

الله أكبر

دانشکده فنی

گروه مهندسی نساجی

گرایش شیمی نساجی و علوم الیاف

بررسی خواص مهندسی نانوالیاف الکتروریسی شده ی

پلی اتاکا پرو لاکتون حاوی نانورس

از

مهسارستملو

اساتید راهنما:

دکتر مهدی نوری

دکتر جواد مختاری

زمستان ۱۳۹۰

تقدیم به دستان پرسخاوت پدرم

چشمان همیشه در انتظار مادرم

تقدیر و تشکر

از اساتید ارجمند، جناب آقای دکتر مهدی نوری و جناب آقای دکتر جواد مختاری به خاطر راهنمایی های با ارزش و دلسوزی های بی وقفه شان در انجام این پروژه قدردانی می کنم.

از مسئولین آزمایشگاه های گروه مهندسی نساجی سرکار خانم امام قلی پور، سرکار خانم مهندس غمگسار و سرکار خانم مهندس طهماسبی سپاسگزارم.

از خانم دکتر سیده زهره ترابی و خانم دکتر حوری سلیمان جاهی به خاطر راهنمایی های علمی و عملی شان قدردانی می کنم.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

آ.....	عنوان
ب.....	تقدیر و تشکر
پ.....	تقدیم
ت.....	فهرست مطالب
خ.....	فهرست جدول ها
د.....	فهرست شکلها
ز.....	چکیده فارسی
س.....	چکیده ی لاتین
ش.....	پیشگفتار

فصل اول : مقدمه و مروری بر منابع

۲.....	۱-۱- پلیمرهای زیست تخریب پذیر
۳.....	۲-۱- سیلیکات های لایه ای
۳.....	۱-۲-۱- تعریف
۵.....	۲-۲-۱- اصلاح رس
۶.....	۳-۲-۱- رس های اصلاح شده با ترکیبات آلی
۸.....	۳-۱- ساختار نانوکامپوزیت های سیلیکات های لایه ای
۹.....	۴-۱- روش های تهیه نانوکامپوزیت های حاوی رس
۹.....	۱-۴-۱- روش محلولی
۱۰.....	۲-۴-۱- روش پلیمریزاسیون در محل
۱۲.....	۳-۴-۱- روش ذوب
۱۲.....	۴-۴-۱- روش قالبی
۱۳.....	۵-۴-۱- روش سل-ژل
۱۳.....	۵-۱- خواص نانوکامپوزیت های پلیمری حاوی نانورس
۱۳.....	۱-۵-۱- تجزیه دینامیکی- مکانیکی

۱۳.....	۲-۵-۱- خواص کششی.....
۱۴.....	۳-۵-۱- دمای نرم شدگی.....
۱۴.....	۴-۵-۱- پایداری حرارتی.....
۱۵.....	۵-۵-۱- خاصیت ضدآتش.....
۱۵.....	۶-۵-۱- عبورناپذیری در مقابل گاز.....
۱۵.....	۶-۱- پلیمرهای زیست تخریب پذیر و انواع آن.....
۱۶.....	۱-۶-۱- تکنولوژی نانوکامپوزیت‌های پلیمری.....
۱۶.....	۷-۱- پلیمرهای زیست تخریب پذیر و نانوکامپوزیت‌های آن‌ها.....
۱۶.....	۱-۷-۱- پلیمرهای زیست تخریب پذیر از منابع تجدید شدنی.....
۱۷.....	۱-۱-۷-۱- پلی لاکتید (PLA) و نانوکامپوزیت‌های آن‌ها.....
۱۸.....	۲-۱-۷-۱- پلی اتا هیدروکسی بوتیریت (PHB) و نانوکامپوزیت‌های آن‌ها.....
۱۹.....	۳-۱-۷-۱- نشاسته ترموپلاستیک (TPS) و نانوکامپوزیت‌های آن‌ها.....
۲۱.....	۴-۱-۷-۱- پلیمرهایی با پایه روغن‌های گیاهی و نانوکامپوزیت‌های آن‌ها.....
۲۱.....	۵-۱-۷-۱- سلولزو نانوکامپوزیت‌های آن.....
۲۲.....	۶-۱-۷-۱- ژلاتین و نانوکامپوزیت‌های آن‌ها.....
۲۳.....	۷-۱-۷-۱- کیتوسان و نانوکامپوزیت‌های آن‌ها.....
۲۴.....	۲-۷-۱- پلیمرهای زیست تخریب پذیر از منابع نفتی.....
۲۵.....	۱-۲-۷-۱- پلی بوتیلن ساکسینیت و نانوکامپوزیت‌های آن‌ها.....
۲۵.....	۲-۲-۷-۱- پلی استرهای آلیفاتیک و نانوکامپوزیت‌های آن‌ها.....
۲۶.....	۱-۲-۲-۷-۱- پلی وینیل الکل و نانوکامپوزیت‌های آن.....
۲۷.....	۲-۲-۲-۷-۱- پلی کاپرولاکتون و نانوکامپوزیت‌های آن‌ها.....
۳۰.....	۸-۱- الکتروریسی و تهیه نانوالیاف.....
۳۲.....	۹-۱- تولید الیاف مخلوط pcl/clay.....
فصل دوم: تجربیات	
۳۵.....	۱-۲- مشخصات مواد.....

- ۳۵.....۱-۱-۲-مواد مصرفی.....
- ۳۵.....۲-۲-روش انجام آزمایش.....
- ۳۵.....۱-۲-۲-تهیه محلول ریسندگی.....
- ۳۶.....۳-۲-تعیین مشخصه های محلول ریسندگی.....
- ۳۶.....۱-۳-۲-ویسکومتری.....
- ۳۶.....۲-۳-۲-رسانایی سنجی.....
- ۳۶.....۴-۲-فرآیند الکترورسی.....
- ۳۸.....۵-۲-تعیین مشخصه های الیاف ریسیده شده.....
- ۳۸.....۱-۵-۲-اندازه گیری خواص مکانیکی الیاف.....
- ۳۸.....۲-۵-۲-اندازه گیری خواص حرارتی الیاف.....
- ۳۹.....۳-۵-۲-طیف سنجی مادون قرمز.....
- ۳۹.....۴-۵-۲-مطالعات میکروسکوپی.....
- ۳۹.....۵-۵-۲-اندازه گیری آبدوستی از طریق تست قطره.....
- ۴۰.....۶-۵-۲-تخریب پذیری.....
- ۴۰.....۷-۵-۲-کشت سلول.....

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

- ۴۲.....۱-۳-بررسی اثر نانورس بر روی مورفولوژی نانوالیاف نانوکامپوزیتی PCL/CL30B.....
- ۵۱.....۲-۳-اثر تغییر ولتاژ الکترورسی بر روی قطر الیاف الکترورسی شده.....
- ۵۳.....۳-۳-طیف سنجی مادون قرمز.....
- ۵۵.....۴-۳-خواص حرارتی نانوالیاف پلی اتاکا پرولاکتون و نانورس.....
- ۵۹.....۵-۳-بررسی خواص مکانیکی لایه های نانوالیاف.....

۳-۶- بررسی اثر نانورس بر خواص آبدوستی پلی اتاکاپرولاکتون.....۶۵

۳-۷- بررسی اثر نانورس بر تخریب پذیری پلی اتاکاپرولاکتون.....۶۵

۳-۸- کشت سلول.....۶۷

فصل چهارم : نتیجه‌ی نهایی و پیشنهادات

نتیجه‌ی نهایی.....۷۱

پیشنهادات.....۷۳

مراجع.....۷۴

ضمیمه.....۸۱

فهرست جدول‌ها

صفحه

عنوان

فصل اول : مقدمه و مروری بر منابع

جدول ۱-۱- فرمول شیمیایی و پارامترهای ساختاری برخی از متداول ترین سیلیکات های لایه ای.....۵

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

جدول ۱-۳- رسانایی برای درصدهای مختلف نانورس محلول پلیمری ۵٪.....۴۷

جدول ۲-۳- داده های کالریمتری مربوط به نانوکامپوزیت های PCL.....۵۶

جدول ۳-۳- دانسیته نانوالیاف PCL/CL30B.....۵۹

جدول ۴-۳- خواص مکانیکی لایه های مختلف PCL/CL30B.....۶۰

جدول ۳-۵- داده های مربوط به تست قطره.....۶۵

شکل‌ها

صفحه

عنوان

فصل اول : مقدمه و مروری بر منابع

- شکل ۱-۱- ساختار لایه‌های سیلیکات..... ۴
- شکل ۱-۲- افزایش فاصله لایه های خاک رس با افزایش طول زنجیر اصلاح کننده..... ۷
- شکل ۱-۳- تصویری از نانوکامپوزیت‌های پلیمر/سیلیکات های لایه ای..... ۸
- شکل ۱-۴- مراحل مختلف تهیه نانوکامپوزیت‌ها به روش محلولی..... ۹
- شکل ۱-۵- مراحل مختلف پلیمریزاسیون در محل..... ۱۰
- شکل ۱-۶- تهیه نانوکامپوزیت نایلون ۶ توسط فرآیند پلیمریزاسیون در محل..... ۱۰
- شکل ۱-۷- نمایش مراحل مختلف روش ذوب..... ۱۲
- شکل ۱-۸- ساختار مولکولی پلی لاکتید..... ۱۷
- شکل ۱-۹- ساختار مولکولی PHB..... ۱۹
- شکل ۱-۱۰- ساختار (الف) آمیلوز (ب) آمیلوپکتین..... ۱۹
- شکل ۱-۱۱- روش کار تولید نانوکامپوزیت های سبز پوشش داده شده..... ۲۱
- شکل ۱-۱۲- ساختار مولکول سلولز..... ۲۲
- شکل ۱-۱۳- ساختار مولکولی ژلاتین..... ۲۳
- شکل ۱-۱۴- ساختار مولکولی کیتوسان..... ۲۴
- شکل ۱-۱۵- ساختار مولکولی PBS..... ۲۵
- شکل ۱-۱۶- ساختار مولکولی PVA..... ۲۶
- شکل ۱-۱۷- ساختار مولکولی PCL..... ۲۷
- شکل ۱-۱۸- تصاویر XRD کامپوزیت‌ها قبل (خط پر) و بعد از (خط تیره) پلیمریزاسیون (شمایی که لایه لایه شدن مونومر (چپ) و لایه لایه شدن پلیمر (راست) را شرح می دهد..... ۲۸
- شکل ۱-۱۹- تصاویر XRD از C30B و نانوکامپوزیت‌هایی PCL/C30B با درصد وزنی مختلف C30B..... ۳۰

فصل دوم : تجربیات

شکل ۲-۱- ساختار مولکولی یون اصلاح کننده نانورس..... ۳۵

شکل ۲-۲- شمایی از دستگاه الکترورسی..... ۳۷

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

شکل ۳-۱- تصاویر میکروسکوپ نوری از ذرات و الیاف الکترورسی شده پلی اتاکاپرولاکتون با غلظت وزنی الف) ۴٪ ب) ۵٪

ج) ۶٪ د) ۷٪ ه) ۸٪ در ولتاژ ۱۵ kV..... ۴۲

شکل ۳-۲- گرانیروی بر حسب غلظت محلول های پلی کاپرولاکتون (برای اندازه گیری گرانیروی از spindle4 استفاده شده

است)..... ۴۳

شکل ۳-۳- رسانایی محلول های خالص ۴٪، ۵٪، ۶٪، ۷٪، ۸٪، ۱۰٪، ۱۲٪ و ۱۴٪ وزنی پلی اتاکاپرولاکتون..... ۴۳

شکل ۳-۴- تصاویر SEM و توزیع قطری از نانوالیاف نانوکامپوزیتی نانوکامپوزیتی حاوی ۰٪، ۱٪، ۳٪، ۵٪، ۹٪ و ۱۵٪

وزنی/وزنی پلی کاپرولاکتون و نمودار توزیع قطر آن ها در ولتاژ ۱۵ کیلوولت و غلظت نهایی پلیمر ۵٪..... ۴۶

شکل ۳-۵- گرانیروی بر حسب درصد های مختلف نانورس برای غلظت ۵٪ پلیمری..... ۴۷

شکل ۳-۶- تاثیر حضور نانورس و درصد آن بر الف) میانگین قطر نانوالیاف و ب) انحراف معیار نانوالیاف..... ۵۰

شکل ۳-۷- تصاویر SEM و توزیع قطری محلول حاوی ۵٪ وزنی/وزنی نانورس در ولتاژ الف) ۱۰ kV ب) ۱۵ kV

ج) ۲۰ kV..... ۵۱

شکل ۳-۸- تاثیر ولتاژ بر الف) میانگین قطر نانوالیاف و ب) انحراف معیار نانوالیاف..... ۵۲

شکل ۳-۹- تصویر طیف مادون قرمز مربوط به مخلوط پلی اتاکاپرولاکتون و نانورس الف) فاقد نانورس ب) حاوی ۱٪

(وزنی/وزنی) نانورس ج) حاوی ۵٪ (وزنی/وزنی) نانورس د) حاوی ۱۵٪ (وزنی/وزنی) نانورس..... ۵۴

شکل ۳-۱۰- ترموگراف PCL و نانوکامپوزیت های PCL/CL30B..... ۵۶

شکل ۳-۱۱- ترموگراف PCL و نانوکامپوزیت های PCL/CL30B تحت سرعت های مختلف الف) فاقد نانورس ب) حاوی ۵٪

نانورس ج) حاوی ۱۰٪ نانورس..... ۵۸

شکل ۳-۱۲- منحنی تنش- کرنش نانوکامپوزیت حاوی ۵٪ PCL و ۵٪ وزنی نانورس..... ۶۱

شکل ۳-۱۳- تاثیر حضور نانورس و درصد آن بر الف) استحکام ب) مدول یانگ ج) ازدیاد طول کامپوزیت نانوالیافی..... ۶۳

شکل ۳-۱۴- تصاویر SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ مربوط به آزمایش تخریب پذیری (الف) نانوالیاف فاقد نانورس قبل از آزمایش تخریب پذیری (الف) نانوالیاف فاقد نانورس ۷ روز پس از انجام آزمایش تخریب پذیری (الف) نانوالیاف فاقد نانورس ۱۴ روز پس از انجام آزمایش تخریب پذیری (ب) نانوالیاف حاوی ۵٪ (وزنی/وزنی) نانورس قبل از آزمایش تخریب پذیری (ب) نانوالیاف حاوی ۵٪ (وزنی/وزنی) نانورس ۷ روز پس از انجام آزمایش تخریب پذیری (ب) نانوالیاف حاوی ۵٪ (وزنی/وزنی) نانورس ۱۴ روز پس از انجام آزمایش تخریب پذیری (ج) نانوالیاف حاوی ۱۵٪ (وزنی/وزنی) نانورس قبل از آزمایش تخریب پذیری (ج) نانوالیاف حاوی ۱۵٪ (وزنی/وزنی) نانورس ۷ روز پس از انجام آزمایش تخریب پذیری (ج) نانوالیاف حاوی ۱۵٪ (وزنی/وزنی) نانورس ۱۴ روز پس از انجام آزمایش تخریب-پذیری.....۶۷

شکل ۳-۱۵- تصاویر SEM از نمونه‌های تحت کشت سلولی پس از یک هفته (الف) داربست فاقد نانورس (ب) داربست حاوی ۵٪ نانورس (ج) داربست حاوی ۱۰٪ نانورس.....۷۰

بررسی خواص مهندسی نانوالیاف الکتروریسی شده ی پلی اتاکاپرولاکتون حاوی نانورس

مهسا رستم‌لو

امروزه کامپوزیت‌های حاوی سیلیکات‌های لایه‌ای و مواد بیوپلیمر با توجه به خواص مکانیکی، الکتریکی، حرارتی بهبود یافته و علاوه بر آن زیست سازگاری مناسب، دارای کاربردهای فراوانی در زمینه های مختلف مانند مهندسی، پزشکی و بسیاری از صنایع دیگر هستند. ساختارهای مختلفی از این کامپوزیت‌ها تهیه شده است که ساختار لیفی، با توجه به آرایش یافتگی پرکننده و ساختمان نسبتاً تک بعدی، از جمله مهمترین آنها می باشد. در این پایان‌نامه نانوالیاف کامپوزیتی نانورس اصلاح شده-پلی اتاکاپرولاکتون با استفاده از روش الکتروریسی تهیه شد. خواص مختلف رئولوژیکی، مکانیکی و حرارتی نمونه های منتخب از محلول ریسندگی و نانوالیاف تهیه شده مورد بررسی قرار گرفتند. محلول‌های ریسندگی پلی اتاکاپرولاکتون - نانورس از خود رفتار غیرنیوتنی نشان داده و ویسکوزیته آن‌ها در اثر برش کاهش نشان داد. تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف تهیه شده، گویای این مطلب بودند که وجود نانورس کاهش میانگین قطر را سبب می‌شود که به دلیل افزایش رسانایی محلول ریسندگی می‌باشد. بررسی‌های صورت گرفته در زمینه خواص مکانیکی نانوالیاف پلی اتاکاپرولاکتون حاوی نانورس نشان‌دهنده ۶۲/۵٪ افزایش در مدول یانگ و ۹۲٪ افزایش در استحکام نمونه‌ها در اثر افزایش ۱٪ نانورس به نانوالیاف می‌باشد. نتایج بررسی گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) گویای این مطلب بودند که حضور پرکننده-های نانورسی تأثیری بر نقطه‌ی ذوب نانوالیاف حاصل ندارند اما میزان تبلور نانوالیاف کامپوزیتی در اثر حضور نانورس کاهش می‌یابد. در طیف مادون قرمز (FTIR) مربوط به نانوالیاف کامپوزیتی پلی اتاکاپرولاکتون - نانورس تغییرات چشمگیری در محل و شدت پیک‌ها مشاهده نشد که نشانگر اختلاط فیزیکی نانورس و پلی اتاکاپرولاکتون است. حضور نانورس سبب افزایش تخریب‌پذیری نانوالیاف کامپوزیتی تهیه شده، می‌گردد و با افزایش نانورس شرایط برای فرآیند کشت سلولی بهبود می‌یابد و چسبندگی سلول‌ها به سطح داربست‌های نانوالیافی افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی: پلی اتاکاپرولاکتون، نانورس، الکتروریسی، نانوالیاف، داربست

Abstract

A study on engineering properties of electrospun poly(ϵ -caprolactone) blend nanoclay

Mahsa Rostamloo

In recent years silicate layers-biopolymer composites showed diverse application in engineering and biomedical fields, due to superior mechanical, electrical and also biocompatibility. There is variety of structures based on silicate layers-biopolymer composite. Among them, composite nanofibers is an extremely important substrate due to oriented fillers and nearly one dimensional structure. In the present study composite nanofibers of nanoclay and poly(ϵ -caprolactone) were formed using electrospinning technique. Various rheological, mechanical and thermal properties of the selected samples were examined during the spinning dope preparation and after nanofiber spinning. poly(ϵ -caprolactone)-nanoclay spinning dope show non-Newtonian shear thinning behavior. Scanning electron microscopic (SEM) images further show that presence of nanoclay decreases the average of fiber diameter due to the increasing of conductivity in spinning dope. Mechanical testing showed 62.5% increase in Young's modulus and 92% increase in tensile stress for the poly(ϵ -caprolactone)-nanoclay composite nanofibers with the addition of 1.0 wt. % nanoclay. Differential scanning calorimetric (DSC) analysis reveal that presence of nanoclay filler has no effect on melting point of produced nanofiber but crystallinity of composite nanofiber decrease. The Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy showed that the combinations are physically and not chemically, because the sites of the peaks are stable without any remarkable changes. The presence of nanoclay improves biodegradation of composite nanofiber. By increasing percentage of nanoclay the condition of cell culture process will improve and cells cohesion to the nanofiber scaffold surface increase.

Key words : poly(ϵ -caprolactone), nanoclay, electrospinning, nanofiber, scaffold

پیش‌گفتار

یکی از معضلات بزرگی که علم پزشکی از دیرباز با آن درگیر بوده است، درمان و بازسازی بافت های معیوب و از کار افتاده می‌باشد. متداول ترین شیوه ی درمانی بافت های آسیب دیده روش پیوند است که خود این روش با مشکلات بسیاری از قبیل کمبود عضو اهدایی، هزینه‌های بالای پیوند و عوارض بعدی حاصل از پیوند بافت بیگانه روبرو می‌باشد. مهندسی بافت یک زمینه جدید و روشی نویدبخش جهت بازسازی بافت‌های آسیب دیده ارائه کرده است. هدف عمده مهندسی بافت گرفتن سلول از یک نمونه کوچک بافت و رشد و توسعه آن در خارج بدن و در نهایت انتقال آن به داخل بدن می باشد. برای ایجاد بافت، سلول‌ها بر روی لایه نانوالیاف قرار داده می‌شوند و مجموعه لایه و سلول در محلول‌های پیچیده‌ای از ترکیبات شناخته (نمک ها، آمینواسیدها، ویتامین ها) که غالباً اجزای سرم هم به آن‌ها اضافه می‌شود و محیط کشت نام دارد، رشد داده می‌شوند. براین اساس و با توجه به اینکه اندازه بیشتر اجزای موجود در ماتریس خارج سلولی مانند حفره ها و قطر الیاف تشکیل دهنده آن‌ها در حد نانومتر است در سال های اخیر کاربرد نانوالیاف در مهندسی بافت بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

برای تولید الیاف در مقیاس نانو روش‌های متعددی از قبیل سنتز در قالب، کشش، جداسازی فاز، خود اتصالی و الکتروریسی برای تولید وب نانوالیاف وجود دارد. در میان این روش‌ها، الکتروریسی به دلیل قابل کنترل بودن و همچنین تکرارپذیری و مقرون به صرفه بودن از اهمیت بیشتری برخوردار است. در فرایند الکتروریسی، پلیمر ذوب و یا در یک حلال مناسب حل شده و این محلول یا مذاب پلیمری در یک میدان الکتریکی قوی قرار خواهد گرفت. هنگامی که اختلاف پتانسیل الکتریکی به محلول یا مذاب پلیمری اعمال شود قطره ای از محلول که توسط فشار پمپ در نوک سوزن سرنگ ایجاد شده شدیداً شارژ گردید و بارهای الکتریکی در سطح قطره ایجاد می‌شود با افزایش ولتاژ و رسیدن آن به یک حد بحرانی این نیرو بر کشش سطحی قطره غلبه و یک جت پایدار از نوک مخروط خارج و به سمت صفحه جمع کننده سرعت می‌گیرد. پس از طی مسیر کوتاهی دافعه متقابل شارژهای حمل شده در سطح جت، موجب ایجاد ناپایداری‌هایی شده که بروز این ناپایداری‌ها جت را خم کرده و جت، مسیر خود را به صورت مارپیچی و شلاقی ادامه می‌دهد. جت در فاصله کم نوک نازل تا صفحه جمع کننده می‌تواند مسیر بیشتری طی کرده کشیده و نازک شود. سرانجام با تبخیر حلال و یا سرد شدن مذاب، لایه نانوالیاف بر روی صفحه جمع کننده حاصل می‌شود.

مواد مورد استفاده در تهیه لایه نانوالیاف مناسب مهندسی بافت می‌توانند طبیعی و یا مصنوعی باشند. مواد مصنوعی مورد استفاده در داربست‌ها شامل پلیمرهای تخریب پذیر توسط بدن و ژل‌ها می‌باشد و از جمله مواد طبیعی می‌توان به پلی ساکاریدها اشاره نمود. مواد مصنوعی دارای مزایای زیادی از قبیل خواص مکانیکی بالا، تخریب‌پذیری در محیط‌های بیولوژیکی و زیست سازگاری در این محیط‌ها می‌باشد و بدین ترتیب پلی‌لاکتیداسید، گلیکولیک اسید و کوپلیمرهای آن، پلی هیدروکسی

بوتیریت و پلی کاپرولاکتون و همچنین الکتروریسی زیست پلیمرها مانند ابریشم ، سلولز، کیتین و کولاژن نیز در زمینه های مهندسی بافت بسیار مورد بررسی قرار گرفته است.

پلی کاپرولاکتون یک پلی استر آلیفاتیک نیمه کریستالی و آبگریز است که توسط میکرواورگانیسمها به آرامی در محیط تخریب می شود. این پلیمر دمای انتقال شیشه ای (T_g) و نقطه ی ذوب (T_m) پایینی دارد و زنجیرهای آن بسیار انعطاف پذیر هستند. ازدیاد طول بسیار بالایی در نقطه ی پارگی داشته و مدول پایین از دیگر ویژگی این پلیمر است. پلی اتا کاپرولاکتون به علت خواص فیزیکی عالی، در دسترس بودن و زیست سازگار بودنش ماده ی مناسبی را برای مصارف پزشکی و کشاورزی فراهم می آورد. از جمله موادی که می تواند در بهبود خواص این پلیمر استفاده شود، نانورس است. نانورس ها، سیلیکات های لایه ای اصلاح شده ای هستند که در ساختار پلیمرها و مونومرها مورد استفاده قرار می گیرند. متداول ترین سیلیکات لایه ای مونت موریلونیت است که دارای شبکه کریستالی دوبعدی است و از لایه هایی با ضخامت ۱ نانومتر تشکیل شده است. این لایه ها شامل دو صفحه تتراهدرال سیلیکا پیوند خورده به یک صفحه میانی اکتا هدرال آلومینا می باشند. سیلیکات های لایه ای برای استفاده در ساختارهای پلیمری اصلاح یافته اند که به واسطه ی آن سازگاری فاز پلیمری و سیلیکاتی فراهم شده است. تاکنون سیلیکات های لایه ای اصلاح شده ی بسیاری تولید شده اند که با حضور خود در ساختار نانوالیاف افزایش خواص از جمله سختی، استحکام کششی، مدول کششی، تاب خمشی و ... را به همراه آورده اند. آنچه که در این میان حائز اهمیت است، این است که حضور نانوذرات رس، خواص زیست سازگاری پلیمر را کاهش ندهد و در کنار آن بهبود خواصها را برای نانوالیاف حاصل فراهم آورد. این نانوذرات می توانند در محلول های پلیمری پراکنده شوند و به شکل فیلم های نانوکامپوزیتی تولید شوند. الکتروریسی پلی کاپرولاکتون-نانوتیوپ کربن، پلی کاپرولاکتون-کولاژن-هیدروکسی آپاتیت، پلی کاپرولاکتون و نانورس و نانوکامپوزیت هایی از آن ها تاکنون گزارش شده است.

در این تحقیق تولید نانوالیاف کامپوزیتی پلی اتا کاپرولاکتون که حاوی درصد های مختلفی از نانورس اصلاح شده است، انجام گرفت. برای تولید این نانوالیاف فرآیند الکتروریسی مورد استفاده قرار گرفت. در ادامه ی کار سعی شد تا برخی خواص لایه های تهیه شده نظیر خواص مکانیکی (استحکام، مدول کششی و ...) ، خواص حرارتی، میزان جذب آب، بلورینگی لایه ها، سرعت تخریب پذیری مورد ارزیابی قرار گرفته و تاثیر نانورس و درصد نانورس بر روی این خواص، مورد مطالعه قرار گرفت و در پایان داربست های نانوکامپوزیتی تحت فرآیند کشت سلول قرار گرفتند.

فصل اول

مقدمه و مروری بر منابع

1-1- پلیمرهای زیست تخریب پذیر^۱

بعد از قرن ۲۰، فضای وسیعی برای رشد هرچه بیشتر پلاستیک‌ها در صنعت بسته بندی فراهم شده است. هزینه‌ی پایین تولید، کیفیت و زیبایی محصولات نهایی، از مهمترین فاکتورها، در تعیین سرعت رشد استفاده از پلاستیک‌ها برای صنعت بسته بندی است. امروزه پلاستیک‌ها، ۴۷٪ مواد اولیه، جهت بسته بندی مواد غذایی را به خود اختصاص داده‌اند که برای این منظور عموماً از پلی الفین‌هایی نظیر پلی پروپیلن^۲ (PP)، پلی اتیلن^۳ (PE)، پلی استایرن^۴ (PS)، پلی وینیل کلراید^۵ (PVC) و غیره که بیشتر آن‌ها از سوخت‌های فسیلی تولید شده‌اند و در محیط زیست دور انداخته می‌شوند و در انتهای زندگی به شکل خود به خود به زباله‌های تخریب ناپذیری تبدیل می‌گردند، استفاده می‌شود [۱].

در مورد اینکه چه اقداماتی در زمینه پسماند پلاستیکی در کاربردهای بسته‌بندی می‌توان انجام داد دو نظریه وجود دارد، (۱) زباله‌های پلاستیکی را در سایت‌های خاکریزی زمین انبار کرده و به عبارت دیگر مدفون ساخت. اما به علت سرعت بالای گسترش جامعه و مصرف بسیار کالاهای پلاستیکی، خاکریزهایی که بدین منظور ایجاد شده‌اند در یک زمانی به حجم وسیعی خواهد رسید و با مشکلات امروزه و توسعه‌ی آن‌ها برای نسل آینده این روش، روش مناسبی نخواهد بود. (۲) به استفاده مجدد از آنها بپردازیم که این روش به دو مرحله تقسیم می‌شود ابتدا به خاکستر تبدیل نمود و دوباره بازیابی نمایند. خاکستر نمودن زباله‌های پلاستیکی همیشه حجم وسیعی از گاز دی اکسید کربن را تولید می‌نماید و باعث می‌شود جهان از نظر حرارتی، افزایش دمای بسیاری پیدا کند و گاهی اوقات گازهای سمی ایجاد می‌کند که در آلودگی جهان بسیار تاثیرگذار خواهد بود. به عبارت دیگر مشکلات بازیافت این است که هزینه‌های بسیاری صرف انرژی و نیروی کار می‌گردد. پروسه‌های جدید تولید محصولات بسته‌بندی، علاوه بر هزینه‌های بالا، کیفیت پلاستیک اولیه را ندارد. براساس این پیش زمینه احتیاج مبرم برای توسعه هر چه بیشتر مواد پلیمری سبز که تولید آن‌ها شامل ایجاد مواد سمی و مضر نمی‌باشد و در نهایت به تولیدات زیست محیطی طبیعی تبدیل می‌شوند، احساس می‌شود. به همین دلیل تمامی جهان امروز در پی توسعه مواد زیست تخریب پذیر با خواص کنترل شده هستند و این موضوعی است که مطالعات بسیاری در مورد آن‌ها در عرصه‌های صنعتی، دانشگاهی و مهندسی انجام پذیرفته و می‌پذیرد [۱،۲].

¹ biodegradable

² polypropylene

³ polyethylene

⁴ polystyren

⁵ polyvinylchloride

تولید کامپوزیت‌هایی با استفاده از پرکننده‌های طبیعی و معدنی که به ترتیب مسیری را برای بهبود و پیشرفت برخی خواص- های پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر فراهم می‌آورد، صورت پذیرفته است. ثبات حرارتی، خواص‌های ممانعتی عبور گازها، استحکام، ویسکوزیته ذوب پایین و سرعت تخریب پذیری پایین از جمله خواص‌هایی هستند که توسط این سیستم‌های چندفازی در کامپوزیت‌های حاصل قابل دستیابی است. حضور نانوتقویت کننده‌هایی در پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، یک نقطه قوت در طراحی و تولید نانوکامپوزیت‌های سبز در کاربردهای مختلف فراهم می‌آورد.

کامپوزیت‌هایی که در آن‌ها ترکیبات تقویت‌کننده در ابعاد نانومتری ظاهر شده‌اند نانوکامپوزیت نامیده می‌شوند. این کامپوزیت‌های جدید به دلیل توزیع مناسب نانوذرات، با حضور درصد‌های پایینی از نانوپرکننده‌ها (کمتر از ۵٪ وزنی) نتایج بسیار مطلوبی را در خواص‌ها فراهم می‌آورند که به نسبت سطح و مساحت بالای این نانوذرات باز می‌گردد. امروزه حجم وسیعی از نانوتقویت‌کننده‌های نانوکامپوزیت‌ها را لایه‌های سیلیکاتی رس‌های معدنی تشکیل داده است، زیرا تولید و دسترسی این نانوتقویت‌کننده‌ها ساده و آسان است، هزینه‌ی تولید آن‌ها پایین بوده و از نظر زیست محیطی نیز مطلوب هستند و دوستدار محیط زیست شناخته می‌شوند [۳،۴].

۱-۲- سیلیکات‌های لایه‌ای

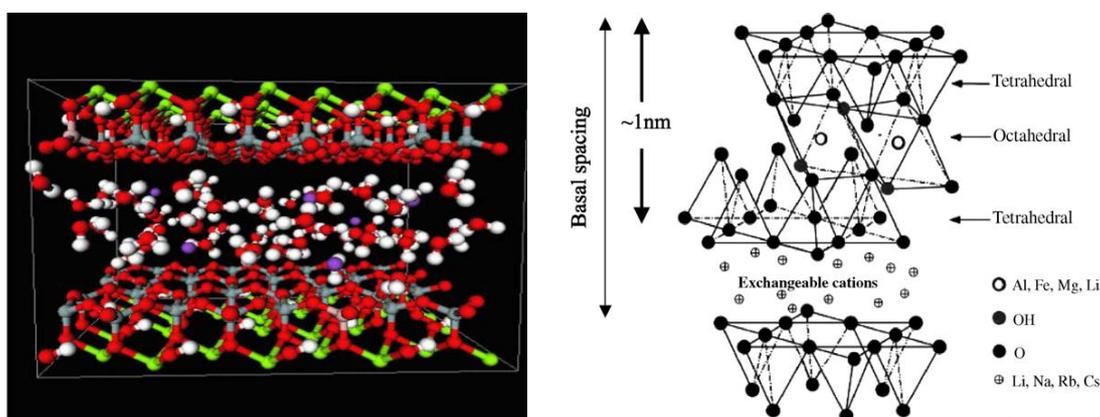
۱-۲-۱- تعریف

عبارت سیلیکات‌های لایه‌ای^۱ به رس‌های طبیعی مانند، مونت‌موریلونیت^۲ و همچنین سیلیکات‌های لایه‌ای سنتزی مانند ماگادیت^۳، میکا^۴، لاپونیت^۵ و فلوئورو هکتوریت^۶ اطلاق می‌شود [۵]. رس‌های طبیعی عموماً از دگرگونی خاکستر آتشفشان‌ها تولید می‌شوند. فشار در لایه‌های درونی و همچنین در پوسته‌ی زمین، انفجار و طغیان آتشفشان‌ها را سبب می‌شود. بارش باران و جریان باد موجب جابه‌جایی خاکسترها و رسوبات و تراکم آن‌ها در دریاچه‌ها شده و در نهایت موجب ایجاد رس می‌گردد [۶]. سیلیکات‌های لایه‌ای از لحاظ ساختاری به دو گونه‌ی ۲:۱ و ۱:۱ تقسیم‌بندی می‌شوند. ساختارهای ۲:۱ که تحت عنوان فیلوسیلیکات^۷ شناخته می‌شوند، بیشترین کاربرد را دارند. در میان خانواده فیلوسیلیکات، رس‌های متعلق به گروه‌های اسمکتیت^۸ با ساختار کریستالی، بیشترین کاربرد را به خود اختصاص داده‌اند [۷].

¹layered silicate
²montmorillonite
³magadite
⁴mica
⁵laponite
⁶fluorohectorite
⁷phyllosilicate
⁸smectite

سیلیکات‌های لایه‌ای نظیر اسمکتیت‌ها، دارای شبکه کریستالی دو بعدی می‌باشند، که از لایه‌هایی با ضخامت یک نانومتر متشکل از دو صفحه تتراهدرال سیلیکا که به یک صفحه میانی اکتا هدرال آلومینا یا منگنز پیوند خورده‌اند، تشکیل شده‌اند. ابعاد جانبی این لایه‌ها از ۳۰۰ آنگستروم تا چندین میکرون بسته به نوع سیلیکات متغییر می‌باشد. ساختار معمول نانولایه‌های اسمکتیت در شکل ۱-۱ نشان داده شده است [۸].

از قرار گرفتن لایه‌ها بر روی هم، فواصل منظم وان دروالس ایجاد می‌شود که بین لایه‌های^۱ یا گالری^۲ خوانده می‌شود. گروه‌های های قرار گرفته بر روی سطح لایه‌ها، بار منفی ایجاد می‌کنند که به طور طبیعی توسط کاتیون‌های قلیایی و قلیای خاکی موجود در بین لایه‌ها خنثی می‌شوند. فرمول بسته و ساختار شیمیایی برخی از سیلیکات‌های لایه‌ای در جدول ۱-۱ آمده است. M یک یون تک ظرفیتی است که در بین لایه‌ها قرار دارد و X درجه استخلاف‌های ایزومری می‌باشد که برای سیلیکات‌ها بین ۰/۵ و ۱/۳ است که این درجه به صورت ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)^۳ نیز بیان می‌شود. در ابعاد بزرگتر، هر لایه با نسبت طول و عرضی در حدود ۲۰۰-۱۰۰ نانومتر و ضخامتی در حدود ۱ نانومتر می‌باشد.



شکل ۱-۱-ساختار لایه‌های سیلیکات [۸]

در حدود ۵ تا ۱۰ عدد از لایه‌ها با هم، تولید ذرات اولیه را می‌کنند و مجموعه ذرات اولیه توده‌ای^۴ را با ابعاد ۱۰-۰/۱ میکرومتر ایجاد می‌کنند. شبکه‌های این لایه‌ها، از ۳۰۰ آنگستروم تا چند میکرون است. این لایه‌ها برای تشکیل توده‌هایی با فاصله‌ی منظم ناشی از نیروهای وان دروالس بازآرایی می‌شوند. جابه‌جایی^۳ با Al^{+3} یا Mg^{2+} یا Fe^{2+} یا Mg^{2+} با Li^{+} بار منفی ایجاد می‌کند که با کاتیون‌های قلیایی یا قلیای خاکی که در میان لایه‌ها قرار گرفته‌اند در تعادل قرار می‌گیرند. بیشتر

^۱interlayer

^۲gallery

^۳ Cation exchange capacity

^۴ aggregate