمر ۶۱ از نظر حرارتی پایداری بیشتری نسبت به کوپلیمر خالص از خود نشان دادند. نمودار TGA نمونه PIC-GO-5 (شکل ۲-۴۶)، کاهش وزن ۵٪ و ۱۰٪ را به ترتیب در دماهای 180°C و 201°C نشان می‌دهد، در حالی که این مقادیر برای پلیمر خالص در حدود 152°C و 188°C می‌باشند. نمونه‌های دارای ۱٪ و ۲٪ از ماده پرکننده نیز نسبت به پلیمر خالص رفتار حرارتی بهتری از خود نشان می‌دهند. این مشاهدات برهم‌کنش موثر لایه‌های گرافن اکسید با زنجیرهای کوپلیمر ۶۱ را نشان می‌دهند.

حضور نانوذره گرافن اکسید در ماتریس کوپلیمر ۵۲ پایداری حرارتی را در حدود 70°C افزایش داده است. نمودارهای TGA نمونه 1I-GO-1، کاهش وزن ۵٪ و ۱۰٪ را به ترتیب در دماهای 223°C و 253°C نشان می‌دهد؛ در حالی که مقادیر T_5 و T_{10} برای کوپلیمر خالص ۵۲، در حدود 150°C و 221°C می‌باشند (شکل ۲-۴۷).

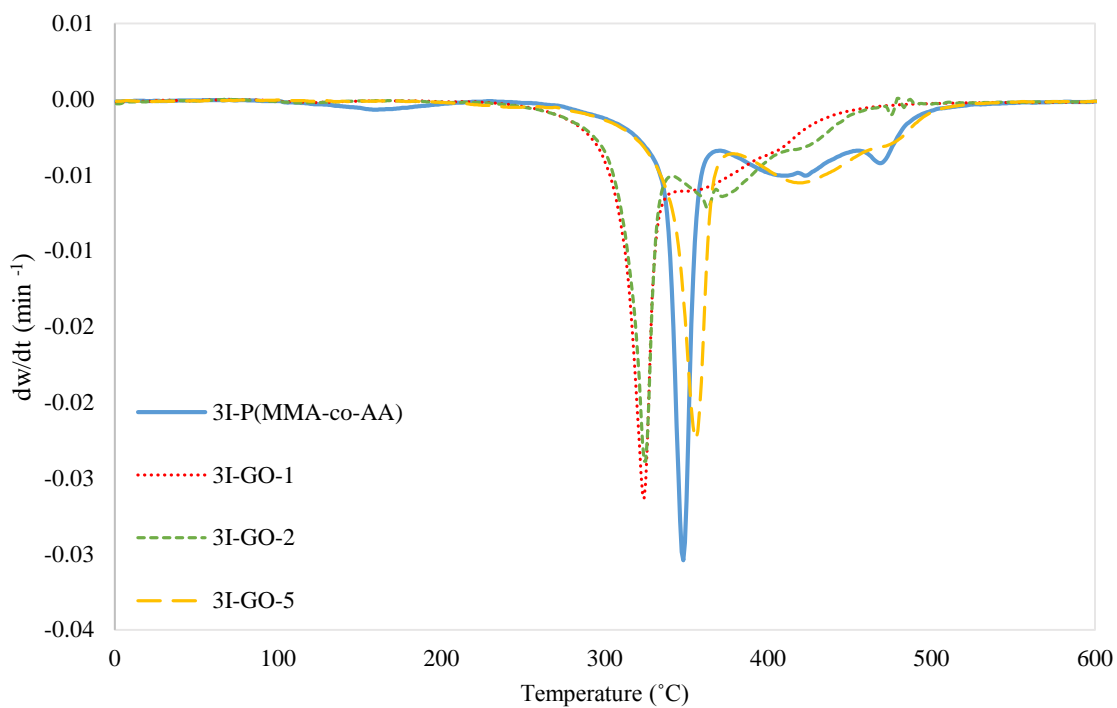
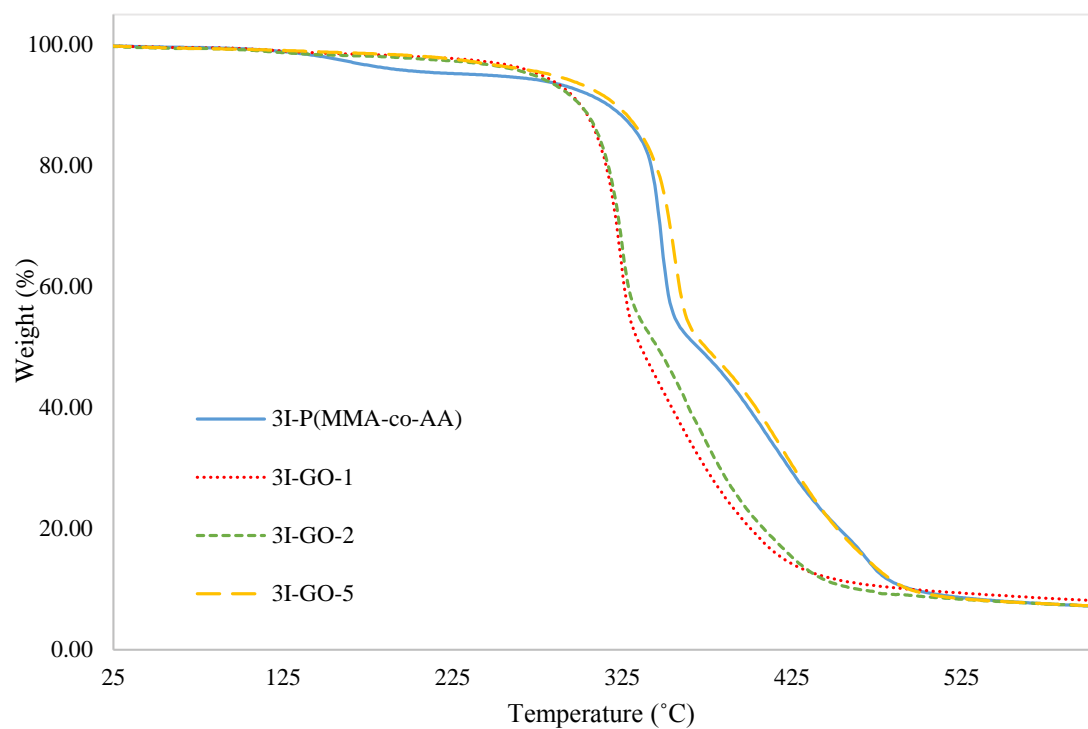
نتایج حاصل از آنالیز حرارتی نانوکامپوزیت‌های 3I-GO-X، افزایش پایداری حرارتی را نسبت به کوپلیمر خالص نشان می‌دهند (شکل ۲-۴۸). نمودار TGA نمونه 3I-GO-1، مقادیر T_5 و T_{10} را به ترتیب در دماهای 277°C و 298°C نشان می‌دهد، که نسبت به کوپلیمر خالص به ترتیب ۷۰ و ۱۰۰ درجه سانتیگراد افزایش داشته است. نمونه‌های حاوی ۲٪ و ۵٪ وزنی از ماده پرکننده نیز افزایش چشمگیر پایداری حرارتی را نشان می‌دهند. همانطور که مشاهده شد، نانوذره کلونیزیت تاثیر چندانی بر بهبود خواص حرارتی کوپلیمر ۶۰ ندارد. اما گرافن حتی در مقادیر بالا هم موجب افزایش پایداری حرارتی کوپلیمر شده است؛ که البته در مورد نانوذره کلونیزیت این مسئله کاملاً عکس می‌باشد.



شکل ۴۶-۲ نمودارهای TGA/DTG کوپلیمر ۶۱، PIC-GO-1، PIC-GO-2 و PIC-GO-5



شکل ۲-۴۷ نمودارهای TGA/DTG کopolymer ۵۲، II-GO-1، II-GO-2 و II-GO-5.



شکل ۲-۴۸ نمودارهای TGA/DTG کوپلیمر ۶۰، 3I-GO-1، 3I-GO-2 و 3I-GO-5.

مشخصات حرارتی کوپلیمرهای خالص ۵۲، ۶۰، ۶۱ و نانوکامپوزیت‌های PIC-GO-X، 1I-GO-X و

3I-GO-X در جدول ۷-۲ نشان داده شده است.

جدول ۷-۲ مشخصات حرارتی کوپلیمرهای ۵۲، ۶۰، ۶۱ و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از گرافن اکسید.

نام نمونه	T5 (°C)	T10 (°C)
PIC-P(MMA-co-AA)	۱۵۲	۱۸۸
PIC-GO-1	۱۷۷	۲۲۵
PIC-GO-2	۱۷۷	۲۱۶
PIC-GO-5	۱۸۰	۲۰۱
1I-P(MMA-co-AA)	۱۵۰	۲۲۱
1I-GO-1	۲۲۳	۲۵۳
1I-GO-2	۱۶۱	۲۱۰
1I-GO-5	۲۱۶	۲۴۸
3I-P(MMA-co-AA)	۲۲۵	۲۸۸
3I-GO-1	۲۷۷	۲۹۸
3I-GO-2	۲۷۳	۲۹۸
3I-GO-5	۲۶۰	۲۹۱

۴-۴-۲ رادیوگرافی نمونه‌های PIC-GO-5، 1I-GO-5 و 3I-GO-5

میزان کدورت نمونه‌های PIC-GO-5، 1I-GO-5 و 3I-GO-5 در برابر پرتو ایکس با استفاده از روش

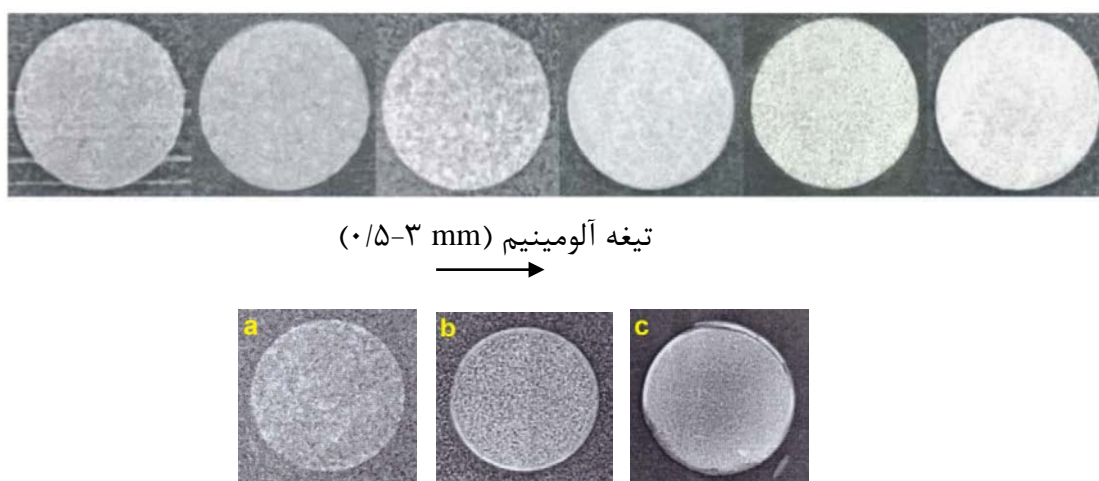
رادیوگرافی مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور قرص‌هایی به ضخامت ۲mm از نمونه‌ها تهیه و میزان

کدورت آنها با تیغه‌های آلومینیم با ضخامت‌های مختلف (۳-۵/۰ mm) مقایسه شد (شکل ۲-۴۹).



شکل ۲-۴۹ تیغه‌های آلومینیم و قرص‌های تهیه شده از نانوکامپوزیت‌های گرافن اکسید برای تصویربرداری پرتو ایکس.

تصاویر حاصل از رادیوگرافی کدورت فوق‌العاده‌ای را برای نمونه‌های 1I-GO-5 و 3I-GO-5 نشان می‌دهند. این در حالی است که نمونه PIC-GO-5 در برابر پرتو ایکس از کدورت مطلوبی برخوردار نمی‌باشد. در میان همه نانوکامپوزیت‌ها، نمونه 3I-GO-5 بیشترین کدورت را در مقابل پرتو ایکس از خود نشان داد که با تیغه آلومینیم به ضخامت ۲ mm برابری می‌کند (شکل ۲-۵۰).



شکل ۲-۵۰ تصاویر رادیوگرافی تیغه آلومینیم، (a) PIC-GO-5، (b) 1I-GO-5 و (c) 3I-GO-5.

۲-۴-۵ جمع بندی

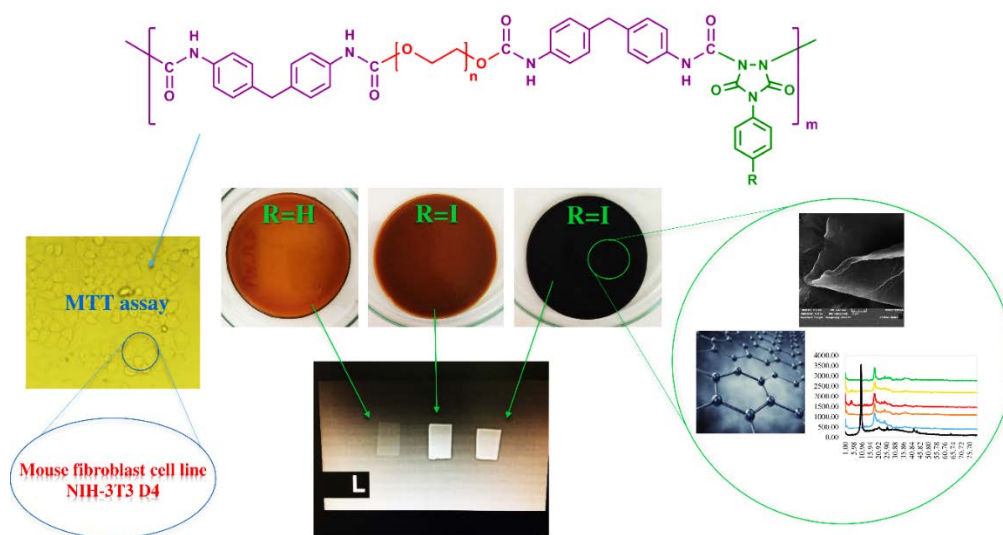
نانوکامپوزیت‌های رادیوپاک با استفاده از کوپلیمرهای یددار ۵۲ و ۶۰ و گرافن اکسید ساخته شدند. به منظور بررسی تاثیر ماده پرکننده بر خواص حرارتی کوپلیمرها، مقادیر ۰.۱٪، ۰.۲٪، ۰.۵٪ و ۱.۰٪ وزنی از گرافن اکسید استفاده شد. ساختار و مورفولوژی نمونه‌های تهیه شده با استفاده از آنالیز XRD و SEM مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر SEM و الگوهای پراش پرتو ایکس، توزیع مناسب لایه‌های گرافن اکسید در ماتریس پلیمرها را به خوبی نشان می‌دهند. نمودارهای XRD نانوکامپوزیت‌های PIC-GO-X، II-GO-X و 3I-GO-X، جداشدن کامل لایه‌های گرافن اکسید را در ماتریس پلیمرها اثبات می‌کنند. این مسئله نشان از سازگاری مناسب نانوذره با زنجیرهای پلیمر دارد. برهم‌کنش موثر لایه‌های گرافن اکسید با کوپلیمرها، در نتایج آنالیز حرارتی کوپلیمرهای خالص و نانوکامپوزیت‌ها به وضوح مشاهده می‌شود. نمودارهای TGA و DTG، افزایش پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌ها را نسبت به کوپلیمرهای خالص نشان می‌دهند.

تصویربرداری پرتو ایکس، کدورت مطلوب نانوکامپوزیت‌های یددار را به خوبی نشان می‌دهد. نمونه 3I-C20A-5 نسبت به سایر نمونه‌ها بیشترین میزان کدورت را از خود نشان می‌دهد که از این حیث به تیغه آلومینیم با ضخامت ۲ mm شباهت دارد. نتایج رادیوگرافی تاثیر حضور اتم ید و تعداد آن در ساختار را خوبی نشان می‌دهند.

۵-۲ پژوهش چهارم: تهیه نانوکامپوزیت‌های رادیوپاک پلی‌اورتان-اوره/گرافن

اکسید با استفاده از ترکیب ۴-(۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری‌آزولیدین-۵،۳-

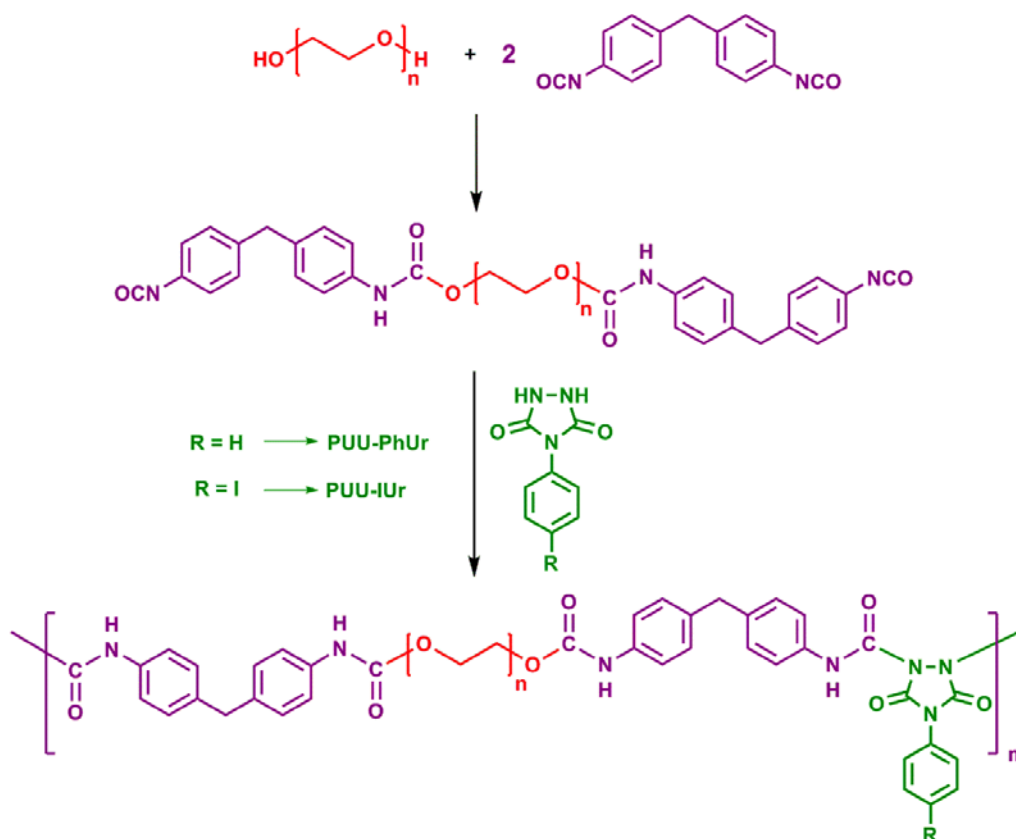
دی‌آن



۲-۵-۱ فرآیند سنتز

پلی اورتان‌ها، پلیمرهایی با خواص منحصر به فرد بوده که در بسیاری از شاخه‌های پزشکی کاربرد فراوان دارند. این دسته از پلیمرها به سبب زیست-سازگاری، خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب، مقاومت در برابر خوردگی، استحکام بالا و قدرت کشش زیاد برای مصارفی مانند ساخت اندام‌های مصنوعی و دارو رسانی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۵۴-۱۶۱].

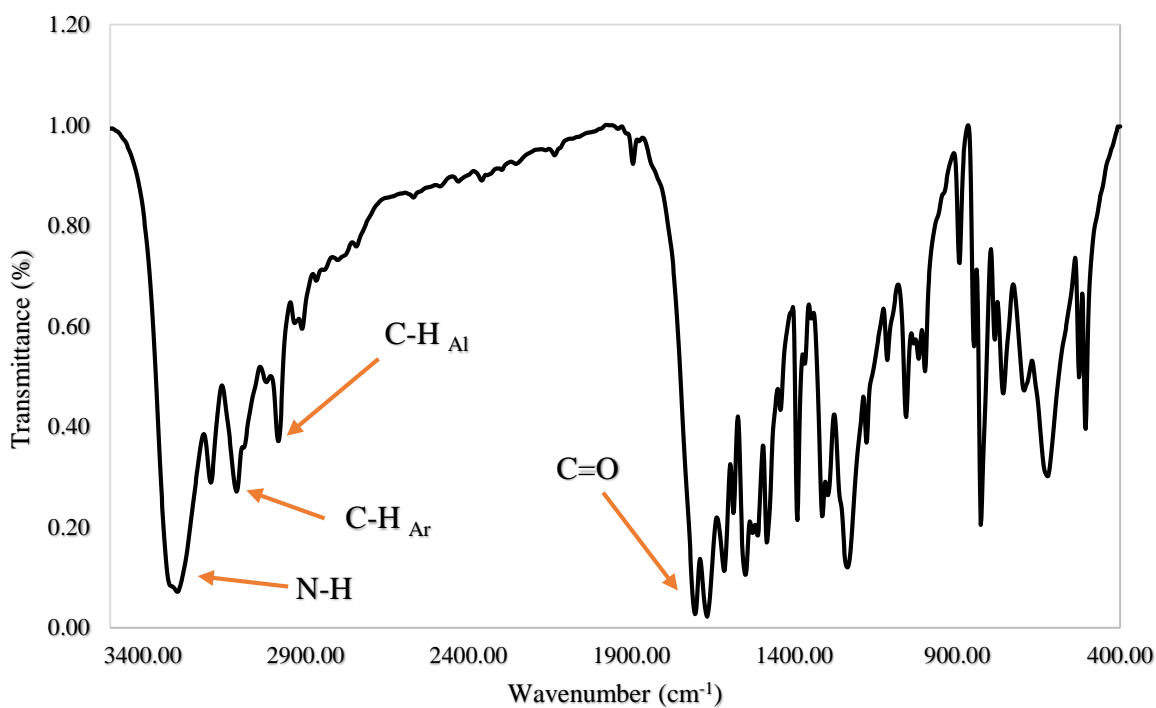
در این پروژه پلی‌اورتان-اوره با استفاده از فرآیند سنتز دو مرحله‌ای تهیه شد (طرح ۲-۸). در مرحله اول که شامل تشکیل پیش‌پلیمر می‌باشد، پلی(اتیلن گلیکول) (بخش نرم) با ترکیب ۴،۴-دی‌فنیل‌متان دی‌ایزوسیانات (MDI)، با نسبت مولی ۲:۱ وارد واکنش شد. در این مرحله، پلی(اتیلن گلیکول) با گروه عاملی ایزوسیانات، عامل دار و گروه‌های عاملی اورتان تشکیل شدند. در مرحله دوم، پیش‌پلیمر با دو انتهای ایزوسیانات، با مشتقات ۴،۲،۱-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌ان (یورازول) به عنوان زنجیرگستر وارد واکنش شد. گروه عاملی اوره در این مرحله، از واکنش گروه‌های NH-یورازول با ایزوسیانات تشکیل می‌شود. یورازول‌ها یکی از زیرمجموعه‌های مهم تری‌آزول‌ها می‌باشند که به علت خواص بیولوژیکی منحصر به فرد، در طراحی پلیمرها و مواد دارویی کاربردهای فراوانی دارند. این مولکول شامل یک حلقه پنج عضوی با سه اتم نیتروژن و دو گروه کربونیل غیر مجاور است. موقعیت‌های ۱، ۲ و ۴ در این حلقه می‌توانند دارای استخلاف‌های آلیفاتیک و آروماتیک مختلفی باشند [۱۶۲-۱۶۹]. با توجه به کاربرد فراوان یورازول‌ها در تهیه پلی‌اورتان‌ها، از ترکیب ۴-۴-یدوفنیل-۴،۲،۱-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌ان (مشتق یددار) برای تهیه پلی‌اورتان-اوره استفاده شد. به منظور بررسی اثر اتم ید در میزان کدورت، از مشتق بدون ید نیز برای تهیه پلی‌اورتان-اوره استفاده شد.



طرح ۲-۸ مسیر سنتز پلی‌اورتان-اوره با استفاده از مشتقات یورازول.

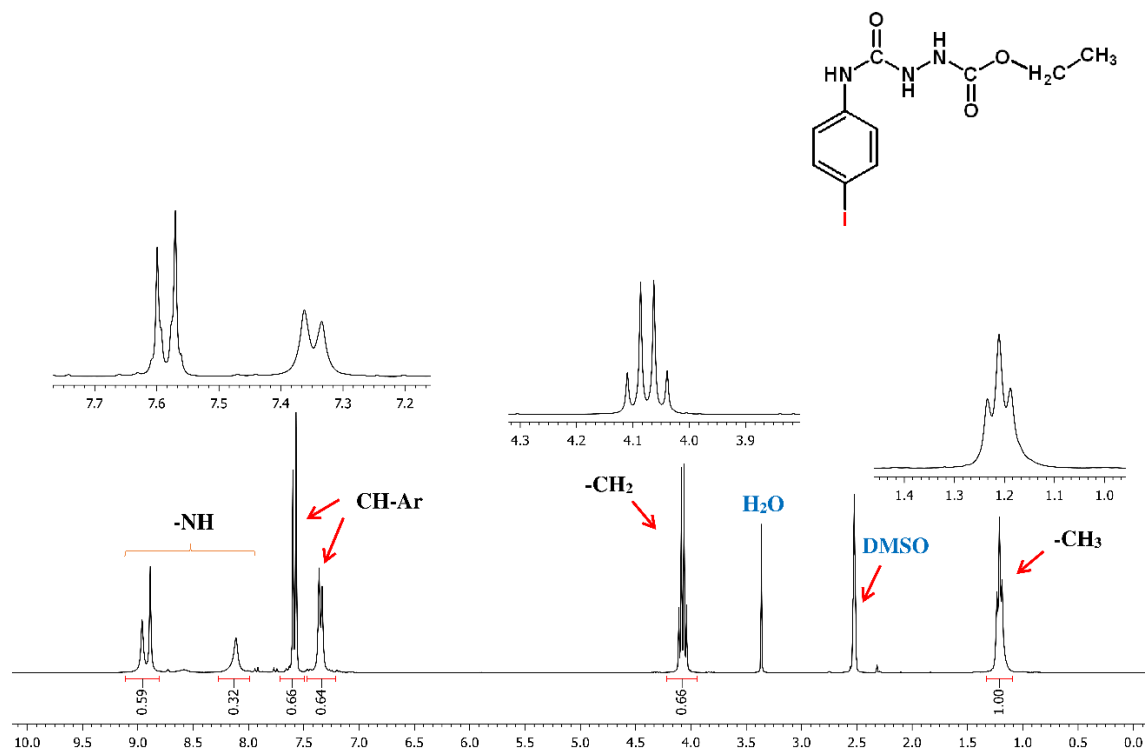
۲-۵-۲ سنتز ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-یدوفنیل)سمی کاربازید (۶۲)

برای سنتز ترکیب ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-یدوفنیل)سمی کاربازید (۶۲)، ۴-یدوفنیل ایزوسیانات (۵۱) با ترکیب اتیل کربازات (۶۳) وارد واکنش شد (طرح ۲-۹). طیف زیرقرمز این ترکیب (شکل ۲-۵۱)، ارتعاشات کششی پیوند N-H را در ناحیه 3300 cm^{-1} نشان می‌دهد. قله‌های مشاهده شده در ناحیه 2985 cm^{-1} و 3110 cm^{-1} ، به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک و آروماتیک می‌باشند. ارتعاشات کششی گروه کربونیل کربامات در ناحیه 1700 cm^{-1} و کربونیل اوره در ناحیه 1680 cm^{-1} مشاهده می‌شود. ارتعاشات خمشی N-H و ارتعاشات کششی پیوند C=C آروماتیک در ناحیه $1450-1600 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است [۱۷۰].



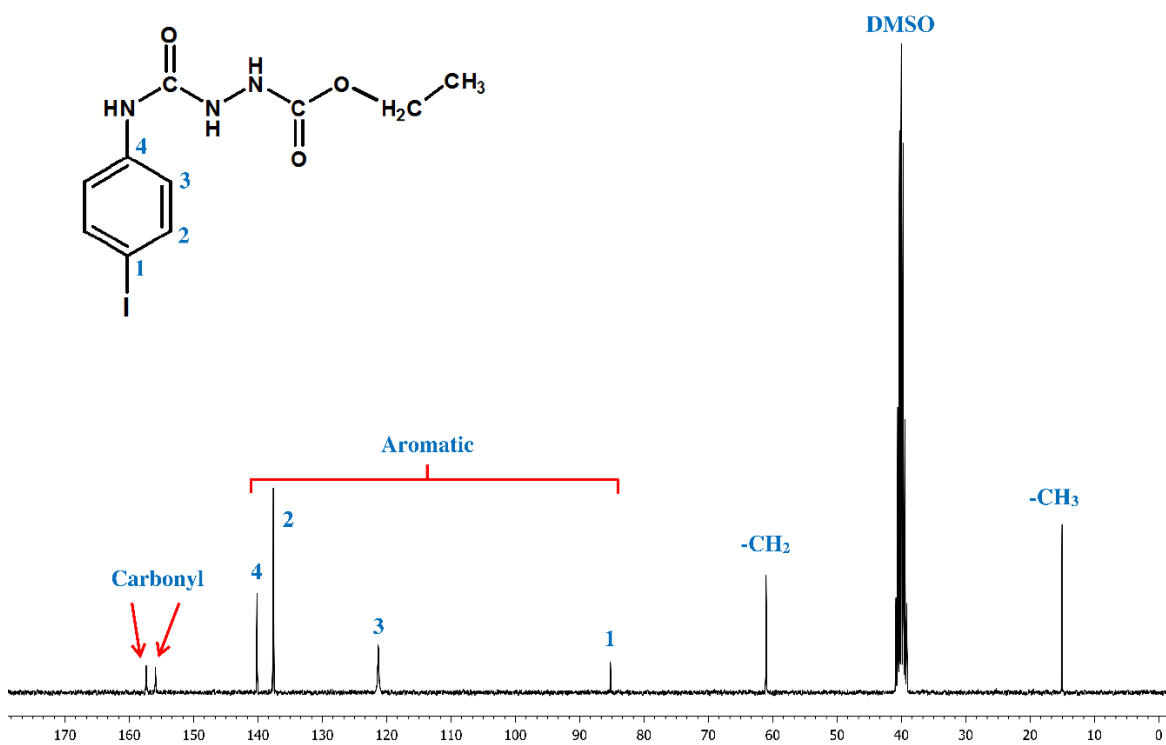
شکل ۲-۵۱ طیف زیرقرمز ترکیب ۶۲.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۶۲ (شکل ۲-۵۲)، قله سه شاخه موجود در ناحیه $1/2$ ppm و قله چهارشاخه مشاهده شده در ناحیه $4/1$ ppm، به ترتیب مربوط به گروه‌های متیل و متیلن می‌باشند. پروتون‌های آروماتیک به صورت دو قله دوتایی در ناحیه $7/3$ ppm و $7/6$ ppm ظاهر شده است. قله‌های مربوط به گروه‌های N-H در ناحیه $8-9$ ppm مشهود می‌باشند.



شکل ۲-۵۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب ۶۲ در حلال DMSO-d_6 .

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب ۶۲ (شکل ۲-۵۳)، قله‌های مربوط به گروه متیل و متیلن به ترتیب در ناحیه ۱۵ ppm و ۶۰ ppm ظاهر شده است. قله‌های موجود در ناحیه ۸۰-۱۴۰ ppm مربوط به کربن‌های آروماتیک می‌باشند. قله‌های مربوط به گروه‌های کربونیل استر و اوره در ناحیه ۱۶۰-۱۵۵ ppm مشهود می‌باشند.

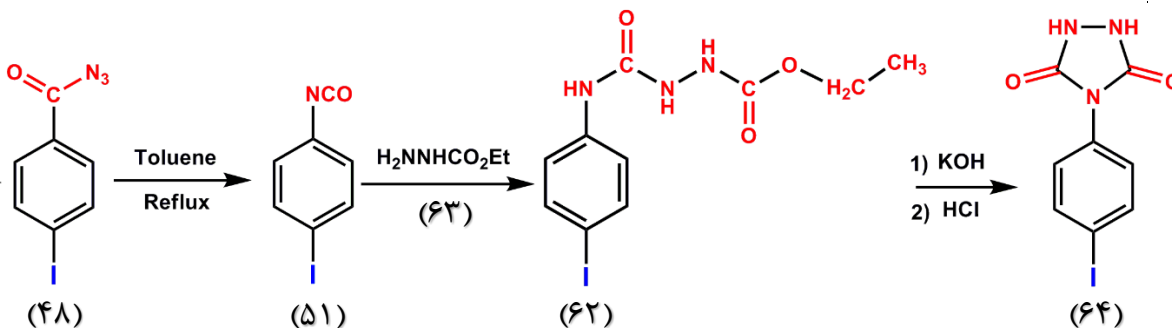


شکل ۲-۵۳ طیف $^{13}\text{C-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب ۶۲ در حلال DMSO-d_6 .

۲-۵-۳ سنتز ۴-(۴-یدوفنیل)-۴-(۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی آن) (۶۴) (IUr)

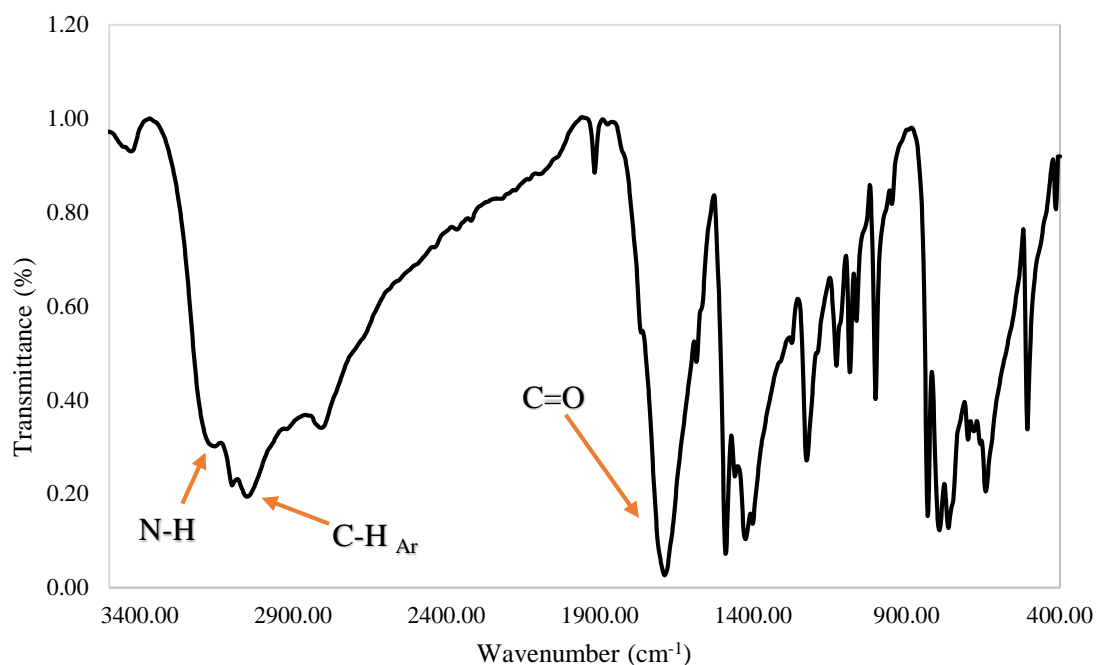
از واکنش ترکیب ۶۲ با محلول پتاسیم هیدروکسید ۴ مولار، ترکیب ۴-(۴-یدوفنیل)-۴-(۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی آن) (۶۴) حاصل می‌گردد.

تری آزولیدین-۵،۳-دی آن به دست آمد (طرح ۲-۹) [۱۷۰].



طرح ۲-۹ مسیر سنتز ترکیب ۴-(۴-یدوفنیل)-۴-(۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی آن) (۶۴).

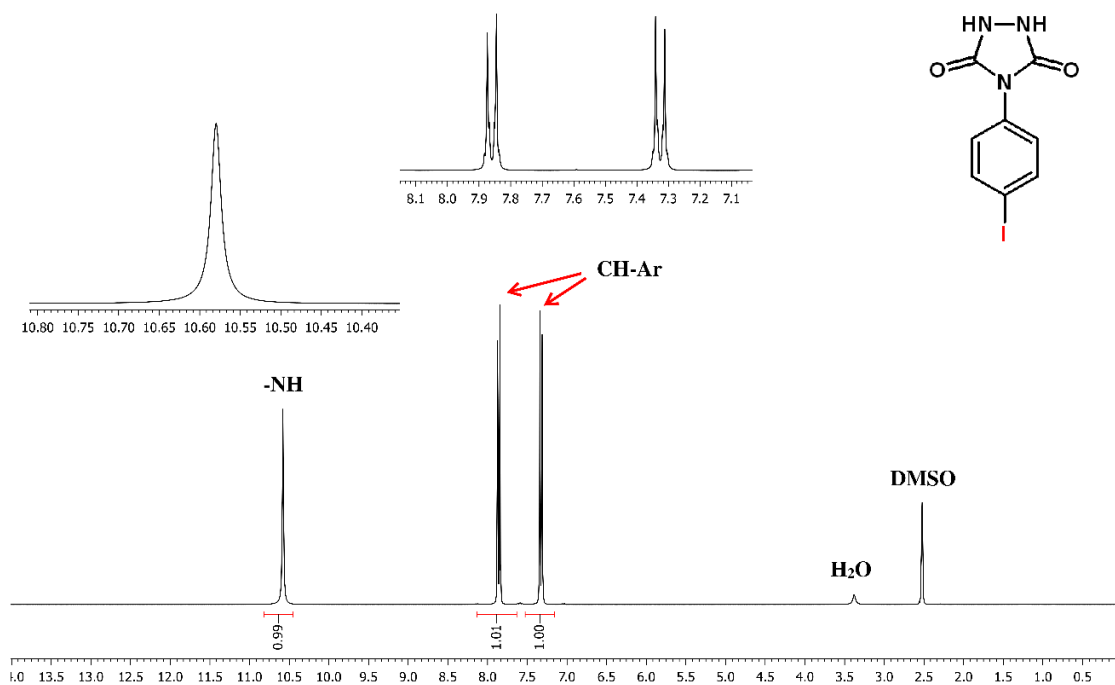
طیف زیرقرمز ترکیب ۶۴ (شکل ۲-۵۴)، ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آروماتیک و N-H را در ناحیه $3300-2400\text{ cm}^{-1}$ به خوبی نشان می‌دهد. پهن شدگی مشاهده شده در ناحیه $3300-2400\text{ cm}^{-1}$ به خصلت اسیدی گروه‌های -NH- یورازول مربوط می‌شود. قله مربوط به گروه کربونیل در ناحیه 1690 cm^{-1} مشاهده می‌شود.



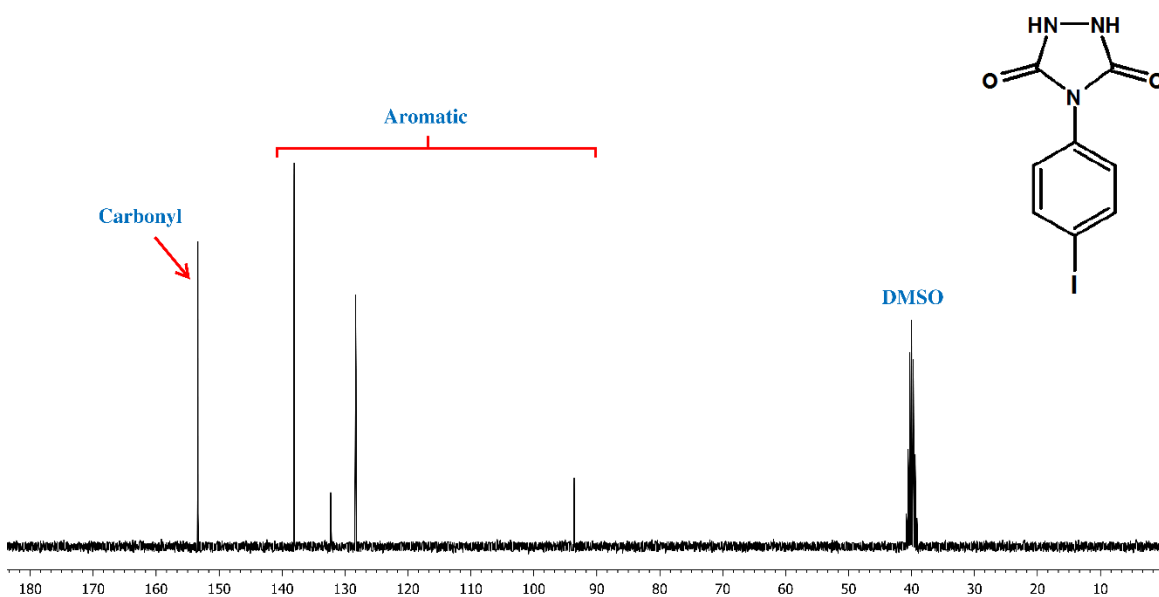
شکل ۲-۵۴ طیف زیرقرمز ترکیب ۶۴.

طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (شکل ۲-۵۵)، پروتون‌های آروماتیک را به صورت دو قله دوتایی در ناحیه ۷-۸ ppm نشان می‌دهد. قله مربوط به گروه -NH- در ناحیه ۱۰/۵ ppm ظاهر شده است.

در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب (شکل ۲-۵۶)، قله‌های مربوط به حلقه آروماتیک در ناحیه ۹۰-۱۴۰ ppm قابل مشاهده هستند. قله گروه کربونیل در ناحیه ۱۵۴ ppm ظاهر شده است.



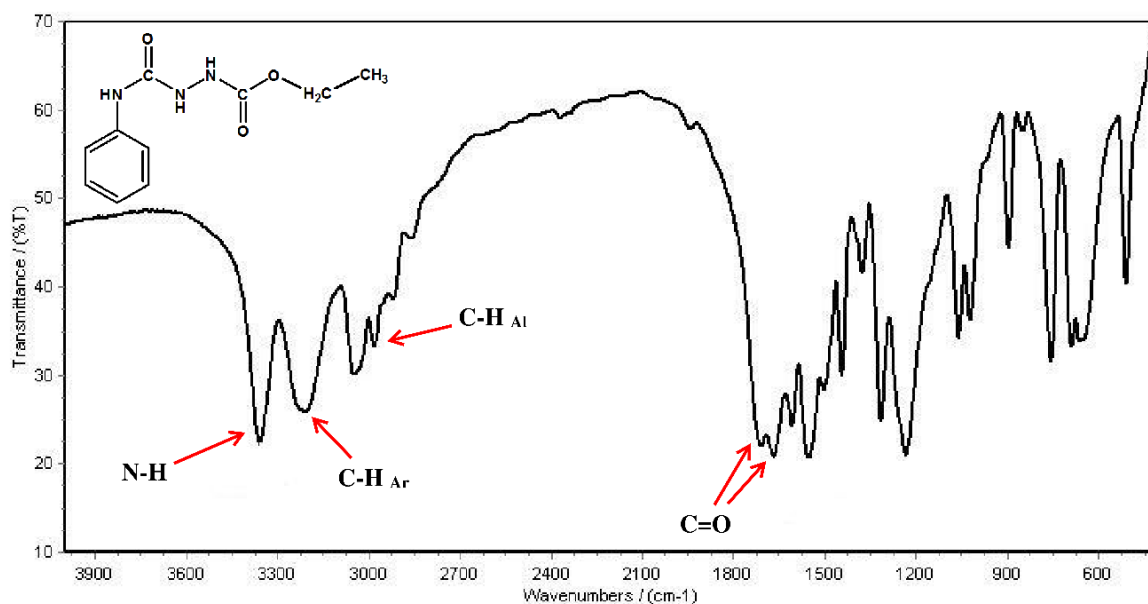
شکل ۵۵-۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب ۶۴ در حلال DMSO-d_6 .



شکل ۵۶-۲ طیف $^{13}\text{C-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب ۶۴ در حلال DMSO-d_6 .

۴-۵-۲ سنتز ۱-اتوکسی کربونیل-۴-فنیل سمی کاربازید (۶۵)

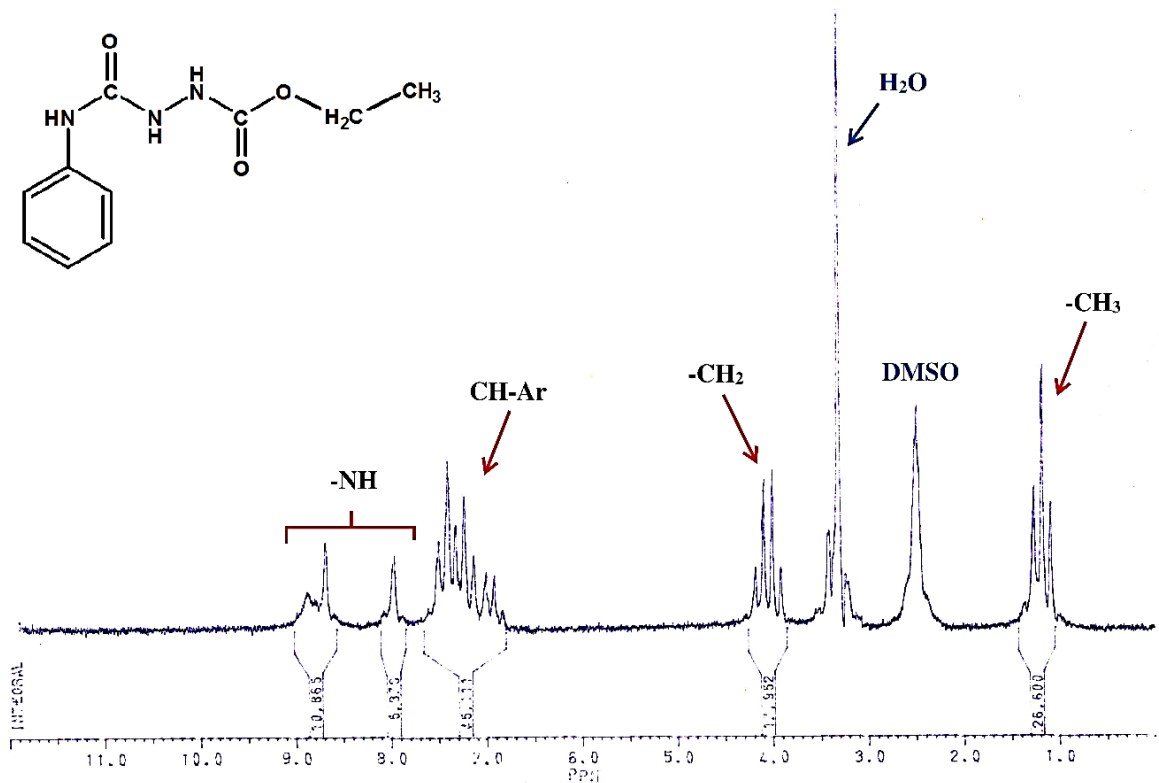
ترکیب ۱-اتوکسی کربونیل-۴-فنیل سمی کاربازید (۶۵) از واکنش فنیل ایزوسیانات با اتیل کربازات (۶۳) به دست آمد [۱۷۱]. طیف زیرقرمز این ترکیب (شکل ۲-۵۷)، ارتعاشات کششی پیوندهای N-H را در ناحیه 3360 cm^{-1} نشان می‌دهد. قله‌های مشاهده شده در ناحیه 2950 cm^{-1} و 3050 cm^{-1} ، به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک و آروماتیک می‌باشند. ارتعاشات کششی گروه کربونیل کربامات در ناحیه 1700 cm^{-1} و کربونیل اوره در ناحیه 1670 cm^{-1} قابل مشاهده هستند. قله‌های موجود در ناحیه 1600 cm^{-1} - 1450 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاشات خمشی N-H و ارتعاشات کششی پیوند C=C آروماتیک می‌باشند.



شکل ۲-۵۷ طیف زیرقرمز ترکیب ۶۵.

طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (شکل ۲-۵۸)، پروتون‌های گروه متیل و متیلن را به ترتیب در ناحیه $1/2\text{ ppm}$ و $4/1\text{ ppm}$ نشان می‌دهد. قله چندتایی موجود در ناحیه $7-7/5\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های

آروماتیک می‌باشد. قله‌های مشاهده شده در ناحیه ppm ۸-۹ به گروه‌های -NH نسبت داده می‌شوند.

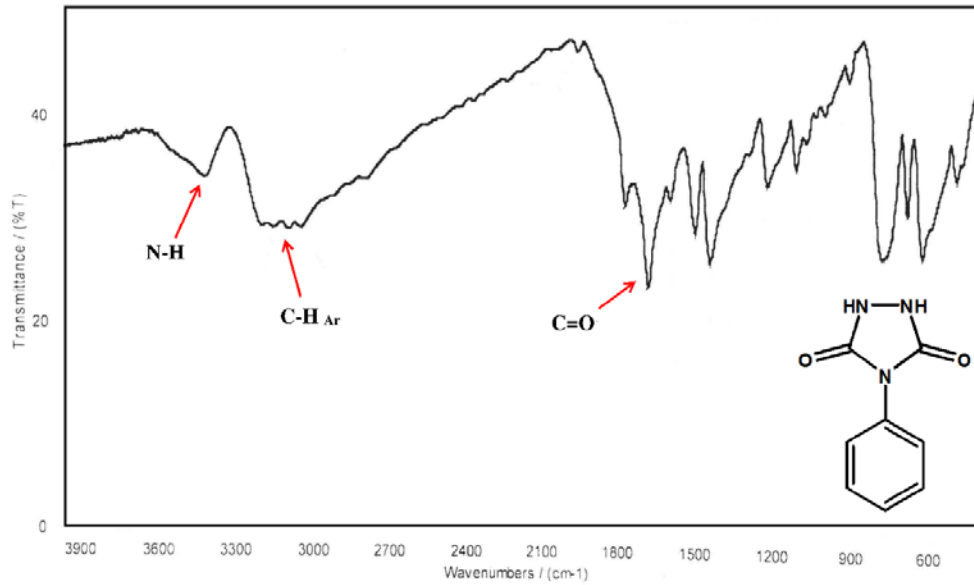


شکل ۲-۵۸ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۸۰ MHz) ترکیب ۶۵ در حلال DMSO-d_6 .

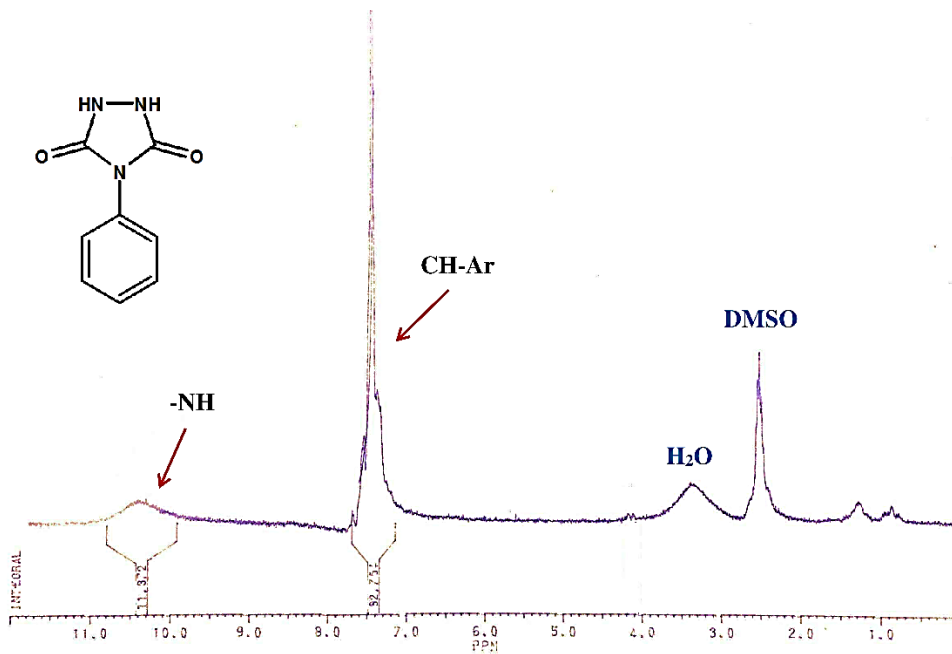
۲-۵-۵ سنتز ۴-فنیل-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌ان (PhUr) (۶۶)

از واکنش ترکیب ۶۵ با محلول پتاسیم هیدروکسید ۴ مولار، ترکیب ۴-فنیل-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌ان به دست آمد [۱۷۱]. طیف زیرقرمز این ترکیب (شکل ۲-۵۹)، ارتعاشات کششی پیوند C-H آروماتیک را در ناحیه 3100 cm^{-1} و پیوند N-H را در ناحیه 3427 cm^{-1} به خوبی نشان می‌دهد. پهن شدگی مشاهده شده در ناحیه 2400 cm^{-1} - 3400 cm^{-1} به علت خصلت اسیدی گروه‌های -NH یورازول می‌باشد. قله مربوط به گروه کربونیل در ناحیه 1680 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (شکل ۲-۶۰)، پروتون‌های آروماتیک در ناحیه ۷-۷/۵ ppm به صورت قله چندتایی ظاهر شده است. قله مربوط به گروه $-\text{NH}$ در ناحیه ۱۰/۴ ppm ظاهر شده است.



شکل ۲-۵۹ طیف زیرقرمز ترکیب ۶۶.

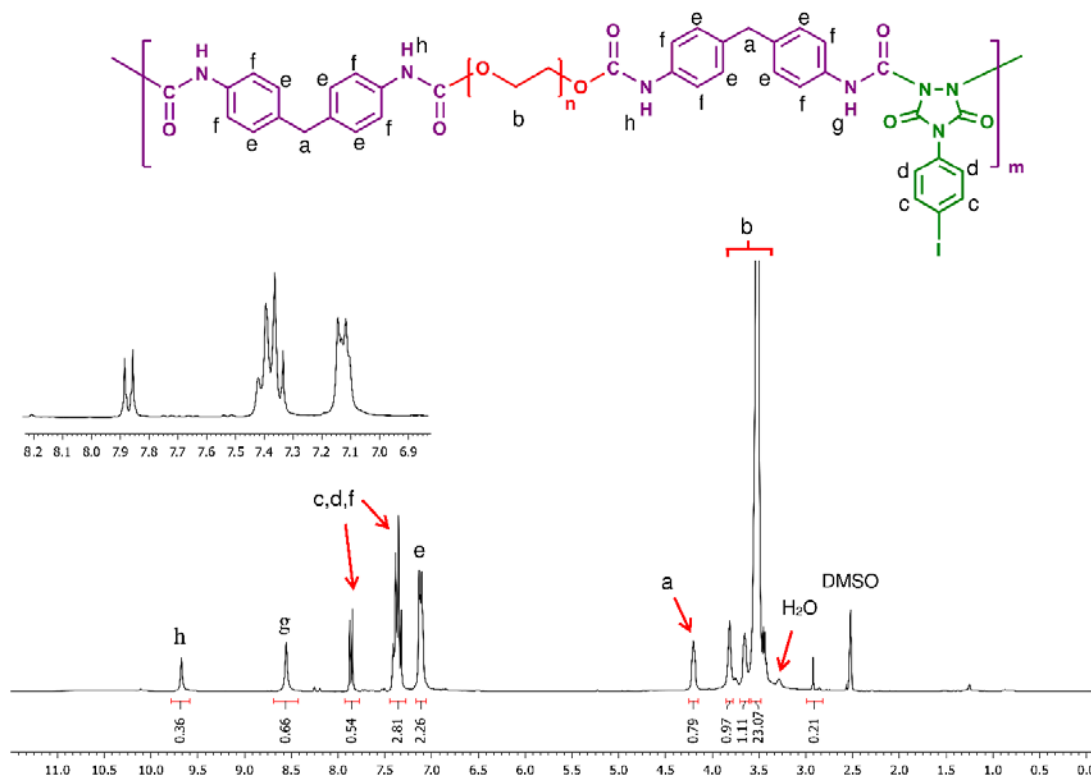


شکل ۲-۶۰ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۸۰ MHz) ترکیب ۶۶ در حلال DMSO-d_6 .

۲-۵-۶ سنتز پلی اورتان-اوره رادیوپاک با استفاده از ۴-(۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-

تری آزولیدین-۳،۵-دی آن (PUU-IUr) (۶۷)

برای سنتز پلی اورتان-اوره رادیوپاک، پیش‌پلیمر تهیه شده با استفاده از پلی(اتیلن گلیکول) و ۴،۴'-دی فنیل متان دی ایزوسیانات (۶۸)، با ترکیب یورازل ۶۴ وارد واکنش شد. طیف $^1\text{H-NMR}$ این پلیمر (شکل ۲-۶۱)، پروتون‌های مربوط به گروه‌های متیلن پلی(اتیلن گلیکول) را در ناحیه ۳/۷-۳/۴ ppm نشان می‌دهد. قله مشاهده شده در ناحیه ۴/۲ ppm به گروه متیلن موجود در ساختار MDI نسبت داده می‌شود. قله‌های مشاهده شده در ناحیه ۷-۸ ppm مربوط به پروتون‌های آروماتیک موجود در ساختار پلیمر می‌باشند. پروتون‌های $-\text{NH}$ در ناحیه ۸/۵ ppm و ۹/۷ ppm ظاهر شده است.

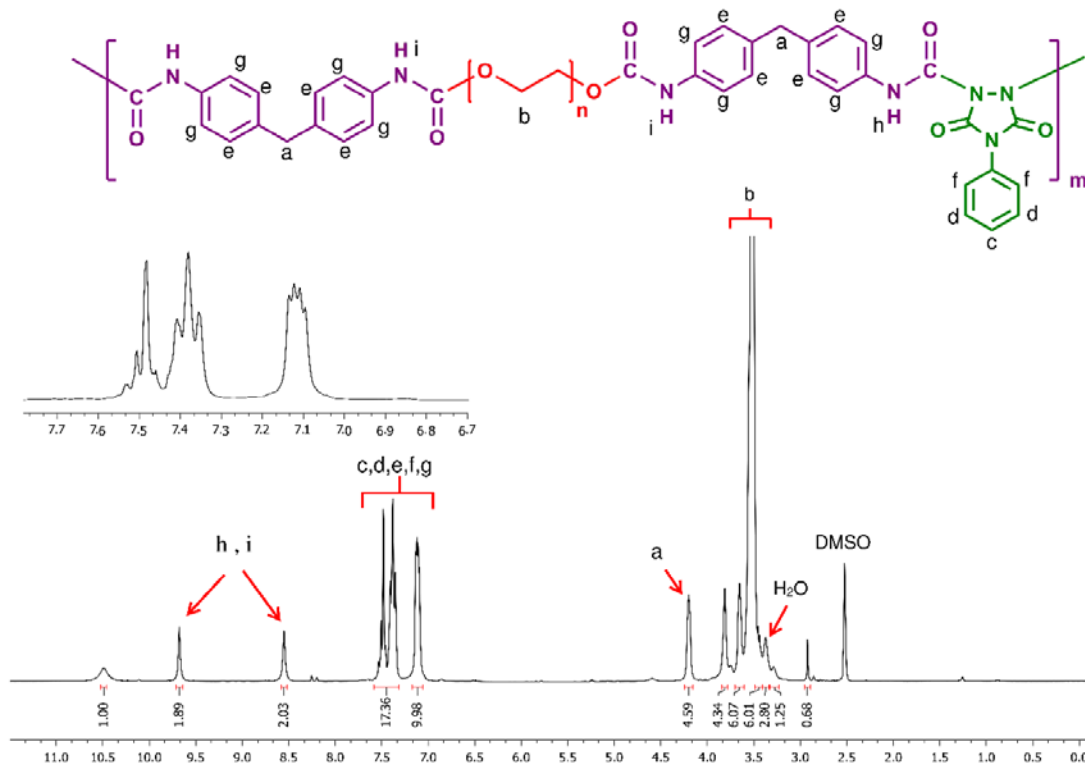


شکل ۲-۶۱ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب ۶۷ در حلال DMSO-d_6 .

۷-۵-۲ سنتز پلی اورتان-اوره با استفاده از ۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-

دی آن (PUU-PhUr) (۶۹)

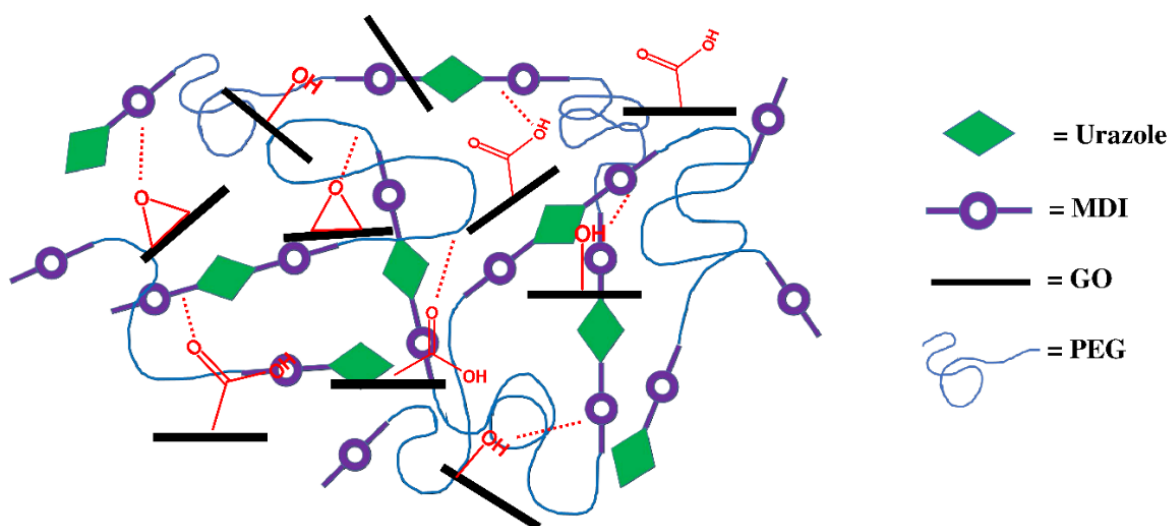
برای مقایسه میزان کدورت و تاثیر اتم ید در ساختار محصول نهایی، پلی اورتان-اوره با استفاده از مشتق ۴-فنیل یورازل سنتز شد. برای این منظور، پیش پلیمر تهیه شده با استفاده از پلی (اتیلن گلیکول) و MDI (۶۸)، با ترکیب یورازل ۶۶ وارد واکنش شد. در طیف $^1\text{H-NMR}$ این پلیمر (شکل ۲-۶۲)، پروتون های گروه های متیلن موجود در ساختار پلی (اتیلن گلیکول) در ناحیه ۳/۴-۳/۷ ppm ظاهر شده است. پروتون های متیلن موجود در ساختار MDI در ناحیه ۴/۲ ppm مشاهده می شوند. پروتون های آروماتیک در ناحیه ۷-۷/۶ ppm و پروتون های -NH در ناحیه ۸/۵ ppm و ۹/۷ ppm مشاهده می شوند.



شکل ۲-۶۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۳۰۰ MHz) ترکیب ۶۹ در حلال DMSO-d₆.

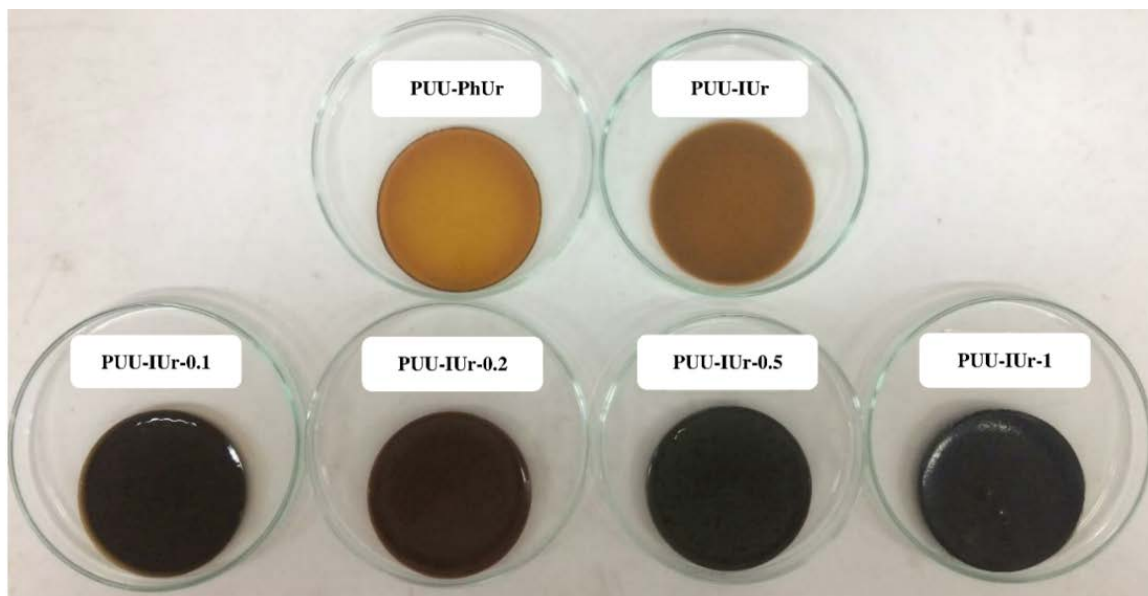
۲-۵-۸ نانوکامپوزیت‌های پلی‌اورتان-اوره یددار/گرافن اکسید (PUU-IUr/GO)

نانوکامپوزیت‌های رادیوپاک با استفاده از پلی‌اورتان-اوره یددار (۶۷) تهیه شدند. به منظور بهبود خواص مکانیکی و حرارتی این پلیمر از گرافن اکسید به عنوان ماده پرکننده استفاده شد. برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها از روش محلول استفاده شد. مقادیر مورد نظر از ماده پرکننده به وسیله حمام فراصوت در حلال DMF پراکنده و به محلول پلیمر اضافه شد. برای بررسی تاثیر میزان نانوذره بر خواص مکانیکی و حرارتی پلیمر، مقادیر ۰/۱٪، ۰/۲٪، ۰/۵٪ و ۱٪ وزنی از گرافن اکسید انتخاب شد. طرح ساختار کلی نانوکامپوزیت‌ها در شکل ۲-۶۳ نشان داده شده است.



شکل ۲-۶۳ ساختار کلی نانوکامپوزیت‌های PUU-IUr/GO.

به منظور بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها و پلیمر خالص، فیلم‌های نازک نمونه‌ها به ضخامت ۱ mm با استفاده از قالب‌های سیلیکونی به قطر ۶ cm تهیه شد (شکل ۲-۶۴). نام اختصاری نانوکامپوزیت‌ها با توجه به نوع پلیمر و مقادیر گرافن اکسید استفاده شده برای سنتز هر نمونه، در جدول ۲-۸ آمده است.



شکل ۲-۶۴ فیلم‌های تهیه شده از پلیمرهای خالص و نانوکامپوزیت‌های سنتز شده با استفاده از پلیمر ۶۷.

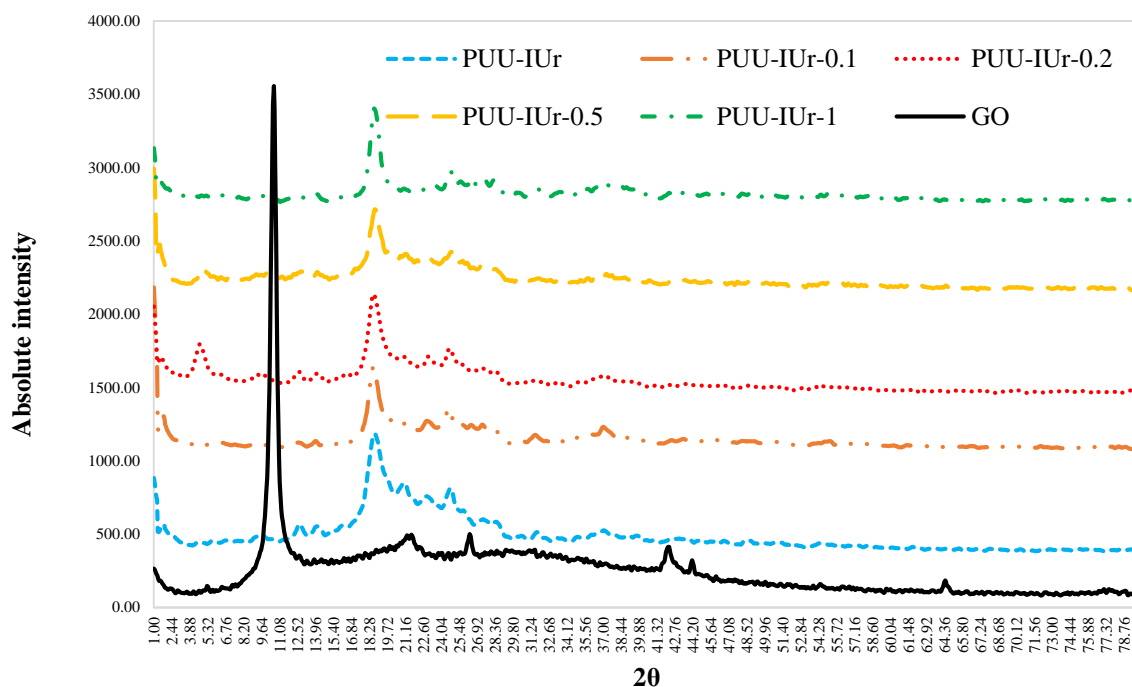
جدول ۲-۸ نام اختصاری نمونه‌های نانوکامپوزیت PUU-IUr/GO.

شماره	کد نمونه	یورازل	گرافن اکسید (درصد)
۱	PUU-IUr-0.1	IUr	۰/۱
۲	PUU-IUr-0.2	IUr	۰/۲
۳	PUU-IUr-0.5	IUr	۰/۵
۴	PUU-IUr-1	IUr	۱

۲-۵-۹ آنالیز XRD نانوکامپوزیت‌های PUU-IUr/GO

الگوهای پراش پرتو ایکس پلیمر خالص ۶۷، گرافن اکسید و نانوکامپوزیت‌های مربوطه در شکل ۲-۶۵ نشان داده شده است. مقایسه نمودارهای XRD کامپوزیت‌ها و پلیمر خالص نشان می‌دهد که حضور لایه‌های گرافن اکسید تغییری در آرایش زنجیرهای پلیمر ایجاد نکرده است. قله شاخص گرافن اکسید در

زاویه $2\theta = 10/60$ ، نشان دهنده فاصله بین صفحات (d) $8/37$ nm می‌باشد. این قله در نمودار XRD نمونه‌های حاوی ۰/۱، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی از ماده پرکننده به طور کامل از بین رفته است که نشان دهنده توزیع مناسب لایه‌های گرافن اکسید در ماتریس پلیمر می‌باشد. الگوی پراش نمونه PUU-IUr-0.2، قله‌ای با شدت کم در زاویه $2\theta = 4/7$ نشان می‌دهد؛ این مسئله ایجاد مورفولوژی بین لایه‌ای را برای این نمونه اثبات می‌کند. نتایج نشان می‌دهند که پلیمر ۶۷ از نظر ساختاری با گرافن اکسید سازگاری مناسبی دارد. حضور اتم‌های حجیم ید بر روی ساختار پلیمر نقش بسیار مهمی در نفوذ زنجیرهای پلیمر به فضای بین لایه‌ها دارد. در واقع اندازه بزرگ گروه‌های آویزان بر روی ساختار اصلی پلیمر، باعث انبساط و جدا شدن لایه‌های گرافن اکسید از یکدیگر و در نهایت توزیع یکنواخت در ماتریس پلیمر می‌شود.

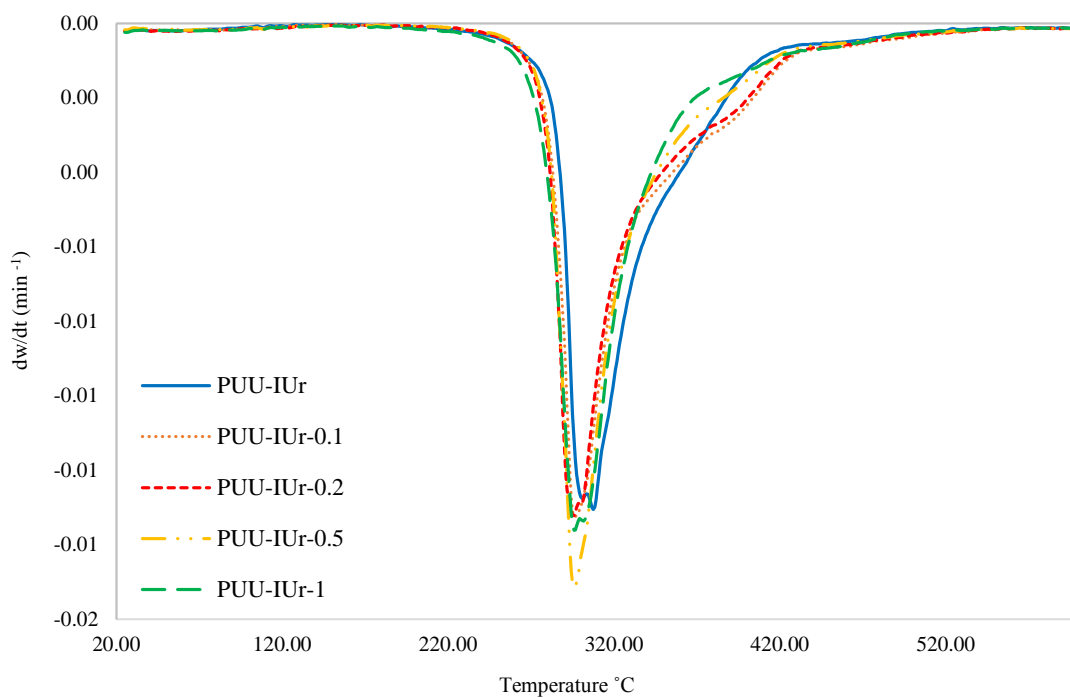
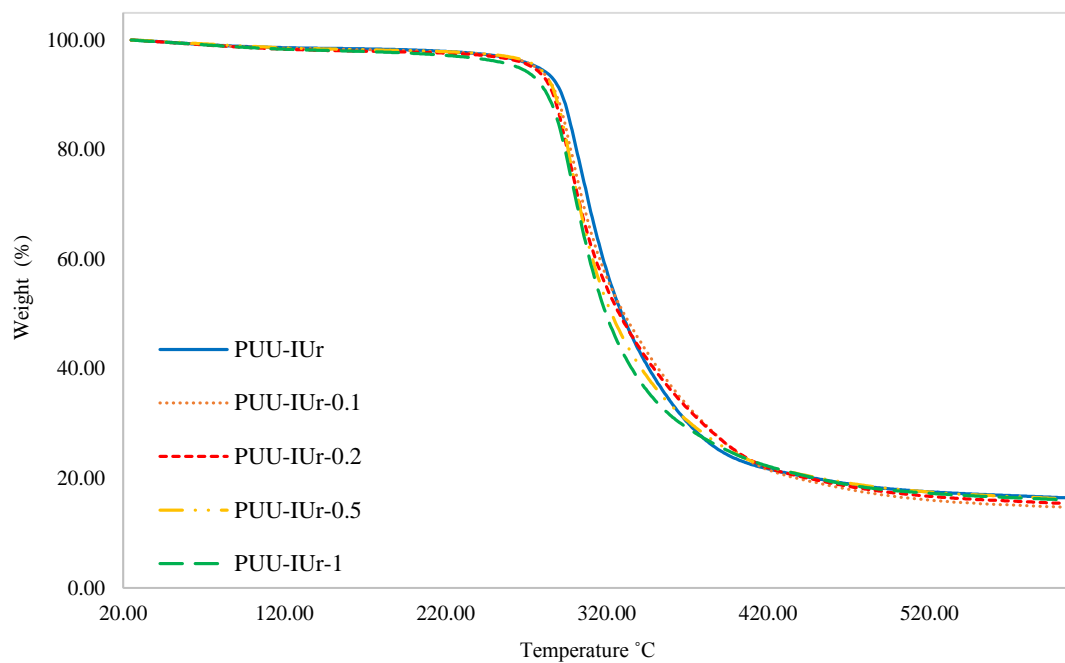


شکل ۲-۶۵ نمودار XRD پلی‌اورتان-اوره ۶۷ و نانوکامپوزیت‌های PUU-IUr/GO.

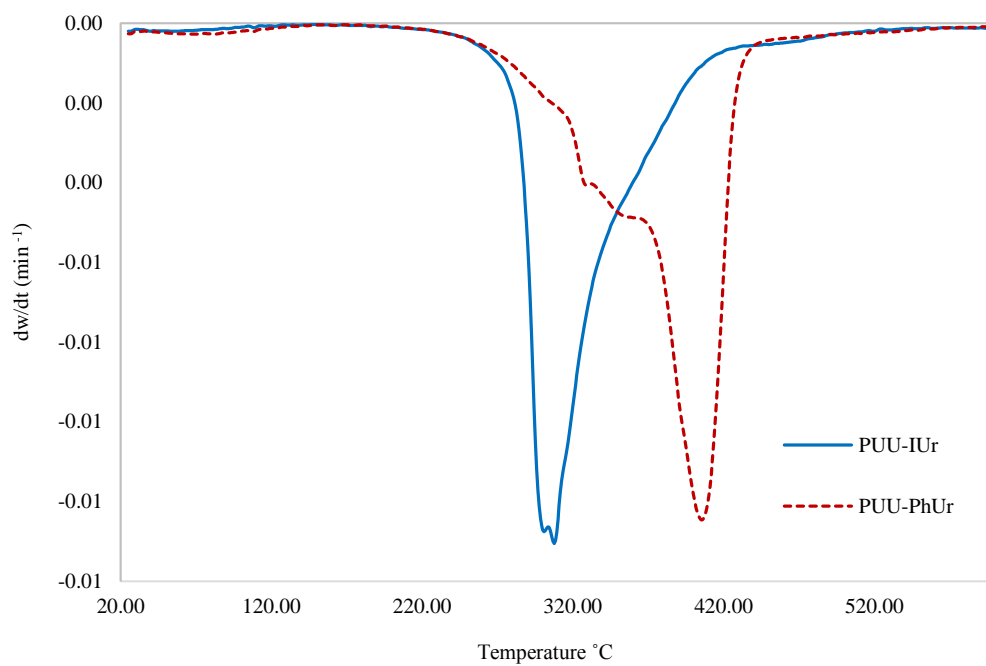
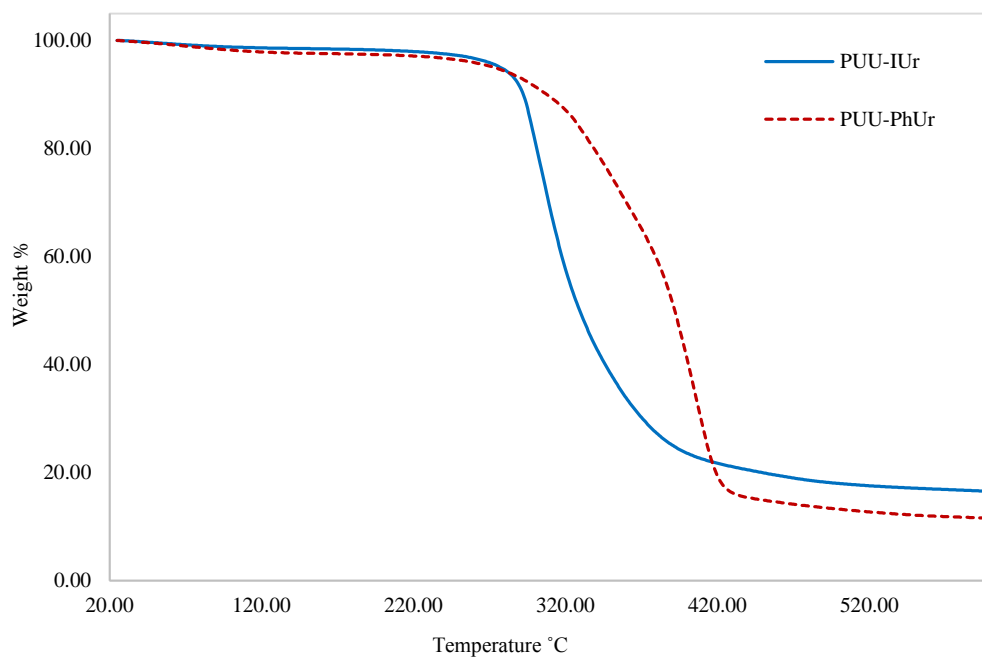
۲-۵-۱۰ آنالیز حرارتی پلیمر ۶۷، ۶۹ و نانوکامپوزیت‌های PUU-IUr/GO

خواص حرارتی پلی‌اورتان-اوره ۶۷ خالص و نانوکامپوزیت‌های مربوطه با استفاده از آنالیز وزن‌سنجی گرمایی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲-۶۶). بررسی نمودارهای DTG، تخریب دو مرحله‌ای را برای همه نمونه‌ها در گستره دمایی 520°C - 270°C نشان می‌دهد. الگوی تخریب دو مرحله‌ای از مشخصات پلی‌اورتان-اوره‌ها می‌باشد. در مرحله اول گروه‌های عاملی اورتان و اوره تخریب می‌شوند و در مرحله دوم که به صورت یک شانه در نمودارهای DTG قابل مشاهده است، پلی‌اتر (بخش نرم پلیمر) تخریب می‌گردد. نمودار DTG بیشترین سرعت مرحله اول تخریب (T_{d1}) پلیمر خالص را در دمای 300°C و بیشترین سرعت دومین مرحله تخریب (T_{d2}) را در دمای 367°C نشان می‌دهد. کاهش وزن ۱۰٪ (T_{10}) و ۵۰٪ (T_{50}) پلیمر خالص به ترتیب در دمای 292°C و 329°C رخ داده است. مقادیر T_{10} برای نمونه‌های PUU-IUr-0.1، PUU-IUr-0.2، PUU-IUr-0.5 و PUU-IUr-1 به ترتیب برابر با 289°C ، 287°C ، 287°C و 283°C می‌باشد که در مقایسه با پلیمر خالص اختلاف چندانی ندارد. با توجه به اینکه بیشترین مقدار نانوذره مورد استفاده برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها، ۱٪ وزنی می‌باشد، تغییرات چشمگیری در پایداری حرارتی قابل انتظار نمی‌باشد. مقادیر T_{d2} مشاهده شده برای نمونه‌های PUU-IUr-0.1، PUU-IUr-0.2 و PUU-IUr-0.5 به ترتیب 390°C ، 393°C و 388°C می‌باشد که نسبت به پلیمر خالص افزایش قابل توجهی داشته است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که لایه‌های گرافن اکسید با بخش نرم پلیمر سازگاری بیشتر دارند.

مقایسه پایداری حرارتی PUU-IUr و PUU-PhUr، تفاوت مقاومت حرارتی پلیمر یددار و بدون ید را نشان می‌دهد (شکل ۲-۶۷). نمودار TGA نمونه PUU-PhUr، کاهش ۵۰٪ وزن این پلیمر را در دمای 391°C نشان می‌دهد که نسبت به نمونه PUU-IUr در حدود ۶۲ درجه سانتیگراد بیشتر است. علت این مسئله را می‌توان به اندازه حجیم ید نسبت داد. در واقع اتم ید باعث افزایش فاصله بین زنجیرهای پلیمر و کاهش نیروهای واندروالسی و در نتیجه کاهش پایداری حرارتی پلیمر یددار می‌شود.



شکل ۶۶-۲ نمودارهای TGA و DTG پلیمر ۶۷ و نانوکامپوزیت‌های PUU-IUr/GO.



شکل ۶۷-۲ مقایسه پایداری حرارتی پلیمرهای PUU-IUr (۶۷) و PUU-PhUr (۶۹).

مشخصات حرارتی پلیمرهای ۶۷، ۶۹ و نانوکامپوزیت‌ها در جدول ۲-۹ آورده شده است.

جدول ۲-۹ مشخصات حرارتی پلیمرهای ۶۷، ۶۹ و نانوکامپوزیت‌ها.

بازده خاکستر	T _{d2} (°C)	T _{d1} (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₁₀ (°C)	نمونه
۱۶/۵٪	۳۶۷	۳۰۰	۳۲۹	۲۹۲	PUU-IUr
۱۴/۷۳٪	۳۹۰	۲۹۶	۳۳۱	۲۸۹	PUU-IUr-0.1
۱۵/۴۳٪	۳۹۳	۲۹۵	۳۲۷	۲۸۷	PUU-IUr-0.2
۱۶/۲۶٪	۳۸۸	۲۹۷	۳۲۳	۲۸۷	PUU-IUr-0.5
۱۶/۱٪	-	۲۹۷	۳۱۹	۲۸۳	PUU-IUr-1
۱۱/۵۵٪	۴۰۵	۳۳۰	۳۹۱	۳۰۷	PUU-PhUr

۲-۵-۱۱ آنالیز دینامیکی-مکانیکی-حرارتی نانوکامپوزیت‌های PUU-IUr/GO

رفتار ویسکوالاستیک مواد را می‌توان از طریق اعمال نیروی سینوسی و بررسی پاسخ ماده به این نیرو، با استفاده از آنالیز دینامیکی-مکانیکی-حرارتی (DMTA)^۱ بررسی نمود. نتایج حاصل از این آنالیز شامل مدول ذخیره (E') و مدول از دست رفته (E'') می‌باشد که به ترتیب مربوط به خواص الاستیک و ویسکوزیته پلیمر هستند. مدول ذخیره نشان دهنده پتانسیل یک پلیمر برای حفظ انرژی مکانیکی می‌باشد؛ در حالی که مدول از دست رفته بیانگر میزان انرژی هدر رفته به صورت حرارت، به واسطه تغییر شکل پلیمر بر اثر اعمال نیروی سینوسی است. نسبت E' به E'' (که با $\tan \delta$ نشان داده می‌شود)، افت انرژی^۲ نامیده می‌شود و به عنوان معیاری برای سنجش خواص ویسکوالاستیک و مطالعه دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر به کار می‌رود [۱۷۲].

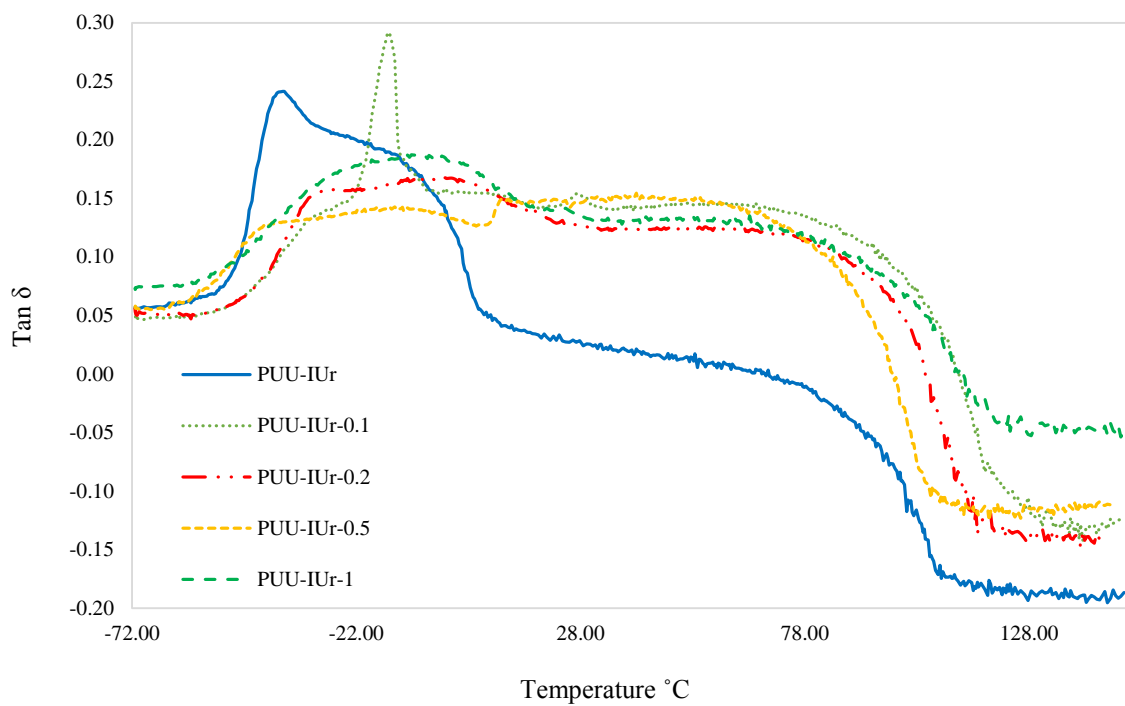
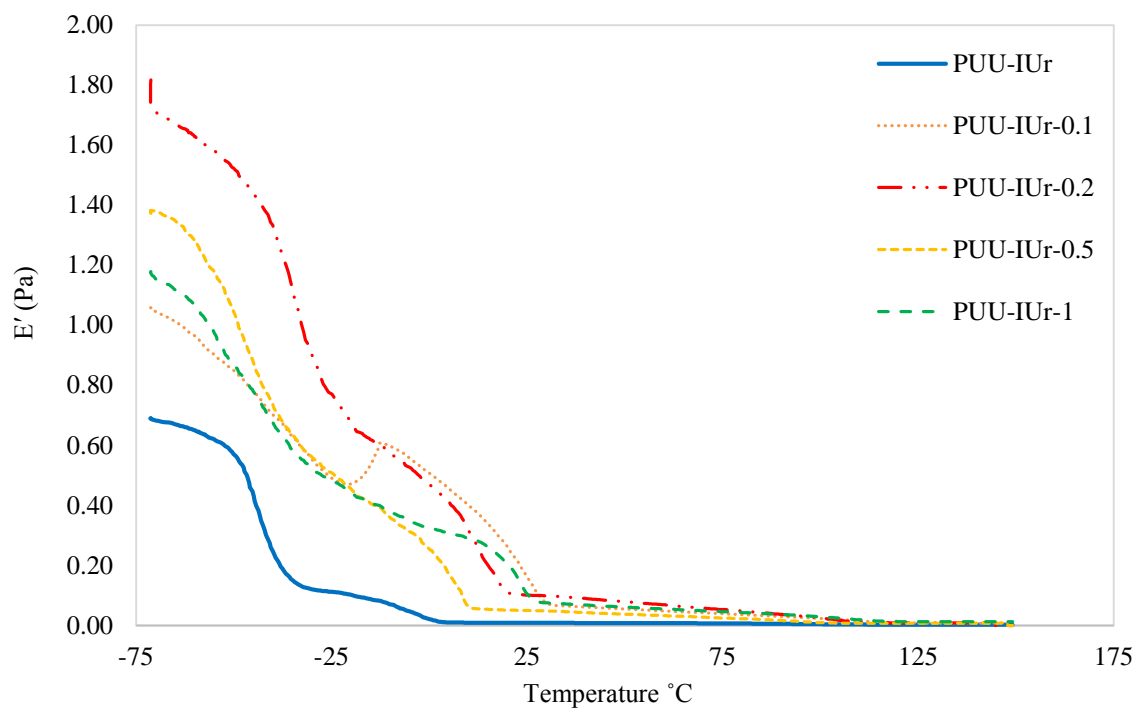
۱- Dynamic mechanical thermal analysis

۲- Damping

مدول ذخیره و $\tan \delta$ پلیمر ۶۷ و نانوکامپوزیت‌ها به صورت تابعی از دما در شکل ۲-۶۸ نشان داده شده است. افزایش محسوس مدول ذخیره در دماهای پایین‌تر از T_g قابل مشاهده است. حضور صفحات گرافن اکسید حتی در مقادیر بسیار کم، باعث افزایش چشمگیر مدول ذخیره PUU-IUr شده است. این مشاهدات نشان از سازگاری بالا و برهم‌کنش‌های قوی مانند پیوند هیدروژنی بین زنجیرهای پلیمر و لایه‌های گرافن اکسید دارد.

مقادیر مدول ذخیره به دست آمده در دمای -75°C برای نمونه‌های PUU-IUr، PUU-IUr-0.1، PUU-IUr-0.2، PUU-IUr-0.5، PUU-IUr-1 و PUU-IUr-1 به ترتیب برابر با ۰/۶۸ GPa، ۱/۰۶ GPa، ۱/۸۲ GPa و ۱/۳۷ GPa و ۱/۱۸ GPa می‌باشند.

مقادیر مربوط به دماهای انتقال شیشه‌ای پلیمر ۶۷ و نانوکامپوزیت‌ها از نمودارهای $\tan \delta$ قابل استخراج می‌باشند. چندگانگی مشاهده شده در این نمودارها را می‌توان به تفاوت دماهای انتقال بخش‌های آمورف و بلوری پلیمر نسبت داد. به طور کلی حضور لایه‌های گرافن اکسید در ماتریس پلیمر، موجب افزایش T_g نانوکامپوزیت‌ها نسبت به پلیمر خالص شده است. این مسئله نشان می‌دهد که حرکات آزاد زنجیرهای پلیمر به واسطه حضور نانوذرات محدود شده است که مؤید توزیع مناسب لایه‌های گرافن اکسید در ماتریس پلیمر است. تجمع نانوذرات و کلوخه‌ای شدن موجب کاهش برهم‌کنش‌های بین مولکولی، افزایش حجم آزاد و در نتیجه کاهش مقدار T_g می‌شود. این پدیده را می‌توان در مورد نمونه PUU-IUr-1 به خوبی مشاهده نمود؛ انباشتگی نانوذرات باعث کاهش مقادیر مدول ذخیره و T_g شده است. مقادیر E' و T_g نمونه‌ها در جدول ۲-۱۰ گزارش شده است.



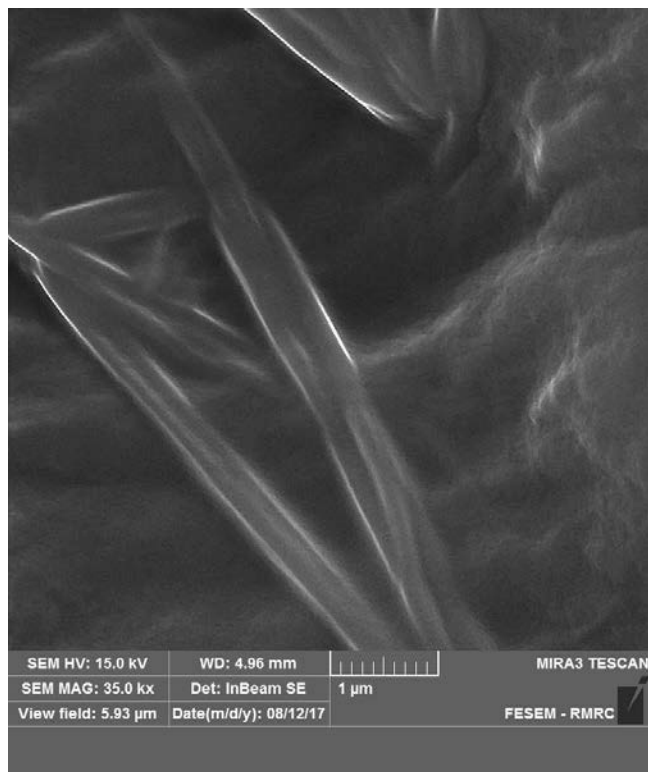
شکل ۲-۶۸ نمودارهای E' و $\tan \delta$ پلیمر ۶۷ و نانوکامپوزیت‌های PUU-IUr/GO.

جدول ۱۰-۲ مقادیر E' و T_g پلیمر ۶۷ و نانوکامپوزیت‌های PUU-IUr/GO در دماهای مختلف.

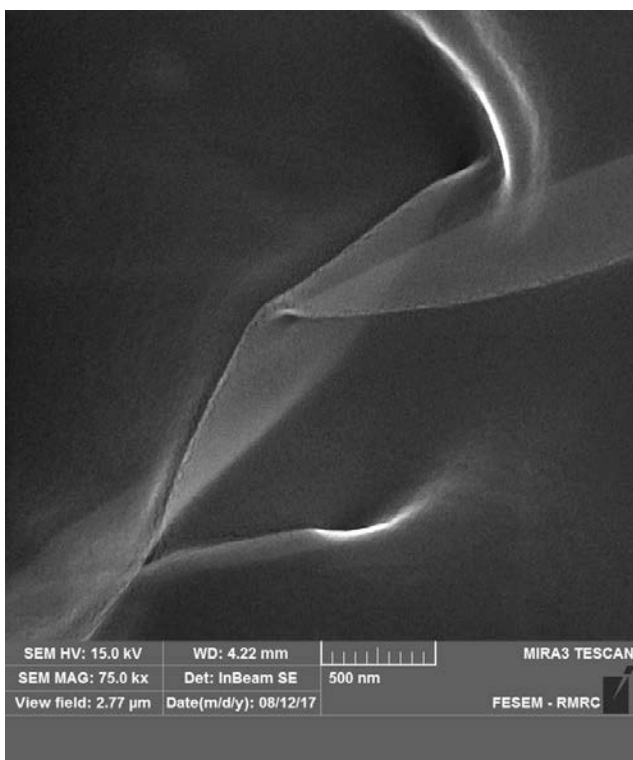
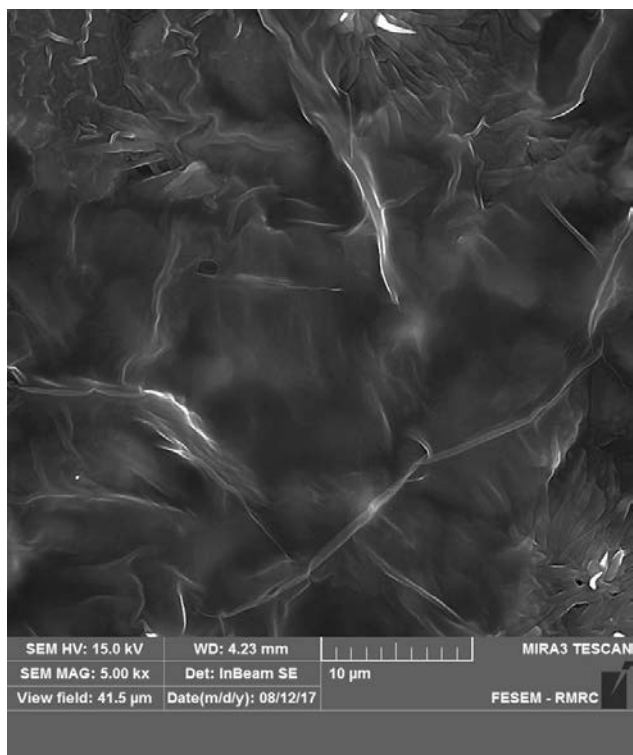
مدول ذخیره (GPa)					T_g (°C)	
E' (25 °C)	E' (-25 °C)	E' (-50 °C)	E' (-75 °C)			
۰/۰۱۲	۰/۱۱	۰/۵۶	۰/۶۸	-۳۶/۷	PUU-IUr	
۰/۱۶	۰/۴۸	۰/۸۴	۱/۰۶	-۱۵/۴	PUU-IUr-0.1	
۰/۱۴	۰/۸۲	۱/۵۲	۱/۸۲	-۱/۳	PUU-IUr-0.2	
۰/۱۲	۰/۶۶	۱/۲۲	۱/۳۷	-۱/۲	PUU-IUr-0.5	
۰/۱۷	۰/۵۲	۰/۹	۱/۱۸	-۶/۴	PUU-IUr-1	

۲-۵-۱۲ آنالیز FE-SEM نانوکامپوزیت‌های PUU-IUr/GO

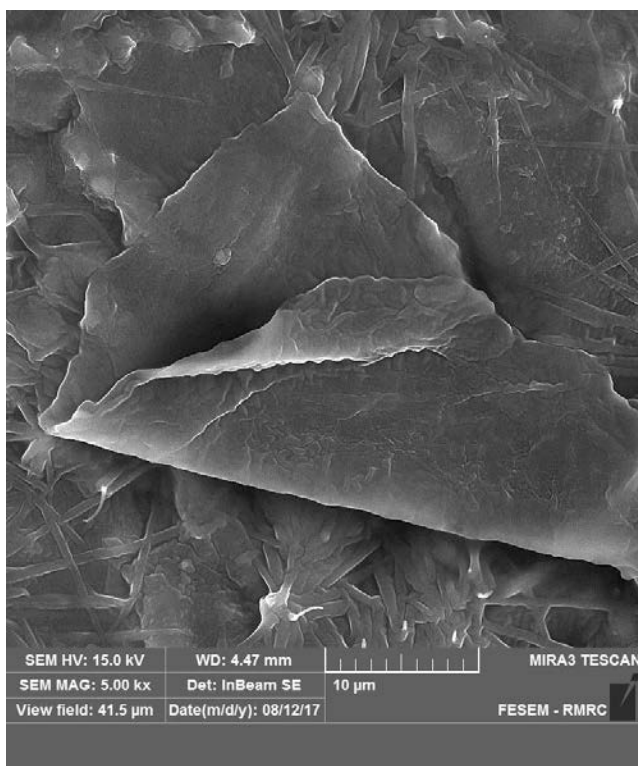
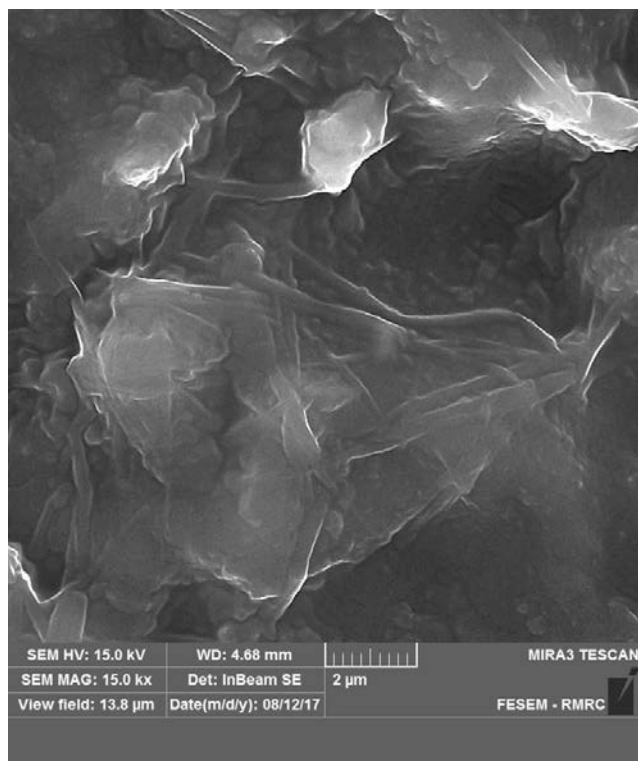
تغییرات سطحی و توزیع لایه‌های گرافن اکسید در ماتریس پلیمر ۶۷ به وسیله آنالیز FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی، تغییرات سطحی ناشی از حضور صفحات گرافن اکسید را نشان می‌دهند. توزیع مناسب صفحات در بین زنجیرهای پلیمر، نشان از سازگاری پلیمر با ساختار گرافن اکسید دارد. نتایج حاصل از آنالیز FE-SEM با داده‌های به دست آمده از الگوهای پراش پرتو ایکس کاملاً مطابقت دارند. جدا شدن لایه‌های گرافن از یکدیگر و توزیع یکنواخت آنها به وسیله آنالیز XRD و تصاویر میکروسکوپ الکترونی اثبات می‌شود. تصاویر FE-SEM مربوط به کوپلیمر خالص و نانوکامپوزیت‌های PUU-IUr/GO در شکل‌های ۲-۶۹ تا ۲-۷۳ نشان داده شده است.



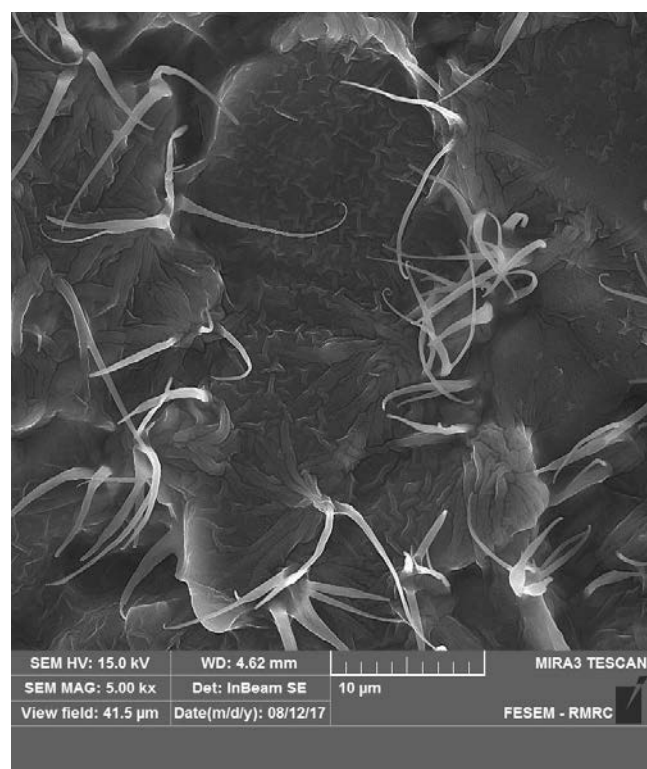
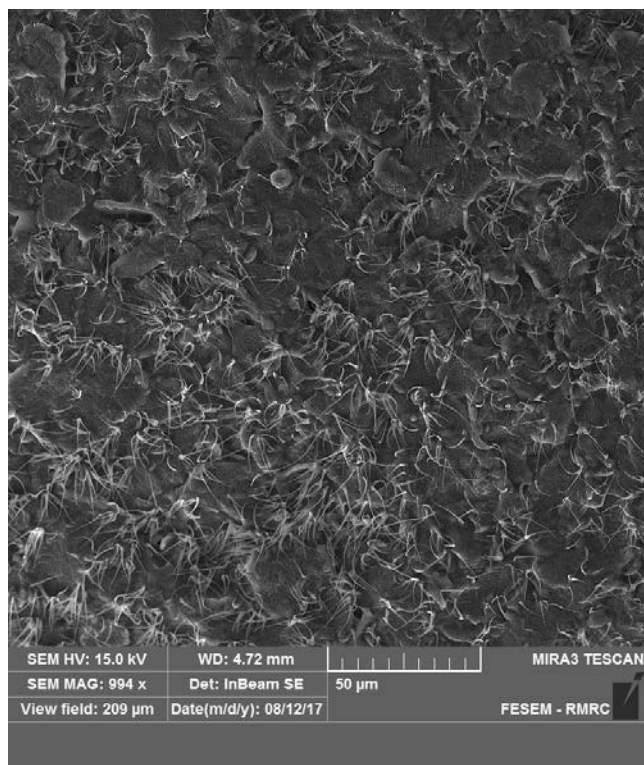
شکل ۶۹-۲ تصاویر FE-SEM نمونه PUU-IUr.



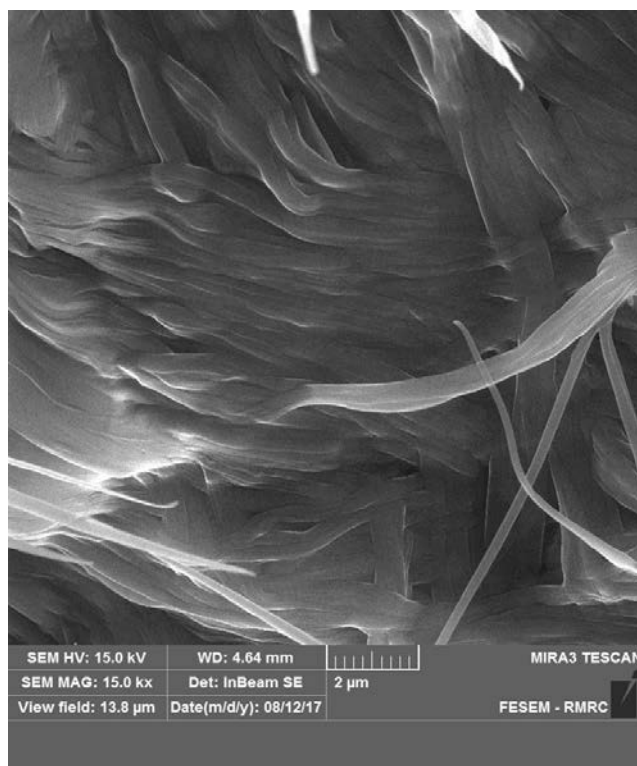
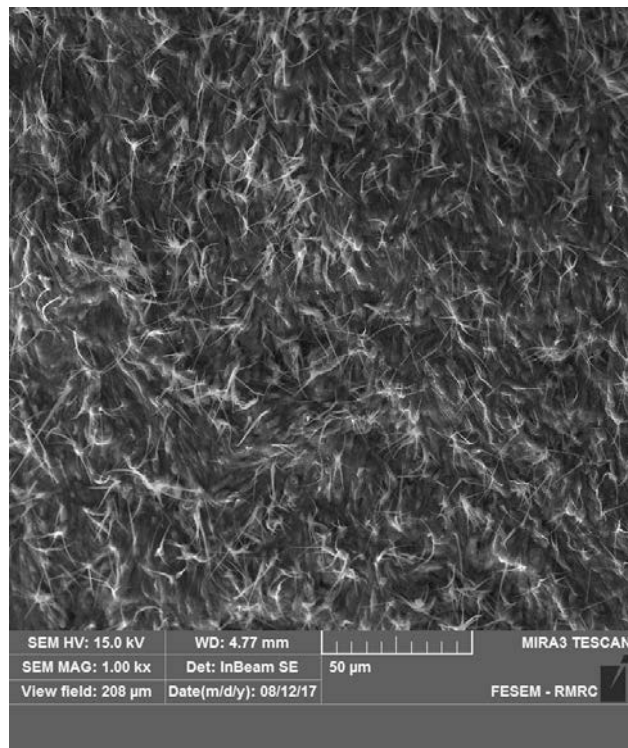
شکل ۲-۷۰ تصاویر FE-SEM نمونه PUU-IUR-0.1.



شکل ۲-۷۱ تصاویر FE-SEM نمونه PUU-IUR-0.2.



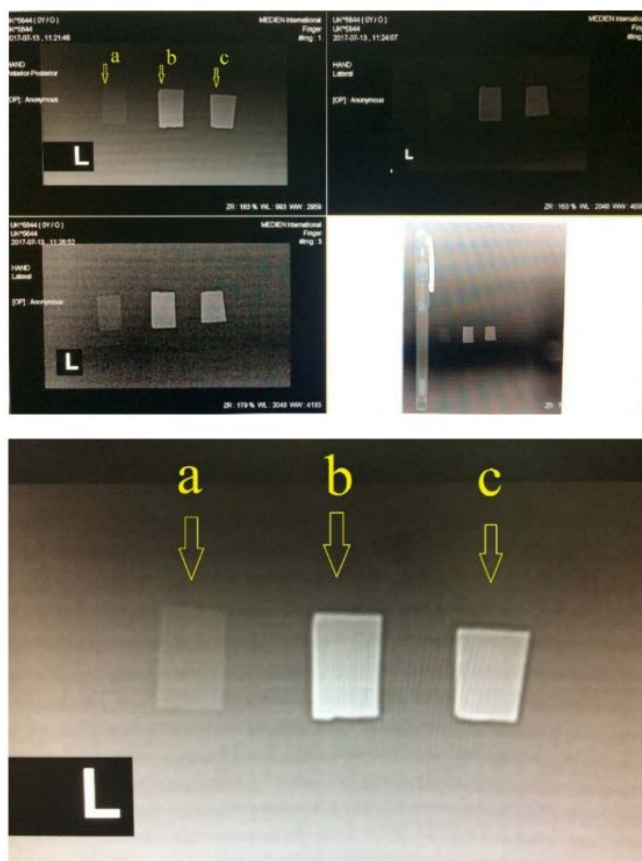
شکل ۲-۷۲ تصاویر FE-SEM نمونه PUU-IUR-0.5



شکل ۲-۷۳ تصاویر FE-SEM نمونه PUU-IUR-1.

۲-۵-۱۳ رادیوگرافی پلی اورتان-اوره های ۶۷، ۶۹ و نمونه PUU-IUr-0.1

میزان کدورت فیلم های پلی اورتان-اوره خالص ۶۷، ۶۹ و نمونه PUU-IUr-0.1 به وسیله دستگاه های رادیوگرافی کلینیکی مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۲-۷۶ دیده می شود، پلیمر ۶۹ در مقابل پرتو ایکس وضوح مناسبی ندارد؛ در حالی که پلیمر یددار (۶۷) و نمونه PUU-IUr-0.1 در مقابل پرتو ایکس از کدورت مناسبی برخوردار هستند. تصاویر رادیوگرافی نقش بسیار مهم عنصر ید را در ایجاد کدورت نشان می دهند. مقایسه ی تصاویر پلیمر ۶۷ و نمونه کامپوزیت نشان می دهد که ساختار گرافن تاثیری بر میزان کدورت نداشته و وضوح نمونه کامپوزیت به حضور اتم ید در ساختار پلیمر بستگی دارد.



شکل ۲-۷۴ تصاویر رادیوگرافی نمونه های (a) PUU-PhUr، (b) PUU-IUr و (c) PUU-IUr-0.1.

۲-۵-۱۴ بررسی سمیت سلولی و زیست‌سازگاری نمونه PUU-IUr و PUU-IUr-0.1

آزمایش MTT بر اساس استاندارد ISO 10993-12 بر روی پلیمر ۶۷ و نمونه PUU-IUr-0.1 انجام شد. با توجه به اینکه نمونه‌ها به صورت فیلم تهیه شده بودند، از روش غیر مستقیم برای انجام آزمایش استفاده شد. نمونه‌ها بر اساس ضخامت، در ۲ mL از محیط کشت DMEM^۱ (شامل ۱۰٪ سرم جنین گاوی^۲ و ۱٪ استرپتومایسین-پنی‌سیلین) در دمای ۳۷ °C به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌ور شدند. آزمایش بر روی سلول‌های غیرسرطانی فیبروبلاست موش، رده سلولی NIH-3T3 D4، انجام شد. برای این منظور از مایکرو پلیت دارای ۹۶ چاهک که هر چاهک شامل ۲۰۰ μL از محیط کشت بود، استفاده شد. سلول‌ها در محفظه رشد شامل ۵٪ کربن دی‌اکسید در دمای ۳۷ °C به مدت ۲۴ ساعت کشت داده شدند. سپس محیط کشت از روی سلول‌ها خارج و سطح سلول‌ها به وسیله PBS شسته شد. درون چاهک‌ها غلظت‌های مختلفی از عصاره به دست آمده از پلیمر ۶۷ و نانوکامپوزیت اضافه شده و مجدداً پلیت در داخل محفظه رشد قرار گرفت. پس از آن محیط کشت خارج شد و سلول‌ها به وسیله میکروسکوپ «فاز کنتراست»^۳ بررسی شدند. ۱۰ μL از محلول رنگدانه MTT در PBS (۵ mg/mL) به همه چاهک‌ها اضافه شد. مجدداً پلیت به مدت ۲ ساعت در داخل محفظه رشد تکانه^۴ قرار گرفت. رنگدانه با استفاده از DMSO خارج و جذب آن در طول موج ۵۷۰ nm به وسیله دستگاه جذب الیزا اندازه‌گیری شد. در نهایت پارامتر IC₅₀ برای هر نمونه تخمین زده شد.

بررسی نتایج نشان می‌دهند که برای دستیابی به مقدار مجاز و غیرسمی از هر نمونه، عصاره‌های به دست آمده از پلیمر ۶۷ و نمونه PUU-IUr-0.1، باید به ترتیب با نسبت‌های ۸:۱ و ۲:۱ رقیق شوند. شکل

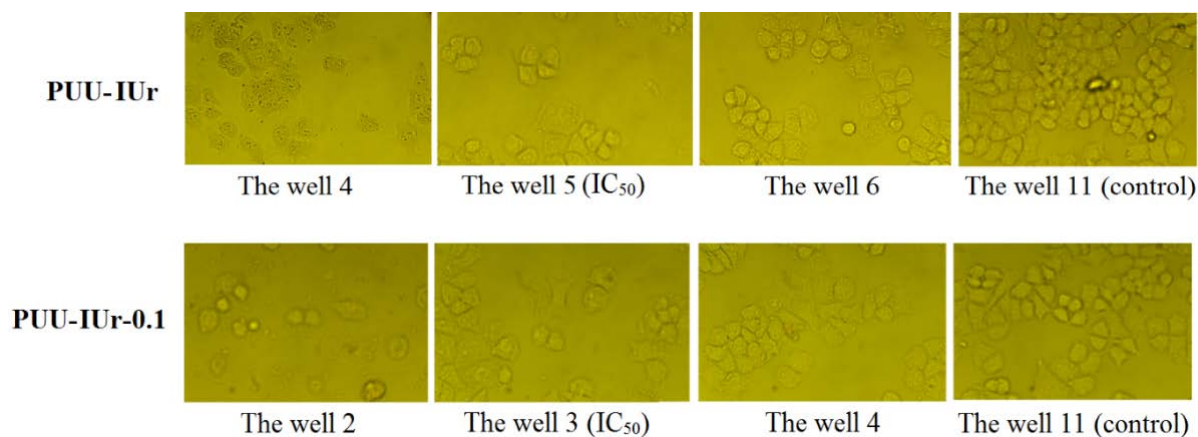
۱- Dulbecco's Modified Eagle's medium

۲- Fetal Bovine Serum (FBS)

۳- Phase Contrast

۴- Shaker Incubator

۷۷-۲، تصویر سلول‌ها را بعد از کشت در مجاورت هر یک از نمونه‌ها نشان می‌دهد.



شکل ۷۵-۲ تصاویر تهیه شده از سلول‌ها بعد از کشت در مجاورت نمونه ۶۷ و PUU-IUr-0.1.

۱۵-۵-۲ جمع‌بندی

نانوکامپوزیت‌های رادیوپاک با استفاده از پلی‌اورتان-اوره یددار و گرافن اکسید ساخته شدند. پلیمر یددار PUU-IUr طی دو مرحله سنتز شد. مرحله اول شامل تهیه پیش‌پلیمر با استفاده از ۴،۴-دی‌فنیل‌متان دی‌ایزوسیانات (MDI) و پلی‌اتیلن گلیکول (۱۰۰۰ PEG M_n=1000) می‌باشد. در مرحله دوم، پیش‌پلیمر به دست آمده با ترکیب ۴-(۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۵،۳-دی‌ان (IUr) وارد واکنش شد. نانوکامپوزیت‌های رادیوپاک با استفاده از مقادیر مختلف گرافن اکسید (۰/۱، ۰/۲، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی) ساخته شدند. نتایج حاصل از آنالیز XRD، جدا شدن لایه‌های گرافن اکسید از یکدیگر و توزیع یکنواخت آنها را در ماتریس پلیمر نشان می‌دهد. پراکندگی مناسب صفحات گرافن اکسید در تصاویر FE-SEM نیز به خوبی مشهود است. نتایج آنالیز TGA و DMTA نشان می‌دهند که حضور لایه‌های گرافن اکسید در ماتریس پلیمر، موجب بهبود خواص حرارتی و مکانیکی شده است. نمونه نانوکامپوزیت دارای ۰/۲ وزنی از گرافن اکسید، دارای بیشترین پایداری حرارتی و مکانیکی می‌باشد.

تصاویر رادیوگرافی پلیمر PUU-IUr، کدورت قابل توجه این نمونه را در برابر پرتو ایکس نشان می‌دهند؛ در حالی که پلیمر PUU-PhUr از کدورت رادیویی برخوردار نمی‌باشد. این مشاهدات اهمیت بالای عناصر سنگین را در ایجاد خاصیت کدورت اثبات می‌کنند. نتایج حاصل از آزمایش MTT نشان دادند که با رقیق سازی عصاره‌های به دست آمده از پلیمر ۶۷ و نمونه PUU-IU-0.1 به نسبت‌های ۱:۸ و ۱:۲، می‌توان به مقادیر مجاز و غیرسمی از این نمونه‌ها برای کاربردهای بالینی دست یافت.

۲-۶ نتیجه‌گیری

کوپلیمرهای رادیوپاک پلی‌[متیل متاکریلات]-کو-(*N*-۴-یدوفنیل)آکریل‌آمید] و پلی‌[متیل متاکریلات]-کو-(*N*-۵،۴،۳-تری‌یدوفنیل)آکریل‌آمید]، از واکنش کوپلیمر پلی‌[متیل متاکریلات]-کو-(آکرلیک اسید)] با ترکیبات ۴-یدوفنیل ایزوسیانات و ۵،۴،۳-تری‌یدوفنیل ایزوسیانات (عوامل ایجاد کدورت) تهیه شدند. تصاویر رادیوگرافی، کدورت رادیویی این پلیمرها را در برابر پرتو ایکس نشان می‌دهد. بررسی نتایج به دست آمده از آزمایش سمیت سلولی (MMT)، نشان می‌دهد که حضور کوپلیمرهای یددار هیچ‌گونه اثر منفی بر رشد سلول‌های فیبروبلاست جنینی نداشته است. بنابراین می‌توان آنها را به عنوان پلیمرهای غیر سمی و زیست-سازگار برای کاربردهای بالینی پیشنهاد داد. به منظور بهبود خواص حرارتی این کوپلیمرها، نانوکامپوزیت‌های آنها با استفاده از نانوذرات کلونیزیت 20A و گرافن اکسید تهیه شدند. برای این منظور مقادیر مختلف از نانوذرات به عنوان ماده پرکننده استفاده شد. نتایج حاصل از آنالیز حرارتی، افزایش پایداری حرارتی نمونه‌های نانوکامپوزیت را نسبت به کوپلیمرهای خالص نشان می‌دهد. آنالیزهای SEM و XRD، توزیع مناسب صفحات نانوذرات در ماتریس کوپلیمرها را نشان می‌دهد. تصاویر رادیوگرافی نانوکامپوزیت‌ها، نشان می‌دهند که کدورت نمونه‌ها فقط به حضور اتم ید در ساختار پلیمرها بستگی دارد؛ چرا که نانوذرات خالص در برابر پرتو ایکس از کدورت رادیویی برخوردار نیستند.

نانوکامپوزیت‌های رادیوپاک با استفاده از پلی‌اورتان-اوره یددار و گرافن اکسید تهیه شدند. پلی‌اورتان-اوره یددار طی فرآیند دو مرحله‌ای سنتز شد. در مرحله اول، پیش‌پلیمر با استفاده از ترکیبات ۴،۴-دی‌فنیل‌متان‌دی‌ایزوسیانات و پلی‌(اتیلن گلیکول) ۱۰۰۰ سنتز شد. در مرحله دوم، پیش‌پلیمر به دست آمده، با ترکیب ۴-(۴-یدوفنیل)-۱،۲،۴-تری‌آزولیدین-۳،۵-دی‌ان (به عنوان زنجیر گستر و عامل ایجاد کدورت) وارد واکنش شد. نتایج حاصل از آنالیز FE-SEM و XRD، توزیع لایه‌های گرافن اکسید را در ماتریس پلیمر نشان دادند. برای بررسی خواص مکانیکی، نمونه‌های نانوکامپوزیت و پلیمر خالص به صورت فیلم‌هایی به ضخامت ۱ mm تهیه شدند. با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز DMTA، می‌توان مشاهده کرد که مدول ذخیره و دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت‌ها نسبت به پلیمر خالص افزایش داشته است. علت این مسئله را می‌توان به برهم‌کنش مناسب میان زنجیرهای پلیمر و صفحات گرافن اکسید نسبت داد. تصاویر رادیوگرافی نشان می‌دهند که پلی‌اورتان-اوره یددار نسبت به نمونه مشابه بدون ید، از کدورت رادیویی مطلوبی برخوردار است. بر اساس نتایج آزمایش MMT، می‌توان از پلی‌اورتان-اوره یددار به عنوان یک زیست ماده برای کاربردهای بالینی استفاده نمود.

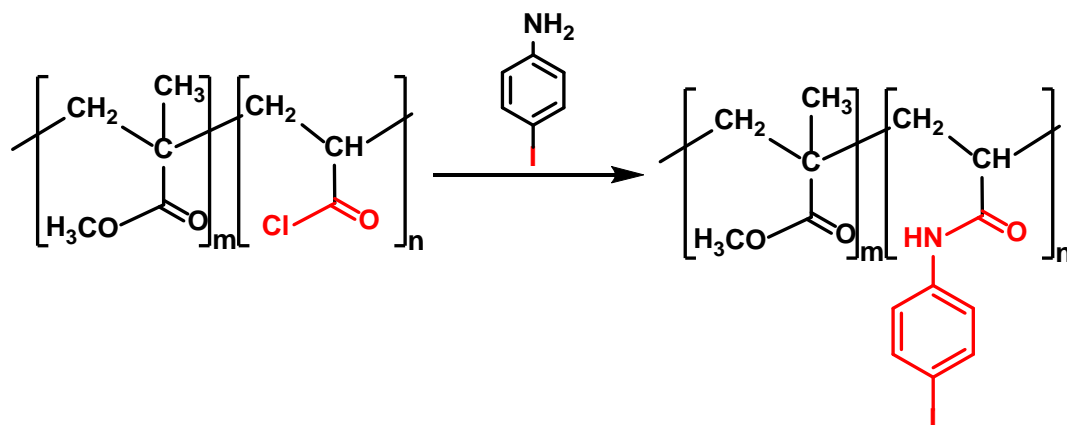
۷-۲ آینده‌نگری

با توجه به اهمیت پلیمرها و نانوکامپوزیت‌های رادیوپاک در علم پزشکی و علوم وابسته به آن، طراحی و سنتز پلیمرهای جدید مورد توجه بسیاری از محققان بوده است. خواص منحصر به فرد پلیمرهای وینیلی موجب شده است تا مونومرهایی مانند متیل متاکریلات، گلیسیدل متاکریلات، وینیل کلراید، متاکریلیک اسید، آکریلوئیل کلراید، استایرن و سایر مونومرهای عامل‌دار، برای سنتز پلیمرهای رادیوپاک مورد استفاده قرار بگیرند. با استفاده از این مونومرها می‌توان پلیمرهای رادیوپاک جدید را طراحی و به وسیله مولکول‌های یددار بهینه کرد.

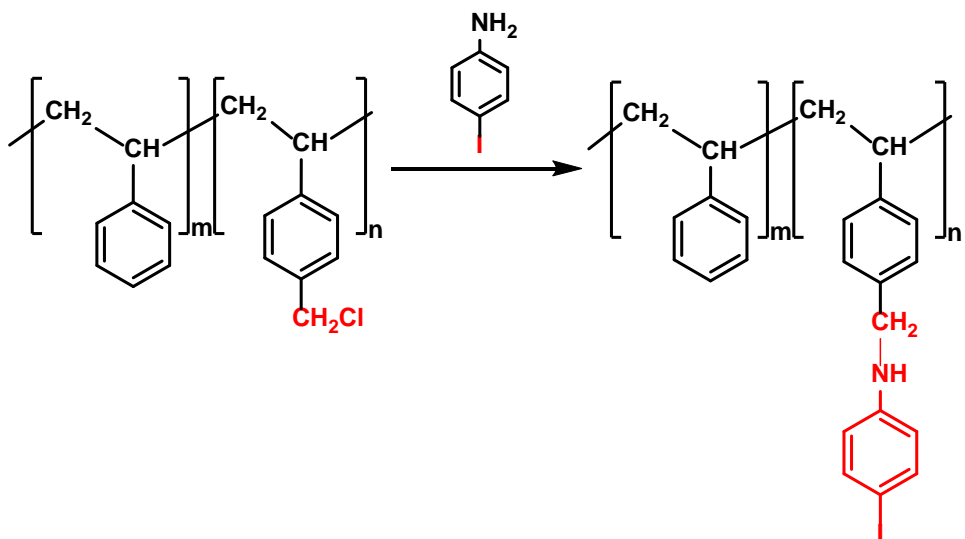
پلی‌اورتان‌ها و پلی‌اورتان-اوره‌ها، از دیگر پلیمرهای پرکاربرد در این زمینه می‌باشند. برای طراحی پلی‌اورتان‌های رادیوپاک، می‌توان از مونومرهای دو عاملی مختلفی از جمله دی‌آل‌ها، دی‌آمین‌ها و دی‌ایزوسیانات‌ها استفاده کرد. همچنین می‌توان پلیمرهای رادیوپاک را با استفاده از مونومرهای یددار تهیه کرد. به این ترتیب گونه یددار در زنجیر اصلی پلیمر قرار می‌گیرد. افزایش تعداد اتم ید در ساختار مونومرها، باعث افزایش کدورت محصول نهایی در برابر پرتو ایکس می‌شود.

به منظور بهینه کردن خواص حرارتی و مکانیکی پلیمرهای رادیوپاک، می‌توان از نانوذراتی مانند گرافن، گرافن اکسید، کربن نانوتیوب و همچنین مشتقات خاک رس از جمله کلویزیت 15A، کلویزیت 30A به عنوان ماده پرکننده برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها استفاده کرد. به منظور سازگاری بیشتر نانوذرات با پلیمرها، می‌توان سطح آنها را به وسیله ترکیبات مختلف آلی اصلاح نمود.

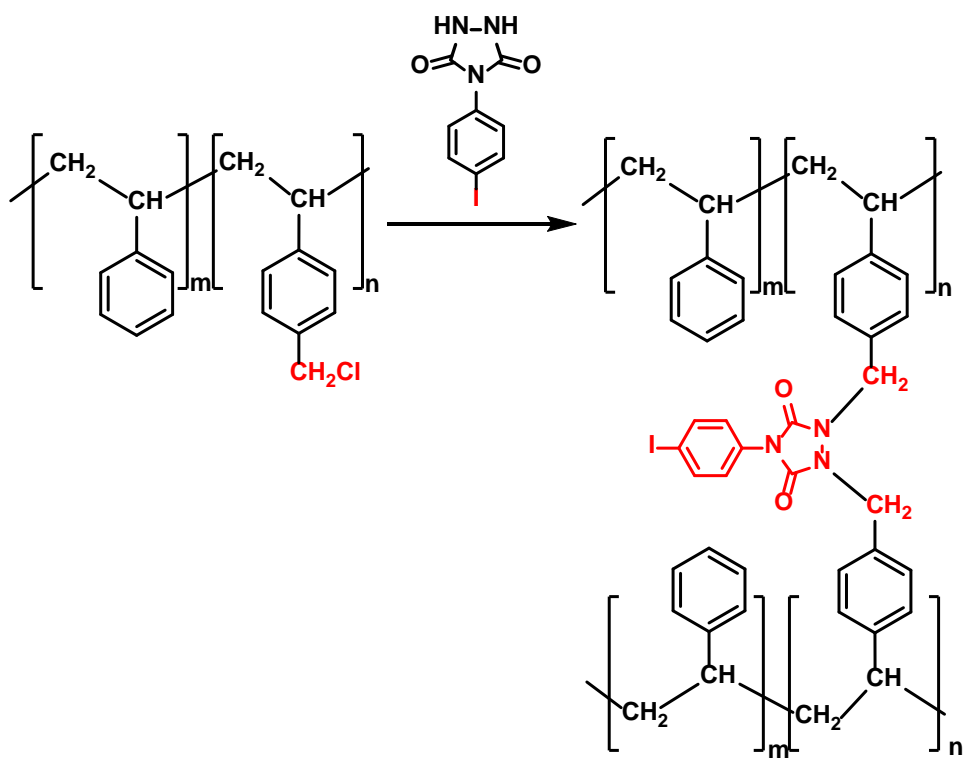
واکنش‌های پیشنهادی برای تهیه پلیمرهای رادیوپاک در طرح‌های ۲-۱۰ تا ۲-۱۵ نشان داده شده است.



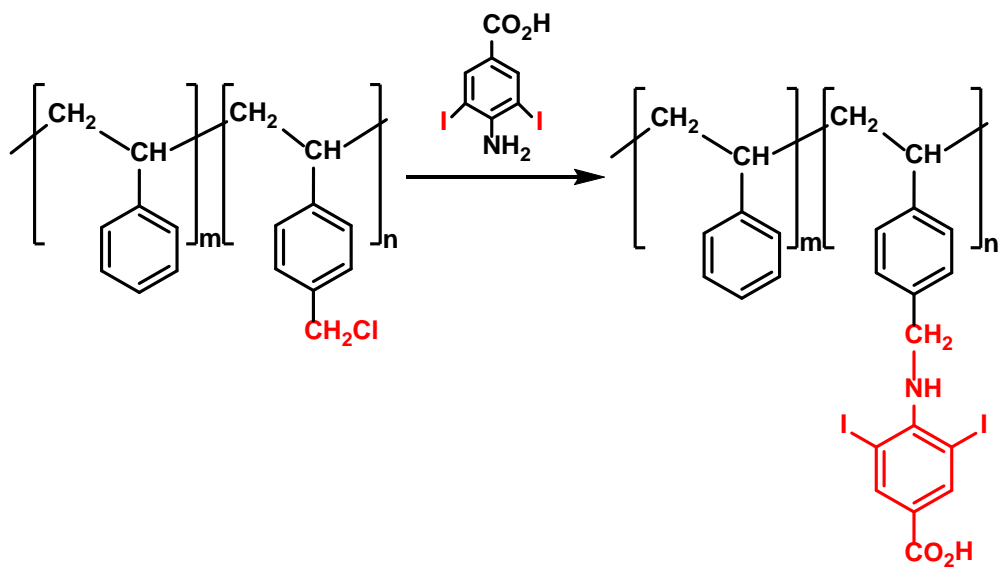
طرح ۲-۱۰ تهیه کopolymer رادیوپاک با استفاده از پلی‌[متیل متاکریلات]-کو-(آکریلونیل کلراید) و ۴-یدو آنیلین.



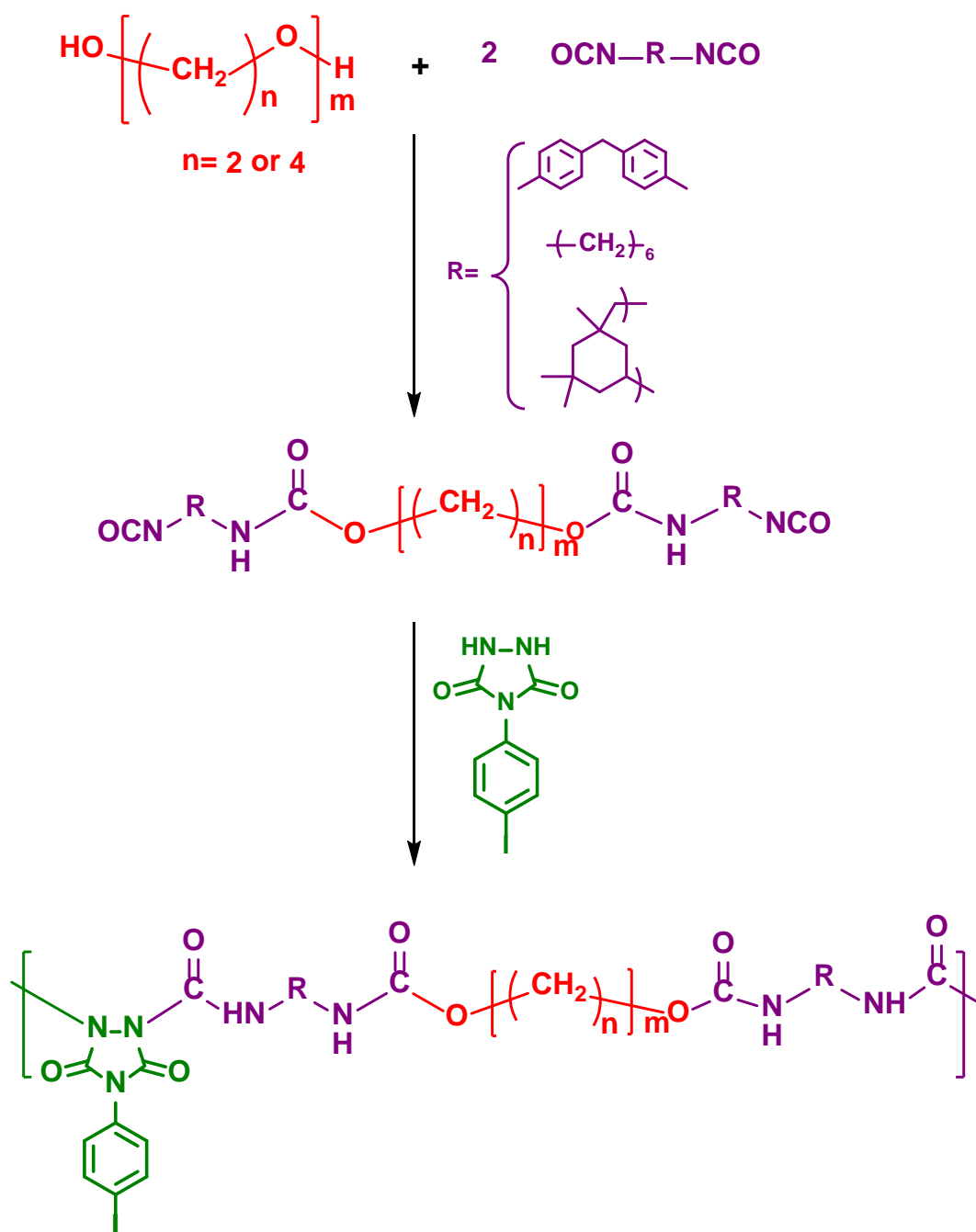
طرح ۱۱-۲ تهیه کوپلیمر رادیوپاک با استفاده از پلی استایرن کلرومتیل دار شده و ترکیب ۴-یدو آنیلین.



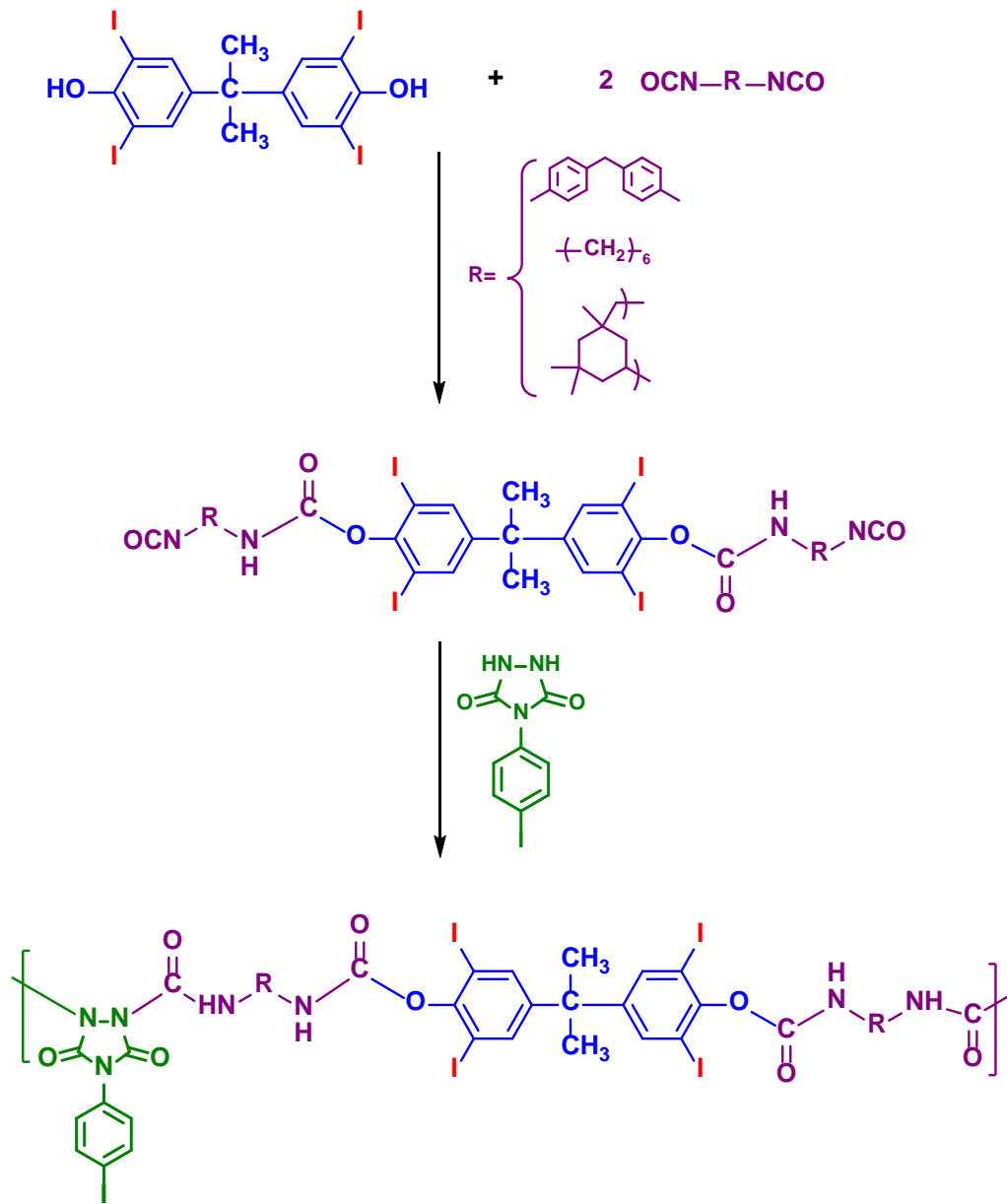
طرح ۱۲-۲ تهیه کوپلیمر رادیوپاک شبکه‌ای با استفاده از پلی استایرن کلرومتیل دار شده و یورازل یددار.



طرح ۱۳-۲ تهیه کوپلیمر رادیوپاک با استفاده از پلی استایرن کلرومتیل دار شده و آمینو اسید یددار.



طرح ۱۴-۲ تهیه پلی اورتان-اوره رادیوپاک با استفاده از یورازل یددار و انواع ایزوسیاناتها.



طرح ۱۵-۲ تهیه پلی اورتان-اوره رادیوپاک با استفاده از یورازل یددار و ترکیب بیس فنول A یددار.

فصل سوم

بخش تجربی

۳ بخش تجربی

۱-۳ مشخصات مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده برای ساخت ترکیب پلی [(متیل متاکریلات)-کو-(آکریلیک اسید)] (۴۶) و بهبود آن به وسیله ترکیبات یددار در جدول ۱-۳ آمده است.

جدول ۱-۳ مواد شیمیایی مورد نیاز برای تهیه پلی [(متیل متاکریلات)-کو-(آکریلیک اسید)] (۴۶) و بهبود آن.

نام شیمیایی	فرمول شیمیایی	نقطه ذوب (°C)	نقطه جوش (°C)	شرکت سازنده
متیل متاکریلات	C ₅ H ₈ O ₂	-۴۸	۱۰۱	Merck (Germany)
آکریلیک اسید	C ₃ H ₄ O ₂	۱۴	۱۴۱	Merck (Germany)
آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل	C ₈ H ₁₂ N ₄	۱۰۳-۱۰۵	-	Sigma (Germany)
۴-یدوبنزوئیک اسید	C ₇ H ₅ IO ₂	۲۷۰-۲۷۳	-	Merck (Germany)
۴-آمینوبنزوئیک اسید	C ₇ H ₇ NO ₂	۱۸۷-۱۸۹	۳۴۰	Merck (Germany)
یدو مونوکلراید	ICI	۲۷	۹۷	Merck (Germany)
سدیم نیتريت	NaNO ₂	۲۷۱	-	Merck (Germany)
پتاسیم یدید	KI	۶۸۱	۱۳۳۰	Merck (Germany)
تیونیل کلراید	SOCl ₂	-۱۰۴	۷۹	Sigma (Germany)
سدیم آزید	NaN ₃	۲۷۵	-	Merck (Germany)
سدیم متابی سولفیت	Na ₂ S ₂ O ₅	۱۷۰	-	Merck (Germany)
فنیل ایزوسیانات	C ₇ H ₅ NO	-۳۰	۱۶۶	Merck (Germany)

مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده برای ساخت ۴- (۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی آن

دی آن (۶۴) و ۴-فنیل-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی آن (۶۶) در جدول ۳-۲ ذکر شده است.

جدول ۳-۲ مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده برای ساخت ۴- (۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۵،۳-دی آن.

نام شیمیایی	فرمول شیمیایی	نقطه ذوب (°C)	نقطه جوش (°C)	شرکت سازنده
۴-یدوبنزوئیک اسید	C ₇ H ₅ IO ₂	۲۷۰-۲۷۳	-	Merck (Germany)
پتاسیم یدید	KI	۶۸۱	۱۳۳۰	Merck (Germany)
تیونیل کلراید	SOCl ₂	-۱۰۴	۷۹	Sigma (Germany)
سدیم آزید	NaN ₃	۲۷۵	-	Merck (Germany)
اتیل کربازات	C ₃ H ₈ N ₂ O ₂	۴۴-۴۷	۱۰۸-۱۱۰	Alfa Aesar
پتاسیم هیدروکسید	KOH	۳۶۰	۱۳۲۷	Merck (Germany)
فنیل ایزوسیانات	C ₇ H ₅ N	-۳۰	۱۶۵	Merck (Germany)

مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده برای ساخت پلی اورتان-اوره ۶۷ با استفاده از ترکیب ۶۴ در

جدول ۳-۳ آورده شده است.

جدول ۳-۳ مشخصات مواد شیمیایی مورد نیاز برای ساخت پلی اورتان-اوره ۶۷.

نام شیمیایی	فرمول شیمیایی	نقطه ذوب (°C)	نقطه جوش (°C)	شرکت سازنده
پلی(اتیلن گلیکول) ۱۰۰۰	HO(C ₂ H ₄ O) _n H	۳۷-۴۰	-	Merck (Germany)
۴،۴-دی فنیل متان دی-ایزوسیانات	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	۴۰	۳۱۴	Merck (Germany)

نام و مشخصات حلال‌های شیمیایی مورد استفاده در تهیه پلیمرها و نانوکامپوزیت‌ها در جدول ۳-۴ آورده شده است.

جدول ۳-۴ مشخصات حلال‌های شیمیایی استفاده شده برای تهیه پلیمرها و نانوکامپوزیت‌ها.

نام شیمیایی	فرمول شیمیایی	نقطه ذوب (°C)	نقطه جوش (°C)	شرکت سازنده
<i>N,N</i> -دی‌متیل‌فرمامید	C ₃ H ₇ NO	-۶۰	۱۵۲-۱۵۴	Merck (Germany)
متانول	CH ₃ OH	-۹۷	۶۴	Merck (Germany)
اتیل استات	C ₄ H ₈ O ₂	-۸۳	۷۸	Merck (Germany)
استون	C ₃ H ₆ O	-۹۵	۵۶	Merck (Germany)
تولون	C ₇ H ₈	-۹۵	۱۱۰	Merck (Germany)
اتانول	C ₂ H ₆ O	-۱۱۴	۷۸	Merck (Germany)
سولفوریک اسید	H ₂ SO ₄	۱۰	۳۳۷	Merck (Germany)
هیدروکلریک اسید	HCl	-	-	Merck (Germany)

مشخصات نانوذرات به کار رفته برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها در جداول ۳-۵ و ۳-۶ ذکر شده است.

جدول ۳-۵ مشخصات کلونیزیت 20A.

نام شیمیایی	اندازه ذره (μm)	چگالی (g/cm ³)	<i>d</i> -spacing (Å)	شرکت سازنده
کلونیزیت 20A	۲-۱۳	۱/۷۷	۲۴/۲	SOUTHERN CLAY

جدول ۳-۶ مشخصات گرافن اکسید (GO).

نام شیمیایی	اندازه ذره (μm)	ضخامت لایه (nm)	خلوص (%)	شرکت سازنده
گرافن اکسید	۴-۱۲	۱/۷۷	>۹۹/۵	US Research Nanomaterials

۲-۳ دستگاه‌وری

۱-۲-۳ طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

طیف زیر قرمز نمونه‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه‌های طیف‌سنج FT-IR مدل Shimadzu Model 460 دانشگاه شهید بهشتی (شکل ۱-۳) و Bruker model vector 22 دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان (شکل ۲-۳) ثبت گردید. برای طیف‌گیری، مقدار کافی از هر نمونه به همراه پتاسیم برمید به وسیله دستگاه پرس به صورت قرص در آمده و میزان عبور تابش الکترومغناطیس از نمونه بر حسب تغییرات فرکانس یا عدد موجی در محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$ اندازه‌گیری شد.



شکل ۱-۳ دستگاه طیف‌سنج زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مدل Shimadzu Model 460.



شکل ۲-۳ دستگاه طیف‌سنج زیر قرمز (FT-IR) مدل Bruker model vector 22.

۲-۲-۳ طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR)

طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته‌ای هیدروژن ($^1\text{H-NMR}$) و کربن ($^{13}\text{C-NMR}$) به وسیله دستگاه NMR مدل Bruker 300 MHz مستقر در پژوهشکده بوعلی مشهد به دست آمد (شکل ۳-۳). برای طیف‌گیری نمونه‌ها در حلال‌های دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) و کلروفرم (CHCl_3) دوتره حل شدند.



شکل ۳-۳ دستگاه طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای.

۳-۲-۳ آنالیز وزن سنجی گرمایی (TGA)

برای بررسی پایداری حرارتی پلیمرها از دستگاه وزن سنجی گرمایی استفاده می‌شود. نمونه به وسیله ترازوهای دقیق وزن شده و سپس دمای آن با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در گستره دمایی $25-600^{\circ}\text{C}$ تحت جو خنثی (به منظور جلوگیری از فرایند اکسایش) افزایش می‌یابد. طی فرایند تخریب نمونه و تبدیل آن به گازهای فرار، افت وزن به صورت تابعی از دما اندازه‌گیری می‌شود. بالاترین دمایی که در آن وزن نمونه تقریباً بدون تغییر مانده باشد، به عنوان پایداری حرارتی نمونه ثبت می‌شود. در این پروژه پایداری حرارتی پلیمرها و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه Mettler Toledo, TGA 1 پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران مورد ارزیابی قرار گرفتند (شکل ۳-۴).

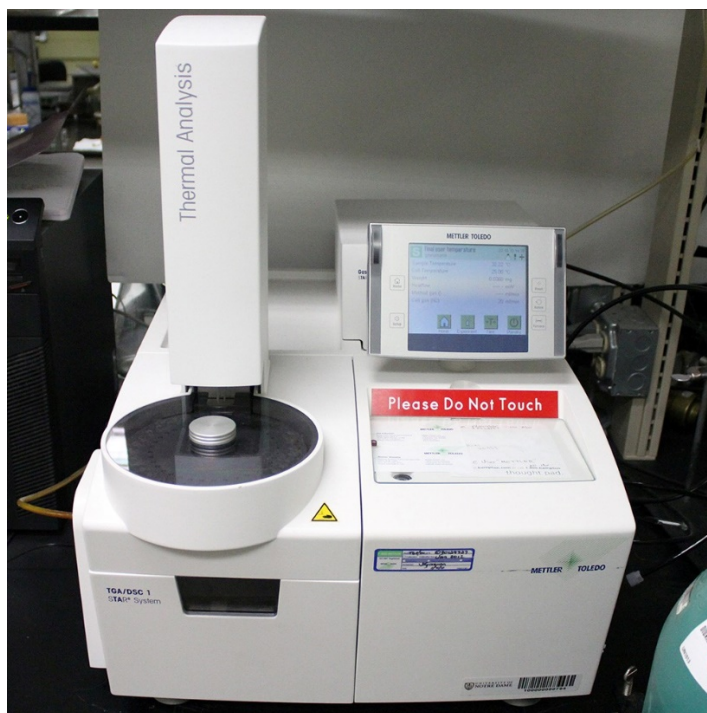


شکل ۳-۴ دستگاه آنالیز وزن سنجی گرمایی (TGA).

۳-۲-۴ آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

برای بررسی انتقال‌های حرارتی گرماگیر یا گرمازا در پلیمرها از قبیل نقطه ذوب و دمای کریستالیزاسیون

از دستگاه گرماسنجی تفاضلی (DSC) مدل Mettler Toledo DSC 1 استفاده شد (شکل ۳-۵). در این روش نمونه مجهول و شاهد در دمای یکسان نگهداری شده و تفاوت انرژی لازم برای ثابت نگهداشتن دما، بر حسب تغییر دما رسم می‌شود. به عبارت دیگر، نمونه مجهول و شاهد مقادیر گوناگونی انرژی دریافت می‌نمایند تا دمای آن‌ها همیشه یکسان بماند.



شکل ۳-۵ دستگاه آنالیز گرماسنجی تفاضلی (DSC).

۳-۲-۵ پراش پرتو ایکس (XRD)

برای تعیین ساختار بلورین نمونه، اندازه دقیق فاصله بین نانولایه‌ها و همچنین بررسی مورفولوژی نانوکامپوزیت‌ها از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل STOE-STADV مجهز به منبع تابش Cu/Ka (Kv) ۴۰ و ۴۰ mA) مستقر در آزمایشگاه بلورشناسی دانشگاه شهید بهشتی تهران استفاده شد (شکل ۳-۶). برای طیف‌گیری از نمونه‌ها طول موج $\lambda = 1/54060$ در گستره زاویه‌ای $2\theta = 1-80$ به کار برده شد.



شکل ۳-۶ دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD).

۳-۲-۶ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی

گسیل میدانی (FE-SEM)

به منظور بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌های پلیمری و نانوکامپوزیت‌ها، از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA\TESCAN-XMU با دقت ۵۰۰ نانومتر و بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰ برابر (شکل ۳-۷) و میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی^۱ (FE-SEM) مدل Mira 3-XMU با بزرگ‌نمایی ۷۰۰۰۰۰ برابر (شکل ۲-۸) واقع در مرکز پژوهش متالورژی رازی استفاده شد. همچنین به منظور تجزیه عنصری و بررسی خصوصیات شیمیایی، از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS یا EDX) استفاده شد. به منظور افزایش رسانایی الکتریکی، پوششی از جنس طلا تحت شرایط خلاء بر روی سطح نمونه‌ها

۱- Field Emission Scanning Electron Microscopy

قرار گرفت. ضخامت روکش طلا در حدود ۱۰۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ۳-۷ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).



شکل ۳-۸ دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM).

۳-۲-۷ تجزیه عنصری

برای تعیین درصد عناصر اکسیژن، کربن، نیتروژن و هیدروژن در نمونه‌های پلیمری از دستگاه تجزیه عنصری مدل Costech 4010 (ستون GC, SS 6×5 mm-2m-HaySep Q 60/80 و شدت جریان ۱۰۰ mL/min و تیوب واکنش ۴۵۰×۱۸ mm) مستقر در دانشگاه شهید بهشتی استفاده شد (شکل ۳-۹).



شکل ۳-۹ دستگاه تجزیه عنصری (CHNO).

۳-۲-۸ کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC)

کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) یک ابزار تحلیلی مطلوب برای شناسایی پلیمرهای طبیعی و سنتزی است که در آن از ذرات ژلی حفره‌دار برای تفکیک پلیمرها بر اساس اندازه مولکولی در محلول بهره می‌برند. بر این اساس، جرم مولکولی پلیمرها با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مدل GPC Agilent 1100 مستقر در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران تعیین شد. برای این منظور از حلال تتراهیدروفوران (THF) با شدت جریان (mL/min) ۰/۵، ستون PLgel Mixed-C5 μ m, 300 \times 7.5 mm با دمای ۳۰ $^{\circ}$ C، دتکتور ضریب شکست و پلی‌استایرن به عنوان ماده مرجع استفاده شد (شکل ۳-۱۰).



شکل ۳-۱۰ دستگاه کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC).

۳-۲-۹ آنالیز دینامیکی-مکانیکی-حرارتی (DMTA)

به منظور بررسی رفتار مکانیکی-دینامیکی، تعیین دمای انتقال، مدول الاستیک و مدول ذخیره پلیمرها و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، از دستگاه DMA TRITEC 2000, DMTA-TRITON ساخت کشور انگلستان واقع در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران استفاده گردید (شکل ۳-۱۱). آنالیز در محدوده دمایی 100°C تا 150°C با سرعت افزایش دمای $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انجام و از نیترژن مایع برای خنک‌سازی دستگاه استفاده شد. نمونه‌های پلیمری و کامپوزیت‌ها با استفاده از قالب‌های سیلیکونی به صورت فیلم‌هایی با ضخامت 1 mm تهیه شدند و در ابعاد $20 \times 20\text{ mm}$ برش خوردند. برای انجام تست، نمونه‌ها تحت تنش سینوسی با فرکانس 1 Hz قرار گرفتند.



شکل ۱۱-۳ آنالیز حرارتی مکانیکی دینامیکی (DMTA).

۱۰-۲-۳ تصویربرداری به وسیله پرتو ایکس

به منظور بررسی میزان کدورت پلیمرهای یددار و نانوکامپوزیت‌های مربوطه در مقابل پرتو ایکس از دستگاه رادیوگرافی مدل Xgenus, DeGotzen با قدرت 60 keV (شکل ۱۲-۳) و دستگاه EcoRay, FXD-900 واقع در دانشگاه علوم پزشکی دانشگاه آزاد اسلامی شاهرود (شکل ۱۳-۳) استفاده شد.



شکل ۱۲-۳ دستگاه رادیوگرافی کلینیکی مدل Xgenus, DeGotzen.



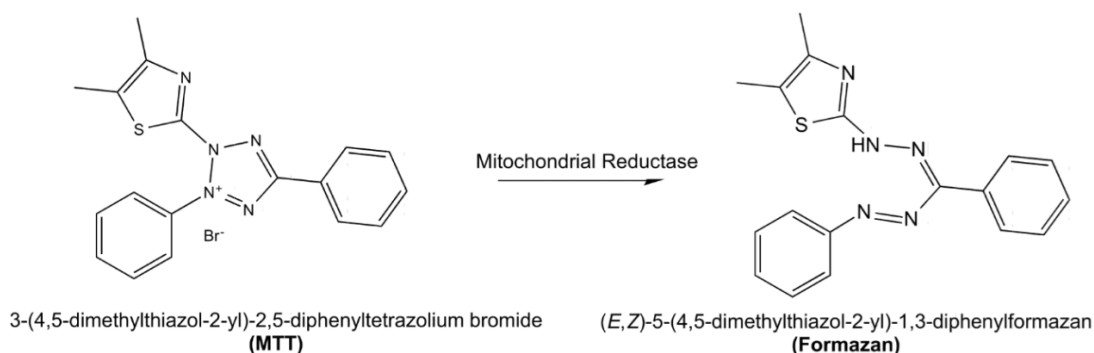
شکل ۳-۱۳ دستگاه رادیوگرافی EcoRay, FXD-900

۳-۲-۱۱ آزمایش سمیت سلولی (MTT assay)

جهت بررسی اثر سمیت سلولی ترکیبات دارویی، پلیمرها و سایر مواد بر سلول‌های بدن موجودات زنده، از روش رنگ سنجی MTT^۱ استفاده می‌شود. پودر MTT یک نمک تترازولیوم محلول در آب است. هنگامی که این ترکیب در محیط کشت فاقد شناساگر فنول قرمز یا بافر PBS حل می‌شود، ترکیب زرد رنگی ایجاد می‌کند. اساس این آزمایش، شکستن نمک MTT به وسیله‌ی آنزیم سوکسینات دهیدروژناز میتوکندریایی سلول‌های زنده است (طرح ۳-۱). نتیجه این فعالیت ایجاد بلورهای نامحلول فورمازان ارغوانی رنگ است که به وسیله‌ی دی متیل سولفوکساید (DMSO) به صورت محلول در می‌آید. در واقع با

۱- 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide

استفاده از روش MTT و شمارش سلول‌های زنده، می‌توان میزان سمیت یک ماده خاص را ارزیابی نمود. هر چه سلول‌ها فعال‌تر و تعدادشان بیشتر باشد میزان رنگ ایجاد شده بیشتر است. اصول روش MTT به این ترتیب است که ابتدا ماده MTT به سلول‌های مورد نظر در محیط کشت اضافه می‌گردد. معمولاً غلظت نهایی رنگ بین ۰/۲ mg/ml تا ۰/۵ mg/ml می‌باشد. پس از افزودن رنگ، محیط کشت را به مدت یک الی چهار ساعت در محفظه رشد^۱ قرار می‌دهند. در آخر می‌توان میزان جذب رنگ ارغوانی (رنگ ناشی از فورمازان) ظاهر شده را که به طور مستقیم با تعداد سلول‌های زنده ارتباط دارد، در طول موج ۴۹۰-۵۷۰ نانومتر با استفاده از دستگاه خواننده الیزا اندازه‌گیری نمود (ASTM ISO10993-5).



طرح ۳-۱ شکستن نمک MTT به وسیله‌ی آنزیم سوکسینات دهیدروژناز و تبدیل آن به فورمازان.

۳-۳ سنتز پلی‌[متیل متاکریلات]-کو-(آکریلیک اسید)، تهیه‌ی کوپلیمر ۴۶

برای سنتز کوپلیمر ۴۶، مونومرهای متیل متاکریلات (۱۰ mL، ۹۳/۸ mmol)، آکریلیک اسید (۱/۳ mL، ۱۸/۷ mmol - ۲۰٪ مقدار مولی متیل متاکریلات) و حلال DMF خشک (۱۰ mL) تحت جو آرگون در یک بالن ۵۰ mL دو دهانه ریخته شدند. آغازگر آزوبوتیرونیتریل (AIBN) (۰/۱۹ g، ۰/۱٪ مولی) اضافه و مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه تحت جریان شدید گاز آرگون گاززدایی شد. دمای مخلوط تا ۷۰°C

^۲- Incubator

افزایش یافت و واکنش در این دما به مدت ۲ ساعت ادامه پیدا کرد. فرآورده واکنش در مخلوط آب-متانول (۱:۱) رسوب داده شد. به منظور خالص‌سازی بیشتر، رسوب سفید رنگ به دست آمده در DMF حل و به وسیله متانول رسوب داده شد. محصول واکنش (g ۹/۲، بهره ۸۶٪) به مدت ۴۸ ساعت در آون خلاء خشک شد.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): 3290, 2993, 2950, 1701, 1458, 1242, 1145, 1002, 856, 721, 667, 482 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.8 (s, OH), 3.4 (s, 3H, CH_3), 0.5-2.9 (m, 6H, CH, CH_2 , CH_3).

۳-۴ بهبود کوپلیمر ۴۶ با استفاده از ۴-یدوفنیل ایزوسیانات

۳-۴-۱ سنتز ۴-یدوبنزوئیل آزید (۴۸)

۴-یدوبنزوئیک اسید (g ۵، mmol ۲۰)، تیونیل کلرید (mL ۵/۵، mmol ۷۶) و اتیل استات (mL ۲۰) در یک بالن ۱۰۰ mL ریخته شدند. مخلوط در دمای 78°C رفلکس شد تا محلول شفاف حاصل شود. واکنش تا دمای محیط، سرد و سپس مقدار اضافی تیونیل کلرید و حلال با استفاده از فرآیند تقطیر تحت خلاء خارج شد. ظرف واکنش در حمام یخ قرار گرفت و رسوب به دست آمده در استون (mL ۱۰) حل شد. محلولی از سدیم آزید (g ۱/۳۶، mmol ۲۰/۹) در آب مقطر (mL ۷) به صورت قطره قطره طی مدت ۳۰ دقیقه به ظرف واکنش اضافه شد و مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه دیگر در حمام یخ و ۱ ساعت در دمای محیط با سرعت بالا به هم زده شد. رسوب سفید رنگ (g ۴/۹۵، بهره ۹۰٪) به دست آمده با آب شسته و تحت خلاء خشک شد (نقطه ذوب: $52-50^\circ\text{C}$).

مشخصات طیفی:

IR (KBr): 3805, 2142, 1695, 1581, 1390, 1263, 989, 836, 730, 671 cm^{-1} .

۳-۴-۲ سنتز ۴-یدوفنیل ایزوسیانات (۵۱)

۴-یدوبنزوئیل آزید (۲/۱ g، ۷/۷ mmol) درون بالن دو دهانه حاوی تولوئن خشک (۴۰ mL) ریخته شده و مخلوط به مدت ۶ ساعت تحت جو آرگون رفلکس شد. پس از سرد شدن در دمای محیط، ناخالصی‌های احتمالی به وسیله قیف بوختر جدا گردید. محلول زیر صافی برای استفاده در مرحله بعد در ظرف سرپوشیده در حمام یخ نگهداری شد.

۳-۴-۳ سنتز پلی [(متیل متاکریلات)-کو-(N-۴-یدوفنیل)آکریل آمید]، تهیه

کوپلیمر ۵۲

محلول شفاف ۴-یدوفنیل ایزوسیانات (۵۱) در حمام یخ به مخلوطی از کوپلیمر ۴۶ (۲/۵ g) در تولوئن خشک (۲۰ mL) اضافه و به مدت ۲ ساعت به هم زده شد. دما به آرامی زیاد شده و واکنش به مدت ۵ ساعت دیگر در دمای 100°C ادامه پیدا کرد. رسوب حجیم و انعطاف پذیر به دست آمده با استفاده از تولوئن شسته شد. محصول واکنش (۲/۸۲ g، بهره ۶۰٪) به مدت ۴۸ ساعت در آون خلاء خشک شد.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): 3298, 2993, 2950, 1701, 1458, 1242, 1145, 1002, 856, 721, 667, 482 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): 8.8(s, OH), 7.3-7.6(dd, 4H, H-Ar), 3.6(s, 3H, CH₃), 0.5-2.5(m, 6H, CH, CH₂, CH₃).

۳-۵-۵ بهبود کوپلیمر ۴۶ با استفاده از ۳،۴،۵-تری یدوفنیل ایزوسیانات

۳-۵-۱ سنتز ۴-آمینو-۳،۴،۵-تری یدوفنیل ایزوسیانات (۵۴)

۴-آمینوبنزوئیک اسید (۵ g، ۳۶/۵ mmol) در بشر ۱ لیتری، در هیدروکلریک اسید (۱۲/۵٪، ۲۲۵ mL)

گرم (دمای °C ۷۵) حل شد. محلولی از یدو مونوکلراید (g ۲۴، mmol ۱۴۷/۵) در هیدروکلریک اسید ۲۵٪ (۲۰ mL) اضافه و مخلوط به مدت ۱ دقیقه به هم زده شد. سپس آب مقطر (۵۰۰ mL) اضافه شد و دمای مخلوط به آرامی تا °C ۹۰ افزایش یافت. واکنش به مدت ۱۵ دقیقه در این دما به هم زده شد و سپس تا دمای محیط سرد گردید. فرآورده واکنش (g ۱۱، بهره ٪ ۸۱) به وسیله قیف بوخنر جدا و با مقدار فراوان آب مقطر شسته شد. برای خالص‌سازی بیشتر، فرآورده در سود رقیق حل و دوباره به وسیله هیدروکلریک اسید رقیق رسوب داده شد (نقطه ذوب: °C >۳۵).

مشخصات طیفی:

IR (KBr): 3465, 3363, 3062, 1678, 1606, 1425, 1300, 900, 675 cm⁻¹.

¹H-NMR (80 MHz, DMSO-d₆): 7.9 (s, 2H, H-Ar), 6.1 (s, NH₃⁺).

۳-۵-۲ سنتز ۳،۴،۵-تری‌یدوبنزوئیک اسید (۵۶)

۴-آمینو-۳،۵-دی‌یدوبنزوئیک اسید (g ۶/۸، mmol ۱۷/۶) در سولفوریک اسید سرد و غلیظ (۶۰ mL) حل شد. مقدار اضافی از سدیم نیتريت (g ۳، mmol ۴۳/۴) به صورت پودر اضافه و مخلوط در دمای صفر درجه به مدت ۲ ساعت نگهداری شد. محلول سرد دی‌آزونیوم با محلولی از پتاسیم یدید (g ۱۷، mmol ۱۲۰) در آب مقطر (۴۰ mL) وارد واکنش شد. رسوب قرمز تیره به دست آمده را بر روی حمام آب حرارت داده و سپس ید اضافی به وسیله سدیم متابی‌سولفیت خارج شد. رسوب زرد رنگ (g ۶/۸، بهره ٪ ۷۸) حاصل به وسیله اتانول رقیق متبلور شد (نقطه ذوب: °C ۲۸۹-۲۹۰).

مشخصات طیفی:

IR (KBr): 3452, 3066, 2862, 1691, 1577, 1523, 1435, 1365, 1275, 899, 766, 710, 567 cm⁻¹.

¹H-NMR (80 MHz, DMSO-d₆): 8.1 (s, H-Ar).

۳-۵-۳ سنتز ۳-۵،۴،۳-تری‌یدوبنزوئیل آزید (۵۷)

۳-۵،۴،۳-تری‌یدوبنزوئیک اسید (g ۵/۱، mmol ۱۰/۲) و تیونیل کلرید (mL ۳، mmol ۴۱) به بالن حاوی اتیل استات (mL ۳۵) اضافه شدند. مخلوط به مدت ۴ ساعت در دمای °C ۷۸ رفلکس، و سپس تا دمای محیط سرد شد. مقدار اضافی تیونیل کلرید و حلال به وسیله تقطیر تحت خلاء خارج شد. رسوب به دست آمده در استون (mL ۱۰) حل شده و ظرف واکنش در حمام یخ قرار گرفت. محلولی از سدیم آزید (g ۰/۸، mmol ۱۲/۳) در آب مقطر (mL ۱۰) به صورت قطره قطره طی مدت ۳۰ دقیقه به ظرف واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه دیگر در حمام یخ و ۱ ساعت در دمای محیط با سرعت بالا هم زده شد. رسوب نارنجی رنگ (g ۵/۱، بهره ۹۵٪) حاصل با آب شسته و تحت خلاء خشک شد (نقطه ذوب: °C ۱۲۰).

مشخصات طیفی:

IR (KBr): 3049, 2127, 1680, 1527, 1500, 1350, 1250, 1190, 975, 675 cm⁻¹.

۳-۵-۴ سنتز ۳-۵،۴،۳-تری‌یدوفنیل ایزوسیانات (۵۹)

مقداری از ترکیب ۳-۵،۴،۳-تری‌یدوبنزوئیل آزید (g ۵، mmol ۹/۵) را در بالن دو دهانه حاوی تولوئن خشک (mL ۱۰۰) ریخته و مخلوط به مدت ۱۴ ساعت تحت جو آرگون رفلکس شد. مخلوط تا دمای محیط، سرد و ناخالصی‌های احتمالی به وسیله قیف بوختر جداسازی شد. محلول شفاف زیر صافی برای استفاده در مرحله بعد در ظرف سرپوشیده و در حمام یخ نگهداری شد.

۳-۵-۵ سنتز پلی [متیل متاکریلات]-کو-(N-۳،۴،۵-تری یدوفنیل) آکریل آمید]،

تهیه ی کوپلیمر ۶۰

محلول شفاف ۳،۴،۵-تری یدوفنیل ایزوسیانات در حمام یخ به مخلوطی از کوپلیمر ۴۶ (g ۳/۱۱) در تولوئن خشک (۲۰ mL) اضافه گردید. مخلوط به مدت ۲ ساعت در حمام یخ هم زده شد. دما به آرامی به 100°C رسانده شده و واکنش به مدت ۵ ساعت دیگر در این دما ادامه پیدا کرد. رسوب قهوه‌ای رنگ نرم و انعطاف‌پذیر، جدا و با تولوئن شسته شد. محصول واکنش (g ۴/۸۶، بهره ۶۰٪) به مدت ۴۸ ساعت در آون خلاء خشک شد.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): 3267, 2993, 2950, 1701, 1458, 1242, 1145, 1002, 856, 721, 667, 482 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): 9 (s, NH), 8.1 (s, 2H, H-Ar), 3.6 (s, 3H, CH₃), 0.5-2.5 (m, 6H, CH, CH₂, CH₃).

۳-۶ بهبود کوپلیمر ۴۶ با استفاده از فنیل ایزوسیانات، تهیه ی کوپلیمر ۶۱

محلولی از فنیل ایزوسیانات (PIC) (۱ mL، ۱۸۳ mmol) در تولوئن خشک (۵ mL) در حمام یخ به مخلوطی از کوپلیمر ۴۶ (۳ g) در تولوئن خشک (۲۰ mL) اضافه شد. مخلوط به مدت ۲ ساعت در حمام یخ به هم زده شد. دمای واکنش به آرامی تا 100°C افزایش یافته و واکنش به مدت ۵ ساعت در این دما ادامه پیدا کرد. رسوب نرم و انعطاف‌پذیر کرم رنگ (g ۲/۵، بهره ۶۰٪) جدا و به مدت ۴۸ ساعت در آون خلاء خشک شد.

مشخصات طیفی:

IR (KBr): 3325, 3016, 2950, 1731, 1650, 1554, 1488, 1446, 1234, 1145, 983, 752, 694 cm^{-1} .

¹H-NMR (80 MHz, DMSO-d₆): 8.7 (br, NH), 7.3 (m, 5H, H-Ar), 3.7 (s, 3H, CH₃), 0.5-2.5 (br, 6H, CH, CH₂, CH₃).

۷-۳ تهیه نانوکامپوزیت کوپلیمرهای ۵۲، ۶۰ و ۶۱ با استفاده از نانوذرات کلونیزیت

20A

به منظور تهیه نانوکامپوزیت‌ها، مقادیر مشخص از کوپلیمرهای بهینه شده ۵۲، ۶۰ و ۶۱ در استون (mL) ۱۵ حل شدند. مقادیر ۱٪، ۲٪، ۵٪ و ۱۰٪ وزنی از کلونیزیت 20A، به وسیله حمام فراصوت در حلال استون (۱۰ mL) پراکنده و به محلول مورد نظر از هر کوپلیمر اضافه شد. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط با سرعت بالا به هم زده شد و سپس در قالب‌های شیشه‌ای ریخته شد. پس از تبخیر حلال در دمای محیط، محصول واکنش به مدت ۲۴ ساعت در آون خلاء خشک شد. مقادیر پلیمر و نانوذره مصرفی برای هر نمونه در جدول ۳-۸ آورده شده است.

جدول ۷-۳ مشخصات نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از کوپلیمرهای ۵۲، ۶۰، ۶۱ و کلونیزیت 20A.

وزن نانوذره	وزن کوپلیمر	کد نمونه	کلونیزیت 20A	نام کوپلیمر
۰/۰۰۵	۰/۵	PIC-C20A-1	۱	PIC-P(MMA-co-AA)
۰/۰۱	۰/۵	PIC-C20A-2	۲	
۰/۰۲۵	۰/۵	PIC-C20A-5	۵	
۰/۰۵	۰/۵	PIC-C20A-	۱۰	
۰/۰۰۳۸	۰/۵	1I-C20A-1	۱	1I-P(MMA-co-AA)
۰/۰۰۷۵	۰/۵	1I-C20A-2	۲	
۰/۰۱۸۸	۰/۵	1I-C20A-5	۵	
۰/۰۳۷۵	۰/۵	1I-C20A-10	۱۰	
۰/۰۰۱۵	۰/۳	3I-C20A-1	۱	3I-P(MMA-co-AA)
۰/۰۰۳	۰/۳	3I-C20A-2	۲	
۰/۰۰۷۵	۰/۳	3I-C20A-5	۵	
۰/۰۱۵	۰/۳	3I-C20A-10	۱۰	

۳-۸ تهیه نانوکامپوزیت کوپلیمرهای ۵۲، ۶۰ و ۶۱ با استفاده از نانوذرات گرافن

اکسید

به منظور تهیه نانوکامپوزیت‌ها، مقادیر ۱٪، ۲٪، ۵٪ و ۱۰٪ وزنی از گرافن اکسید، به وسیله حمام فراصوت در حلال استون (۱۰ mL) پراکنده شدند. سوسپانسیون‌های به دست آمده به محلول‌هایی با مقادیر معین از کوپلیمرهای ۵۲، ۶۰ و ۶۱ در استون (۱۵ mL) اضافه شدند. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط با سرعت بالا هم زده شد و سپس در قالب‌های شیشه‌ای ریخته شد. پس از تبخیر حلال در دمای محیط، محصول نهایی به مدت ۲۴ ساعت در آون خلاء خشک شد. مقادیر پلیمر و نانوذره مورد استفاده برای هر نمونه در جدول ۳-۹ آورده شده است.

جدول ۳-۸ مشخصات نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از کوپلیمرهای ۵۲، ۶۰، ۶۱ و گرافن اکسید.

وزن نانوذره (g)	وزن کوپلیمر	کد نمونه	گرافن اکسید	نام کوپلیمر
۰/۰۰۵	۰/۵	PIC-GO-1	۱	PIC-P(MMA-co-AA)
۰/۰۱	۰/۵	PIC-GO-2	۲	
۰/۰۲۵	۰/۵	PIC-GO-5	۵	
۰/۰۵	۰/۵	PIC-GO-10	۱۰	
۰/۰۰۳۸	۰/۵	II-GO-1	۱	II-P(MMA-co-AA)
۰/۰۰۷۵	۰/۵	II-GO-2	۲	
۰/۰۱۸۸	۰/۵	II-GO-5	۵	
۰/۰۳۷۵	۰/۵	II-GO-10	۱۰	
۰/۰۰۱۵	۰/۳	3I-GO-1	۱	3I-P(MMA-co-AA)
۰/۰۰۳	۰/۳	3I-GO-2	۲	
۰/۰۰۷۵	۰/۳	3I-GO-5	۵	
۰/۰۱۵	۰/۳	3I-GO-10	۱۰	

۳-۹ سنتز پلی اورتان-اوره با استفاده از ۴-(۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-

۳،۵-دی آن

۳-۹-۱ سنتز ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-یدوفنیل)سمی کاربازید (۶۲)

۴-یدوبنزوئیل آزید (۴ g، ۱۴/۶۵ mmol) درون بالن دو دهانه حاوی تولوئن خشک (۷۰ mL) ریخته و مخلوط به مدت ۶ ساعت تحت جو آرگون رفلکس شد. پس از سرد شدن تا دمای محیط، ناخالصی‌های احتمالی به وسیله کیف بوختر جدا شد. محلول شفاف ۴-یدوفنیل ایزوسیانات (۵۱) به دست آمده در حمام یخ قرار گرفت و سپس محلولی از اتیل کربازات (۶۳) (۱/۵۶ g، ۱۵ mmol) در تولوئن خشک (۲۰ mL) طی ۱۵ دقیقه به آن اضافه شد. مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در دمای صفر درجه سانتیگراد هم زده و سپس به مدت ۳ ساعت رفلکس شد. رسوب سفید رنگ (۴/۸ g، بهره ۹۳٪) جدا و با تولوئن شسته شد (نقطه ذوب: ۲۲۰-۲۱۹ °C) [۱۷۱].

مشخصات طیفی:

IR (KBr): 3293, 3191, 3112, 2985, 1668, 1664, 1550, 1390, 1238, 1956, 827, 622 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, DMSO- d_6): 9, 8.7, 8.1 (s, NH), 7.6, 7.3 (dd, 4H, H-Ar), 4.1 (q, 2H, CH_2).

۳-۹-۱-۱ سنتز ۴-(۴-یدوفنیل)-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۳،۵-دی آن (IUr) (۶۴)

ترکیب ۱-اتوکسی کربونیل-۴-(۴-یدوفنیل)سمی کاربازید (۶۲) (۴/۵ g، ۱۲/۸ mmol) در یک بالن حاوی پتاسیم هیدروکسید ۴ مولار (۶۰ mL) ریخته شد. سوسپانسیون به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۵ °C به هم زده شد. پس از سرد شدن تا دمای محیط، مخلوط واکنش به یک ارلن ۲۵۰ mL منتقل شد. pH محلول به وسیله هیدروکلریک اسید ۳۰٪ به یک رسانده شد. مخلوط در حمام یخ سرد شد و سپس رسوب سفید

رنگ (g ۳/۷، بهره ۹۶٪) جدا شد. فرآورده واکنش به وسیله آب مقطر متبلور شد (نقطه ذوب: °C ۲۶۳-
(۲۶۰) [۱۷۱].

مشخصات طیفی:

IR (KBr): 3170, 3043, 1691, 1488, 1425, 1224, 1128, 1085, 830, 763, 642, 505 cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): 10.5 (s, NH), 7.9, 7.3 (dd, 4H, H-Ar).

۳-۹-۲ سنتز پیش پلیمر (۶۸) با استفاده از ۴،۴-دی فنیل متان دی ایزوسیانات و

پلی (اتیلن گلیکول)

مخلوطی از ۴،۴-دی فنیل متان دی ایزوسیانات (MDI) (g ۱/۰۲، ۴ mmol) و DMF خشک (۳۰ mL) در یک بالن دودهانه ۱۰۰ mL مجهز به همزن مغناطیسی، مبرد و ورودی گاز آرگون ریخته شد. مخلوط در دمای محیط به هم زده شد تا MDI به طور کامل حل شود. محلولی از پلی (اتیلن گلیکول) (g ۲، ۲ mmol) در DMF خشک (۱۰ mL) به مخلوط واکنش اضافه شد. دما به °C ۹۰ رسانده شده و واکنش تحت جو آرگون به مدت ۱۲ ساعت در این دما ادامه پیدا کرد.

۳-۹-۳ سنتز پلی اورتان-اوره رادیوپاک با استفاده از ۴-۴-یدوفنیل-۱،۲-۴-

تری آزولیدین-۳،۵-دی آن، تهیه ی پلیمر ۶۷

محلولی از ترکیب ۴-۴-یدوفنیل-۱،۲-۴-تری آزولیدین-۳،۵-دی آن (۶۴) (g ۰/۶۰۶، ۲ mmol) در حلال DMF خشک (۲ mL) تحت جو آرگون به محلول پیش پلیمر اضافه شد. واکنش به مدت ۳ ساعت در دمای °C ۹۰ و ۳ ساعت دیگر در دمای اتاق تحت جو آرگون به هم زده شد. محلول به دست آمده در قالب سیلیکونی به قطر ۶ cm ریخته شد و به مدت ۴۸ ساعت در آون خلاء در دمای °C ۸۰ قرار گرفت.

محصول واکنش به صورت فیلم نازک و انعطاف پذیر به دست آمد (g ۳/۶۲۶، بهره ۱۰۰٪).

مشخصات طیفی:

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): 9.7, 8.5 (s, NH), 7-8 (m, 20H, H-Ar), 4.3 (s, NH), 3.8 (s, 2H, CH₂), 3.4-3.7 (m, 91H, CH₂).

۳-۱۰-سنترز پلی اورتان-اوره با استفاده از ۴-فنیل-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۳،۵-دی آن

۳-۱۰-۱-سنترز ۱-اتوکسی کربونیل-۴-فنیل سمی کاربازید (۶۵)

محلولی از اتیل کربازات (۶۳) (g ۳/۰۳، mmol ۲۹/۲) در تولوئن خشک (۲۰ mL) طی ۱۵ دقیقه به محلول فنیل ایزوسیانات (۳/۶۲ mL، mmol ۲۹) در تولوئن خشک (۲۰ mL) در حمام یخ اضافه شد. مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در حمام یخ به هم زده شد؛ سپس به مدت ۳ ساعت رفلاکس گردید. رسوب سفید رنگ (g ۵/۵، بهره ۸۲٪) جدا و با تولوئن شسته شد (نقطه ذوب: °C ۱۷۰-۱۷۳) [۱۷۲].

مشخصات طیفی:

IR (KBr): 3359, 3211, 3047, 1709, 1668, 1550, 1320, 1250, 1050, 900, 750, 600, 580 cm⁻¹.

¹H-NMR (80 MHz, DMSO-d₆): 9, 8.8, 8 (br, NH), 7.3 (m, 5H, H-Ar), 4.1 (q, 2H, CH₂), 1.3 (t, 3H, CH₃).

۳-۱۰-۲-سنترز ۴-فنیل-۴،۲،۱-تری آزولیدین-۳،۵-دی آن (PhUr) (۶۶)

ترکیب ۱-اتوکسی کربونیل-۴-فنیل سمی کاربازید (۶۵) (g ۵، mmol ۲۲/۴) در یک بالن حاوی پتاسیم هیدروکسید ۴ مولار (۵۰ mL) ریخته شد. سوسپانسیون به مدت ۲ ساعت در دمای °C ۶۵ هم زده شد. پس از سرد شدن تا دمای محیط، مخلوط واکنش به یک ارلن ۲۵۰ mL منتقل شد. pH محلول به وسیله هیدروکلریک اسید ۳۰٪ به یک رسانده شد. مخلوط در حمام یخ سرد شد و سپس رسوب سفید رنگ (g)

۳/۸، بهره (۹۶٪) جدا گردید. محصول واکنش به وسیله آب مقطر متبلور شد (نقطه ذوب: °C ۲۰۳-۲۰۱) [۱۷۲].

مشخصات طیفی:

IR (KBr): 3427, 3057, 1774, 1684, 1599, 1500, 1442, 1223, 1111, 1072, 1001, 912, 769, 687, 629, 499 cm⁻¹.

¹H-NMR (80 MHz, DMSO-d₆): 10.4 (br, NH), 7.4 (m, 5H, H-Ar).

۳-۱۰-۳ سنتز پلی اورتان-اوره با استفاده از ترکیب ۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین-

۵،۳-دی آن، تهیه ی پلیمر ۶۹

محلولی از ترکیب ۴-فنیل-۱،۲،۴-تری آزولیدین-۵،۳-دی آن (۶۶) (g ۰/۳۵۴، ۲ mmol) در حلال DMF خشک (۲ mL) تحت جو آرگون به محلول پیش پلیمر اضافه ۶۸ شد. واکنش به مدت ۳ ساعت در دمای °C ۹۰ و ۳ ساعت دیگر در دمای محیط تحت جو آرگون به هم زده شد. محلول شفاف به دست آمده در قالب سیلیکونی ۶ cm ریخته شد و به مدت ۴۸ ساعت در آن خلاء در دمای °C ۸۰ قرار گرفت. محصول واکنش به صورت فیلم شفاف و انعطاف پذیر به دست آمد (g ۳/۳۷۴، بهره ۱۰۰٪).

مشخصات طیفی:

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): 10.5, 9.7, 8.5 (s, NH), 7.2-7.6 (m, 21H, H-Ar), 4.3 (s, NH), 3.8 (s, 2H, CH₂), 3.4-3.7 (m, 91H, CH₂).

۳-۱۱ تهیه نانوکامپوزیت پلیمر ۶۷ با استفاده از گرافن اکسید

مقادیر g ۰/۰۳۶ (۱٪ وزنی)، g ۰/۰۷۲ (۲٪ وزنی)، g ۰/۰۱۸ (۵٪ وزنی) و g ۰/۰۳۶ (۱٪ وزنی) از گرافن اکسید به وسیله حمام فراصوت در حلال DMF (۵ mL) پراکنده و قبل از قالب گیری به محلول

پلیمر ۶۷ اضافه شد. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به هم زده شد و سپس در قالب سیلیکونی با قطر ۶ cm ریخته شد و به مدت ۴۸ ساعت در آون خلاء در دمای 80°C قرار گرفت. نانوکامپوزیت‌ها به صورت فیلم‌های نازک و تیره رنگ به دست آمدند.

مراجع

- [1] P. -c. Cheng, G. -j. Jan, X-ray microscopy: instrumentation and biological applications, *Springer Science & Business Media*, **2012**.
- [2] S. J. Schambach, S. Bag, L. Schilling, C. Groden, M.A. Brockmann, Application of micro-CT in small animal imaging, *Methods*, 50 (**2010**) 2-13.
- [3] C. Badea, M. Drangova, D. Holdsworth, G. Johnson, In vivo small-animal imaging using micro-CT and digital subtraction angiography, *Physics in Medicine and Biology*, 53 (**2008**) R319.
- [4] A. H. Hielscher, Optical tomographic imaging of small animals, *Current Opinion in Biotechnology*, 16 (**2005**) 79-88.
- [5] R. Smith-Bindman, J. Lipson, R. Marcus, K. -P. Kim, M. Mahesh, R. Gould, A. B. De González, D. L. Miglioretti, Radiation dose associated with common computed tomography examinations and the associated lifetime attributable risk of cancer, *Archives of Internal Medicine*, 169 (**2009**) 2078-2086.
- [6] A. B. de González, M. Mahesh, K. -P. Kim, M. Bhargavan, R. Lewis, F. Mettler, C. Land, Projected cancer risks from computed tomographic scans performed in the United States in 2007, *Archives of Internal Medicine*, 169 (**2009**) 2071-2077.
- [7] H. Lusic, M. W. Grinstaff, X-ray-computed tomography contrast agents, *Chemical Reviews*, 113 (**2012**) 1641-1666.
- [8] G. Figueiredo, C. Brockmann, H. Boll, M. Heilmann, S.J. Schambach, T. Fiebig, M. Kramer, C. Groden, M.A. Brockmann, Comparison of digital subtraction angiography, micro-computed tomography angiography and magnetic resonance angiography in the assessment of the cerebrovascular system in live mice, *Clinical Neuroradiology*, 22 (**2012**) 21-28.
- [9] J. Hsieh, Computed tomography: principles, design, artifacts, and recent advances, *SPIE*

press, 2003.

[10] W. Krause, Delivery of diagnostic agents in computed tomography, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 37 (1999) 159-173.

[11] V. P. Torchilin, PEG-based micelles as carriers of contrast agents for different imaging modalities, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54 (2002) 235-252.

[12] F. Hallouard, N. Anton, P. Choquet, A. Constantinesco, T. Vandamme, Iodinated blood pool contrast media for preclinical X-ray imaging applications—a review, *Biomaterials*, 31 (2010) 6249-6268.

[13] K. M. Hasebroock, N. J. Serkova, Toxicity of MRI and CT contrast agents, *Expert Opinion on Drug Metabolism & Toxicology*, 5 (2009) 403-416.

[14] P. Aspelin, Why choice of contrast medium matters, *European Radiology Supplements*, 16 (2006) D22-D27.

[15] K. Himi, A. Takemoto, S. Himi, K. Hayasaka, Y. Okuhata, S. Urahashi, Y. Tanaka, T. Hirayama, Y. Katayama, M. Z. Hossain, Heat and pain sensations induced by arterial injection of low-osmolality contrast media: A comparison of patients' discomfort with ionic saline, nonionic glucose, and vasodilator nitrate, *Academic Radiology*, 3 (1996) S214-S217.

[16] R. Grainger, Osmolality of intravascular radiological contrast media, *The British Journal of Radiology*, 53 (1980) 739-746.

[17] C. Christiansen, X-ray contrast media—an overview, *Toxicology*, 209 (2005) 185-187.

[18] H. Katayama, K. Yamaguchi, T. Kozuka, T. Takashima, P. Seez, K. Matsuura, Adverse reactions to ionic and nonionic contrast media. A report from the Japanese Committee on the Safety of Contrast Media, *Radiology*, 175 (1990) 621-628.

[19] G. Jost, H. Pietsch, P. Lengsfeld, J. Hütter, M. A. Sieber, The impact of the viscosity and osmolality of iodine contrast agents on renal elimination, *Investigative Radiology*, 45 (2010) 255-261.

- [20] G. Jost, H. Pietsch, J. Sommer, P. Sandner, P. Lengsfeld, P. Seidensticker, S. Lehr, J. Hütter, M. A. Sieber, Retention of iodine and expression of biomarkers for renal damage in the kidney after application of iodinated contrast media in rats, *Investigative radiology*, 44 (2009) 114-123.
- [21] H. H. Schild, C. K. Kuhl, U. Hübner-Steiner, I. Böhm, U. Speck, Adverse events after unenhanced and monomeric and dimeric contrast-enhanced CT: a prospective randomized controlled trial, *Radiology*, 240 (2006) 56-64.
- [22] S. Morcos, H. Thomsen, J. Webb, Contrast-media-induced nephrotoxicity: a consensus report, *European Radiology*, 9 (1999) 1602-1613.
- [23] S. Pérez, D. Barceló, Fate and occurrence of X-ray contrast media in the environment, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387 (2007) 1235-1246.
- [24] W. Seitz, W. H. Weber, J. -Q. Jiang, B. J. Lloyd, M. Maier, D. Maier, W. Schulz, Monitoring of iodinated X-ray contrast media in surface water, *Chemosphere*, 64 (2006) 1318-1324.
- [25] P. Dawson, Chemotoxicity of contrast media and clinical adverse effects: a review, *Investigative Radiology*, 20 (1985) S84-S91.
- [26] S. Kiran, R. Joseph, Synthesis and characterization of X-ray opaque polycarbonate urethane: Effect of a dihalogenated chain extender on radiopacity and hemocompatibility, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 103 (2015) 2214-2224.
- [27] J. -M. Yang, Polymerization of acrylic bone cement using differential scanning calorimetry, *Biomaterials*, 18 (1997) 1293-1298.
- [28] R. R. Vivian, R. Ordinola-Zapata, C.M. Bramante, N. Bernardineli, R. B. Garcia, M. A. H. Duarte, I. G. de Moraes, Evaluation of the radiopacity of some commercial and experimental root-end filling materials, *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontology*, 108 (2009) e35-e38.
- [29] L. Sang, Z. Wei, K. Liu, X. Wang, K. Song, H. Wang, M. Qi, Biodegradable radiopaque

iodinated poly (ester urethane) s containing poly (ϵ -caprolactone) blocks: Synthesis, characterization, and biocompatibility, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 102 (2013) 1121-1130.

[30] G. Pekkan, A. Aktas, K. Pekkan, Comparative radiopacity of bone graft materials, *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery*, 40 (2012) e1-e4.

[31] F. Mottu, D. A. Rufenacht, A. Laurent, E. Doelker, Iodine-containing cellulose mixed esters as radiopaque polymers for direct embolization of cerebral aneurysms and arteriovenous malformations, *Biomaterials*, 23 (2002) 121-131.

[32] D. Mawad, H. Mouaziz, A. Penciu, H. Mehier, B. Fenet, H. Fessi, Y. Chevalier, Elaboration of radiopaque iodinated nanoparticles for in situ control of local drug delivery, *Biomaterials*, 30 (2009) 5667-5674.

[33] S. Kiran, N. R. James, A. Jayakrishnan, R. Joseph, Polyurethane thermoplastic elastomers with inherent radiopacity for biomedical applications, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 100 (2012) 3472-3479.

[34] N. R. James, A. Jayakrishnan, On imparting radiopacity to a poly (urethane urea), *Biomaterials*, 28 (2007) 3182-3187.

[35] A. Hagit, B. Soenke, B. Johannes, M. Shlomo, Synthesis and characterization of dual modality (CT/MRI) core-shell microparticles for embolization purposes, *Biomacromolecules*, 11 (2010) 1600-1607.

[36] P. Ghosh, M. Das, A.P. Rameshbabu, D. Das, S. Datta, S. Pal, A. B. Panda, S. Dhara, Chitosan derivatives cross-linked with iodinated 2, 5-dimethoxy-2, 5-dihydrofuran for non-invasive imaging, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 17926-17936.

[37] A. Galperin, S. Margel, Synthesis and characterization of new micrometer-sized radiopaque polymeric particles of narrow size distribution by a single-step swelling of uniform polystyrene template microspheres for X-ray imaging applications, *Biomacromolecules*, 7 (2006) 2650-2660.

- [38] S. Dawlee, A. Jayakrishnan, M. Jayabalan, Studies on novel radiopaque methyl methacrylate: glycidyl methacrylate based polymer for biomedical applications, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20 (2009) 243-250.
- [39] S. Dawlee, M. Jayabalan, Iodinated glycidyl methacrylate copolymer as a radiopaque material for biomedical applications, *Journal of Biomaterials Applications*, (2012) 28-37.
- [40] K. Davy, M. Anseau, C. Berry, Iodinated methacrylate copolymers as X-ray opaque denture base acrylics, *Journal of Dentistry*, 25 (1997) 499-505.
- [41] A. L. Carbone, M. Song, K. E. Uhrich, Iodinated salicylate-based poly (anhydride-esters) as radiopaque biomaterials, *Biomacromolecules*, 9 (2008) 1604-1612.
- [42] E. J. Boelen, C. S. van Hooy-Corstjens, S. K. Bulstra, A. Van Ooij, L.W. van Rhijn, L.H. Koole, Intrinsically radiopaque hydrogels for nucleus pulposus replacement, *Biomaterials*, 26 (2005) 6674-6683.
- [43] G. Agusti, O. Jordan, G. Andersen, É. Doelker, Y. Chevalier, Radiopaque iodinated ethers of poly (vinyl iodobenzyl ether) s: Synthesis and evaluation for endovascular embolization, *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (2015) 41791-41803.
- [44] K. A. Aamer, K. L. Genson, J. Kohn, M. L. Becker, Impact of polymer-bound iodine on fibronectin adsorption and osteoblast cell morphology in radiopaque medical polymers: tyrosine-derived polycarbonate blends as a model system, *Biomacromolecules*, 10 (2009) 2418-2426.
- [45] N. Moszner, U. Salz, A. M. Klester, V. Rheinberger, Synthesis and polymerization of hydrophobic iodine-containing methacrylates, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 224 (1995) 115-123.
- [46] H. Chen, M. M. Rogalski, J. N. Anker, Advances in functional X-ray imaging techniques and contrast agents, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 13469-13486.
- [47] E. Cortecchia, A. Pacilli, G. Pasquinelli, M. Scandola, Biocompatible two-layer tantalum/titania– polymer hybrid coating, *Biomacromolecules*, 11 (2010) 2446-2453.

- [48] L. Mazzocchetti, E. Cortecchia, M. Scandola, Organic–inorganic hybrids as transparent coatings for UV and X-ray shielding, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1 (2009) 726-734.
- [49] Q. Wang, D. Zhang, X. Yang, H. Xu, A. Q. Shen, Y. Yang, Atom-economical in situ synthesis of BaSO₄ as imaging contrast agents within poly (N-isopropylacrylamide) microgels using one-step droplet microfluidics, *Green Chemistry*, 15 (2013) 2222-2229.
- [50] M. Makita, K. Yamakado, A. Nakatsuka, H. Takaki, T. Inaba, F. Oshima, H. Katayama, K. Takeda, Effects of barium concentration on the radiopacity and biomechanics of bone cement: experimental study, *Radiation Medicine*, 26 (2008) 533-538.
- [51] I. Romero-Ibarra, E. Bonilla-Blancas, A. Sanchez-Solis, O. Manero, Influence of the morphology of barium sulfate nanofibers and nanospheres on the physical properties of polyurethane nanocomposites, *European Polymer Journal*, 48 (2012) 670-676.
- [52] H. R. Rawls, R. J. Granier, J. Smid, I. Cabasso, Thermomechanical investigation of poly (methylmethacrylate) containing an organobismuth radiopacifying additive, *Journal of Biomedical Materials Research*, 31 (1996) 339-343.
- [53] S. Deb, S. Abdulghani, J. Behiri, Radiopacity in bone cements using an organo-bismuth compound, *Biomaterials*, 23 (2002) 3387-3393.
- [54] M. Ginebra, L. Albuixech, E. Fernandez-Barragan, C. Aparicio, F. Gil, J. San Roman, B. Vazquez, J. Planell, Mechanical performance of acrylic bone cements containing different radiopacifying agents, *Biomaterials*, 23 (2002) 1873-1882.
- [55] E. Ingham, T. R. Green, M. H. Stone, R. Kowalski, N. Watkins, J. Fisher, Production of TNF- α and bone resorbing activity by macrophages in response to different types of bone cement particles, *Biomaterials*, 21 (2000) 1005-1013.
- [56] I. Cabasso, J. Smid, S. K. Sahni, Radiopaque miscible systems composed of poly (methyl methacrylate) and transition and nontransition metal salts: Spectroscopic, thermal, and radiographic characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 38 (1989) 1653-1666.

- [57] N. R. James, J. Philip, A. Jayakrishnan, Polyurethanes with radiopaque properties, *Biomaterials*, 27 (2006) 160-166.
- [58] S. Kiran, N. R. James, R. Joseph, A. Jayakrishnan, Synthesis and characterization of iodinated polyurethane with inherent radiopacity, *Biomaterials*, 30 (2009) 5552-5559.
- [59] Q. Yin, F. Y. Yap, L. Yin, L. Ma, Q. Zhou, L. W. Dobrucki, T. M. Fan, R. C. Gaba, J. Cheng, Poly (iohexol) nanoparticles as contrast agents for in vivo X-ray computed tomography imaging, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 13620-13623.
- [60] H. Lusic, M. W. Grinstaff, X-ray-computed tomography contrast agents, *Chemical Reviews*, 113 (2012) 1641-1666.
- [61] A. Boyde, F. A. Mccorkell, G. K. Taylor, R. J. Bomphrey, M. Doube, Iodine vapor staining for atomic number contrast in backscattered electron and X-ray imaging, *Microscopy Research and Technique*, 77 (2014) 1044-1051.
- [62] X. Wang, X. Geng, L. Ye, A. -Y. Zhang, Z. -G. Feng, Synthesis and characterization of radiopaque iodine-containing methacrylate-based polymers via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, *Frontiers of Materials Science in China*, 4 (2010) 366-375.
- [63] G. Lewis, Properties of acrylic bone cement: state of the art review, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 38 (1997) 155-182.
- [64] S. Kiran, N. R. James, A. Jayakrishnan, R. Joseph, Polyurethane thermoplastic elastomers with inherent radiopacity for biomedical applications, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 100 (2012) 3472-3479.
- [65] N. Moszner, U. Salz, A. M. Klester, V. Rheinberger, Synthesis and polymerization of hydrophobic iodine-containing methacrylates, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 224 (1995) 115-123.
- [66] M. Okamura, H. Uehara, T. Yamanobe, T. Komoto, S. Hosoi, T. Kumazaki, Synthesis and properties of radiopaque polymer hydrogels: polyion complexes of copolymers of

acrylamide derivatives having triiodophenyl and carboxyl groups and p-styrene sulfonate and polyallylamine, *Journal of Molecular Structure*, 554 (2000) 35-45.

[67] C. S. van Hooy-Corstjens, Y.B. Aldenhoff, M.L. Knetsch, L.E. Govaert, E. Arin, H. Erli, L.H. Koole, Radiopaque polymeric spinal cages: a prototype study, *Journal of Materials Chemistry*, 14 (2004) 3008-3013.

[68] S. Kiran, R. Joseph, Synthesis and characterization of a noncytotoxic, X-ray opaque polyurethane containing iodinated hydroquinone bis (2-hydroxyethyl) ether as chain extender for biomedical applications, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 102 (2014) 3207-3215.

[69] S. Li, J. Yu, M. B. Wade, G. M. Policastro, M. L. Becker, Radiopaque, iodine functionalized, phenylalanine-based poly (ester urea) s, *Biomacromolecules*, 16 (2015) 615-624.

[70] T. Wang, Z. Zhang, R. Song, X. Tuo, J. Wu, Radiopaque polyurethanes with flexible iodine-containing chain extender, *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (2015) 42693-42701.

[71] J. He, P. K. Vallittu, L. V. Lassila, Preparation and characterization of high radiopaque E-glass fiber-reinforced composite with iodine containing methacrylate monomer, *Dental Materials*, 33 (2017) 218-225.

[72] L. Sang, D. Luo, Z. Wei, M. Qi, X-ray visible and doxorubicin-loaded beads based on inherently radiopaque poly (lactic acid)-polyurethane for chemoembolization therapy, *Materials Science and Engineering: C*, 75 (2017) 1389-1398.

[73] C. Rode, A. Schmidt, R. Wyrwa, J. Weisser, K. Schmidt, N. Moszner, R.P. Gottlöber, K. Heinemann, M. Schnabelrauch, Synthesis and processability into textile structures of radiopaque, biodegradable polyesters and poly (ester-urethanes), *Polymer International*, 63 (2014) 1732-1740.

[74] A. Saritha, S. K. Malhotra, S. Thomas, K. Joseph, K. Goda, M. S. Sreekala, State of the Art–Nanomechanics, *Polymer Composites: Volume 2*, (2013) 1-12.

- [75] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, Nanocomposite science and technology, *John Wiley & Sons*, **2006**.
- [76] H. -H. Huang, B. Orlor, G. L. Wilkes, Ceramers: Hybrid materials incorporating polymeric/oligomeric species with inorganic glasses by a sol-gel process, *Polymer Bulletin*, 14 (**1985**) 557-564.
- [77] J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharaf, I. Jasiuk, Experimental trends in polymer nanocomposites—a review, *Materials Science and Engineering: A*, 393 (**2005**) 1-11.
- [78] M. Berta, C. Lindsay, G. Pans, G. Camino, Effect of chemical structure on combustion and thermal behaviour of polyurethane elastomer layered silicate nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (**2006**) 1179-1191.
- [79] J. E. Mark, C. -Y. Jiang, M. -Y. Tang, Simultaneous curing and filling of elastomers, *Macromolecules*, 17 (**1984**) 2613-2616.
- [80] A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for x-amino acids by e-caprolactam, *Journal of Material Research*, 8 (**1993**) 1174-1178.
- [81] J. Wen, G. L. Wilkes, Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach, *Chemistry of Materials*, 8 (**1996**) 1667-1681.
- [82] S. Pavlidou, C. Papaspyrides, A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 33 (**2008**) 1119-1198.
- [83] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, J. H. Lee, Recent advances in graphene based polymer composites, *Progress in polymer science*, 35 (**2010**) 1350-1375.
- [84] H. Kim, A. A. Abdala, C.W. Macosko, Graphene/polymer nanocomposites, *Macromolecules*, 43 (**2010**) 6515-6530.
- [85] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, Graphene-based polymer nanocomposites, *Polymer*, 52 (**2011**) 5-25.

- [86] R. Verdejo, M.M. Bernal, L. J. Romasanta, M. A. Lopez-Manchado, Graphene filled polymer nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 3301-3310.
- [87] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 3559-3592.
- [88] E. T. Thostenson, C. Li, T. -W. Chou, Nanocomposites in context, *Composites Science and Technology*, 65 (2005) 491-516.
- [89] D. Schmidt, D. Shah, E.P. Giannelis, New advances in polymer/layered silicate nanocomposites, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6 (2002) 205-212.
- [90] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28 (2000) 1-63.
- [91] S. Wang, M. Wang, Y. Lei, L. Zhang, “Anchor effect” in poly (styrene maleic anhydride)/TiO₂ nanocomposites, *Journal of materials science letters*, 18 (1999) 2009-2012.
- [92] D. Paul, L. M. Robeson, Polymer nanotechnology: nanocomposites, *Polymer*, 49 (2008) 3187-3204.
- [93] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Applied Clay Science*, 15 (1999) 11-29.
- [94] T. J. Pinnavaia, G.W. Beall, Polymer-Clay Nanocomposites, *John Wiley*, 2000.
- [95] S. Yariv, IR spectroscopy and thermo-IR spectroscopy in the study of the fine structure of organo-clay complexes, *Organo-Clay Complexes and Interactions*, 345 (2002) 462.
- [96] S. S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, 28 (2003) 1539-1641.
- [97] Y. -W. Mai, Z. -Z. Yu, Polymer Nanocomposites, *Woodhead publishing*, 2006.
- [98] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R.E. Gorga, Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview, *Journal of Composite Materials*,

40 (2006) 1511-1575.

[99] W. Xie, Z. Gao, K. Liu, W. -P. Pan, R. Vaia, D. Hunter, A. Singh, Thermal characterization of organically modified montmorillonite, *Thermochimica Acta*, 367 (2001) 339-350.

[100] W. Xie, Z. Gao, W. -P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite, *Chemistry of Materials*, 13 (2001) 2979-2990.

[101] W. Xie, R. Xie, W. -P. Pan, D. Hunter, B. Koene, L. -S. Tan, R. Vaia, Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonites, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 4837-4845.

[102] T. Fornes, D. Paul, Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, *Polymer*, 44 (2003) 4993-5013.

[103] D. Paul, Q. Zeng, A. Yu, G. Lu, The interlayer swelling and molecular packing in organoclays, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292 (2005) 462-468.

[104] H. Heinz, R. Vaia, R. Krishnamoorti, B. Farmer, Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: effect of chain length, head group structure, and cation exchange capacity, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 59-68.

[105] F. Djouani, F. Herbst, M. M. Chehimi, K. Benzarti, Synthesis, characterization and reinforcing properties of novel, reactive clay/poly (glycidyl methacrylate) nanocomposites, *Construction and Building Materials*, 25 (2011) 424-431.

[106] Y. -J. Huang, Y. -S. Ye, Y. -J. Syu, B. -J. Hwang, F. -C. Chang, Synthesis and characterization of sulfonated polytriazole-clay proton exchange membrane by in situ polymerization and click reaction for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 208 (2012) 144-152.

[107] S. Lee, J. Yoo, J. W. Lee, Water-assisted extrusion of polypropylene/clay nanocomposites in high shear condition, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*,

31 (2015) 317-322.

[108] M. Xia, W. Wu, F. Liu, P. Theato, M. Zhu, Swelling behavior of thermosensitive nanocomposite hydrogels composed of oligo (ethylene glycol) methacrylates and clay, *European Polymer Journal*, 69 (2015) 472-482.

[109] S. Lal, M. Datta, In vitro prolonged gastric residence and sustained release of atenolol using novel clay polymer nanocomposite, *Applied Clay Science*, 114 (2015) 412-421.

[110] T. Ramanathan, A. Abdala, S. Stankovich, D. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. Piner, D. Adamson, H. Schniepp, X. Chen, R. Ruoff, Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites, *Nature Nanotechnology*, 3 (2008) 327-331.

[111] J. E. Riggs, Z. Guo, D. L. Carroll, Y. -P. Sun, Strong luminescence of solubilized carbon nanotubes, *Journal of the American Chemical Society*, 122 (2000) 5879-5880.

[112] S. Wu, Q. He, C. Tan, Y. Wang, H. Zhang, Graphene-based electrochemical sensors, *Small*, 9 (2013) 1160-1172.

[113] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, B. Z. Jang, Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density, *Nano Letters*, 10 (2010) 4863-4868.

[114] M. Pumera, Graphene-based nanomaterials for energy storage, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 668-674.

[115] A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials*, 6 (2007) 183-191.

[116] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications, *Advanced Materials*, 22 (2010) 3906-3924.

[117] O. C. Compton, S. T. Nguyen, Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials, *Small*, 6 (2010) 711-723.

[118] N. Peres, The transport properties of graphene, *Journal of Physics: Condensed Matter*,

21 (2009) 323201-323210.

[119] D. Dragoman, M. Dragoman, Giant thermoelectric effect in graphene, *Applied Physics Letters*, 91 (2007) 203116-203119.

[120] K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud'Homme, I. A. Aksay, R. Car, Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, *Nano Letters*, 8 (2008) 36-41.

[121] S. Nandi, P. Routh, R. K. Layek, A. K. Nandi, Ethidium bromide-adsorbed graphene templates as a platform for preferential sensing of DNA, *Biomacromolecules*, 13 (2012) 3181-3188.

[122] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 2740-2749.

[123] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chemical Society Reviews*, 39 (2010) 228-240.

[124] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, J. H. Lee, Recent advances in graphene based polymer composites, *Progress in polymer science*, 35 (2010) 1350-1375.

[125] H. Kim, A. A. Abdala, C. W. Macosko, Graphene/polymer nanocomposites, *Macromolecules*, 43 (2010) 6515-6530.

[126] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, Graphene-based polymer nanocomposites, *Polymer*, 52 (2011) 5-25.

[127] R. Verdejo, M. M. Bernal, L. J. Romasanta, M. A. Lopez-Manchado, Graphene filled polymer nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 3301-3310.

[128] G. Gonçalves, P. A. Marques, A. Barros-Timmons, I. Bdkin, M. K. Singh, N. Emami, J. Grácio, Graphene oxide modified with PMMA via ATRP as a reinforcement filler, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 9927-9934.

[129] Y. -L. Li, C. -F. Kuan, C. -H. Chen, H. -C. Kuan, M. -C. Yip, S. -L. Chiu, C. -L.

Chiang, Preparation, thermal stability and electrical properties of PMMA/functionalized graphene oxide nanosheets composites, *Materials Chemistry and Physics*, 134 (2012) 677-685.

[130] V. H. Pham, T. T. Dang, S. H. Hur, E. J. Kim, J. S. Chung, Highly conductive poly (methyl methacrylate)(PMMA)-reduced graphene oxide composite prepared by self-assembly of PMMA latex and graphene oxide through electrostatic interaction, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4 (2012) 2630-2636.

[131] K. Zhang, W. L. Zhang, H. J. Choi, Facile fabrication of self-assembled PMMA/graphene oxide composite particles and their electroresponsive properties, *Colloid and Polymer Science*, 291 (2013) 955-962.

[132] S. N. Tripathi, P. Saini, D. Gupta, V. Choudhary, Electrical and mechanical properties of PMMA/reduced graphene oxide nanocomposites prepared via in situ polymerization, *Journal of Materials Science*, 48 (2013) 6223-6232.

[133] V. Mittal, Polymer nanocomposites: synthesis, microstructure, and properties, *Optimization of Polymer Nanocomposite Properties*, (2010) 1-19.

[134] S. Abedi, M. Abdouss, A review of clay-supported Ziegler–Natta catalysts for production of polyolefin/clay nanocomposites through in situ polymerization, *Applied Catalysis A: General*, 475 (2014) 386-409.

[135] V. Mittal, Polymer layered silicate nanocomposites: a review, *Materials*, 2 (2009) 992-1057.

[136] H. Dennis, D. Hunter, D. Chang, S. Kim, J. White, J. Cho, D. Paul, Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites, *Polymer*, 42 (2001) 9513-9522.

[137] R. A. Vaia, E. P. Giannelis, Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment, *Macromolecules*, 30 (1997) 8000-8009.

[138] R. A. Vaia, E. P. Giannelis, Lattice model of polymer melt intercalation in organically-

modified layered silicates, *Macromolecules*, 30 (1997) 7990-7999.

[139] E. Manias, H. Chen, R. Krishnamoorti, J. Genzer, E. Kramer, E. Giannelis, Intercalation kinetics of long polymers in 2 nm confinements, *Macromolecules*, 33 (2000) 7955-7966.

[140] A. H. Gomoll, A. Bellare, W. Fitz, T. S. Thornhill, R. D. Scott, P. R. Jemian, G. G. Long, A nano-composite poly (methyl-methacrylate) bone cement, in: MRS Proceedings, Cambridge Univ Press, (1999), pp. 399.

[141] I. Romero-Ibarra, E. Bonilla-Blancas, A. Sanchez-Solis, O. Manero, Influence of the morphology of barium sulfate nanofibers and nanospheres on the physical properties of polyurethane nanocomposites, *European Polymer Journal*, 48 (2012) 670-676.

[142] T. O. Ely, M. Sharma, W. Lesniak, D. L. Klippenstein, B. A. Foster, L. P. Balogh, Dendrimer nanocomposites as multifunctional X-ray contrast agents, in: MRS Proceedings, Cambridge Univ Press, 1064 (2007), 1006-1018.

[143] D. Chan, H. Titus, K. -H. Chung, H. Dixon, S. Wellinghoff, H. Rawls, Radiopacity of tantalum oxide nanoparticle filled resins, *Dental Materials*, 15 (1999) 219-222.

[144] R. A. Shiekh, I. Ab Rahman, N. Luddin, Modification of glass ionomer cement by incorporating hydroxyapatite-silica nano-powder composite: Sol-gel synthesis and characterization, *Ceramics International*, 40 (2014) 3165-3170.

[145] J. Nicholson, S. Hawkins, J. Smith, The incorporation of hydroxyapatite into glass-polyalkenoate ("glass-ionomer") cements: a preliminary study, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 4 (1993) 418-421.

[146] J. H. Yeum, Q. Sun, Y. Deng, Poly (vinyl acetate)/silver nanocomposite microspheres prepared by suspension polymerization at low temperature, *Macromolecular Materials and Engineering*, 290 (2005) 78-84.

[147] J. W. Cha, W. S. Lyoo, T. H. Oh, S. S. Han, H. G. Lee, Preparation of syndiotactic poly (vinyl alcohol) embolic particles with radiopacity, *Fibers and Polymers*, 15 (2014) 472-

479.

[148] H. Schulz, S. E. Pratsinis, H. Rügger, J. Zimmermann, S. Klapdohr, U. Salz, Surface functionalization of radiopaque Ta₂O₅/SiO₂, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 315 (2008) 79-88.

[149] H. Schulz, L. Mädler, S. E. Pratsinis, P. Burtscher, N. Moszner, Transparent Nanocomposites of Radiopaque, Flame-Made Ta₂O₅/SiO₂ Particles in an Acrylic Matrix, *Advanced Functional Materials*, 15 (2005) 830-837.

[150] L. Mädler, F. Krumeich, P. Burtscher, N. Moszner, Visibly transparent & radiopaque inorganic organic composites from flame-made mixed-oxide fillers, *Journal of Nanoparticle Research*, 8 (2006) 323-333.

[151] M. Kaur, M. D. Datta, Synthesis and Characterization of Biodegradable Clay-Polymer Nanocomposites for Oral Sustained Release of Anti Inflammatory Drug, *European Chemical Bulletin*, 2 (2013) 670-678.

[152] M. Datta, In vitro sustained delivery of atenolol, an antihypertensive drug using naturally occurring clay mineral montmorillonite as a carrier, *European Chemical Bulletin*, 2 (2013) 942-951.

[153] S. Seema, M. Datta, Organoclay Pluronic F68–montmorillonite, as a sustained release drug delivery vehicle for propranolol hydrochloride, *European Chemical Bulletin*, 3 (2014) 593-604.

[154] R. J. Zdrahala, I. J. Zdrahala, Biomedical applications of polyurethanes: a review of past promises, present realities, and a vibrant future, *Journal of Biomaterials Applications*, 14 (1999) 67-90.

[155] H. J. Hoppen, J. W. Leenslag, A. J. Pennings, B. van der Lei, P. H. Robinson, Two-ply biodegradable nerve guide: basic aspects of design, construction and biological performance, *Biomaterials*, 11 (1990) 286-290.

[156] J. De Groot, R. De Vrijer, A. Pennings, J. Klompaker, R. Veth, H. Jansen, Use of porous polyurethanes for meniscal reconstruction and meniscal prostheses, *Biomaterials*, 17 (1996) 163-173.

- [157] J. Zhang, T. M. Woodruff, R. J. Clark, D. J. Martin, R. F. Minchin, Release of bioactive peptides from polyurethane films in vitro and in vivo: Effect of polymer composition, *Acta biomaterialia*, 41 (2016) 264-272.
- [158] A. Mishra, B. P. Das Purkayastha, J. K. Roy, V. K. Aswal, P. Maiti, Nanoparticle controlled self-assembly in varying chain extended polyurethanes as potential nanobiomaterials, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 2260-2270.
- [159] O. Bayer, Das di-isocyanat-polyadditionsverfahren (polyurethane), *Angewandte Chemie*, 59 (1947) 257-272.
- [160] H. Khatoun, S. Ahmad, A review on conducting polymer reinforced polyurethane composites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (2017) 1-22.
- [161] J. Li, R. Hong, M. Li, H. Li, Y. Zheng, J. Ding, Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings, *Progress in Organic Coatings*, 64 (2009) 504-509.
- [162] P. D. Boatman, J. Urban, M. Nguyen, M. Qabar, M. Kahn, High-throughput synthesis and optimization of thrombin inhibitors via urazole α -addition and Michael addition, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 13 (2003) 1445-1449.
- [163] S. Mallakpour, M. Dinari, A green route for synthesis of different polyureas based on phenylurazole: rapid solid-state, microwave-assisted technique, *High Performance Polymers*, 22 (2010) 314-327.
- [164] S. Mallakpour, Z. Rafiee, A novel one-pot synthesis of 4-substituted 1, 2, 4-triazolidine-3, 5-diones, *Synlett*, 8 (2007) 1255-1256.
- [165] R. Simlot, R. A. Izydore, O. T. Wong, I. H. Hall, Hypolipidemic activity of 4-substituted 1, 2-diacyl-1, 2, 4-triazolidine-3, 5-diones in rodents, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 83 (1994) 367-371.
- [166] V. Kanagarajan, J. Thanusu, M. Ezhilarasi, M. Gopalakrishnan, Solvent-free one-pot synthesis, characterization, antibacterial and antifungal activities of novel spiro piperidinyll-1, 2, 4-triazolidine-3-thiones, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 47 (2011) 60-66.
- [167] S. Mallakpour, Z. Rafiee, Ionic liquids as novel and green media for clean synthesis of soluble aromatic-aliphatic poly (amide-ester) s containing hydroxynaphthalene urazole moiety, *Polymers for Advanced Technologies*, 19 (2008) 1015-1023.

- [168] S. Mallakpour, Z. Rafiee, Efficient combination of ionic liquids and microwave irradiation as a green protocol for polycondensation of 4-(3-hydroxynaphthalene)-1, 2, 4-triazolidine-3, 5-dione with diisocyanates, *Polymer*, 48 (2007) 5530-5540.
- [169] D. A. Gianolio, M. Lanfranchi, F. Lusardi, L. Marchiò, M.A. Pellinghelli, Synthesis and characterization of Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) complexes of 4-amino-1, 2, 4-triazolidine-3, 5-dione (urazine), *Inorganica Chimica Acta*, 309 (2000) 91-102.
- [170] Sh. Farhangi, (2008), MSc. thesis, "Synthesis and polycondensation of 4-(4-iodophenyl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione", Chem. Depart. Shahrood University of Technology.
- [171] S. E. Mallakpour, A new method for the oxidation of 4-phenylurazole to 4-phenyltriazolinedione, *Journal of Chemical Education*, 69 (1992) 238-241.
- [172] K. P. Menard, Dynamic Mechanical Analysis, A Practical Introduction, *CRC Press, Taylor & Francis Group*, (2008).

Abstract

One of the essential necessities and efficient features that can be added to biomaterials is radiopacity; since this advantage facilitates positioning and assessment of the devices using the non-destructive X-radiography technique. The radiopaque materials have been designed for a variety of medical applications such as embolization process, preparation of the implants and prosthesis, and also tracing a drug-loaded polymer or nanoparticle in the body. In a modern radiological diagnostic procedure, the radiopaque polymers are an excellent choice as contrast media since a proper insertion or implantation of prosthesis and implants has been achieved using the radiopaque biomaterials. These materials, due to the high electron density and X-ray absorption capacity, facilitate the evaluation of the tissues after a therapeutic treatment. Considering the importance of these polymers in the medical sciences, radiopaque polymers were prepared using different monomers.

The poly[(methyl methacrylate)-*co*-(*N*-(4-iodophenyl)acrylamide)] and poly[(methyl methacrylate)-*co*-(*N*-(3,4,5-triiodophenyl)acrylamide)] were synthesized using 4-iodophenyl isocyanate and 3,4,5-triiodophenyl isocyanate moieties, as radiopacifying agents. The radiopaque PUU was synthesized using 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate (MDI) and polyethylene glycol (PEG) ($M_n = 1000$). 4-(4-Iodophenyl)-1,2,4-triazolidine-3,5-dione was used as a novel chain extender and radiopacifying agent.

The iodinated copolymers were characterized by Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy, Gel Permeation Chromatography (GPC), Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy, elemental analysis and Energy Dispersive X-ray (EDX) spectroscopy, Differential Scanning Calorimetry (DSC), and Thermogravimetric Analysis (TGA). The composition and iodine content of the copolymers were demonstrated via the acid-base and potentiometric titrations, respectively. The radiopacity of the copolymers were investigated by X-radiography. To evaluate the biocompatibility of the iodinated copolymers, the MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide) assay was carried out on the human embryo 3T3 fibroblast cells (NIH3T3 cell line) according to the ISO10993-5 standard.

In order to modification of thermal and mechanical properties of the polymers, their nanocomposites were prepared using cloisite 20A and graphene oxide as the filler. The nanocomposites were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), scanning electron microscopy (SEM), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and X-ray diffraction (XRD).

Keywords: Radiopaque polymers, Radiopacity, Poly(methyl methacrylate), Polyurethane-urea, Nanocomposite, Cloisite 20A, Graphene oxide.



Shahrood University of Technology
Faculty of Chemistry

Ph.D Thesis in Organic Chemistry

**Preparation of iodinated polymeric nanocomposites to
evaluation of their opacity to X-ray**

Saeed Shiralizadeh

Supervisor(s):

Dr. Hossein Nasr-Isfahani

Dr. Ali Keivanloo

Advisor:

Prof. Mohammad Bakherad

January 2018