



سنتز بستر زیست تخریب پذیر بر پایه ی کیتوسان - پلی آکرلیک اسید در جهت تولید محلول کلوئیدی نانوذرات نقره با اندازه ی کمتر از ده نانومتر

فریده محمودزاده^{۱*}، مهدی حسین زاده^۲

۱- باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد مرند، دانشگاه آزاد اسلامی، مرند، ایران.

۲- استادیار دانشکده فنی مهندسی مرند-دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

فریده محمودزاده*^۳: mahmoodzadeh.farideh@gmail.com

کیتوسان، پلیمر طبیعی با زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری و فعالیت زیستی می باشد. اما حلالیت کم آن در آب و اکثر حلال های آلی، کاربرد آن را محدود کرده است. در این کار پژوهشی به منظور افزایش حلالیت کیتوسان در حلال های آلی، کیتوسان با فتالیک انیدرید واکنش داده شد. در ادامه کیتوسان پیوند شده با فتالیک انیدرید توسط معرف ۴- سیانو-۴- [فنیل کربوتیول] سولفانیل پنتانوئیک اسید به عنوان عامل RAFT اصلاح گردید تا امکان پلیمریزاسیون کنترل شده آکرلیک اسید بر روی کیتوسان مهیا گردد. با پلیمریزه کردن آکرلیک اسید بر حلالیت کیتوسان در آب و پایدارکنندگی کیتوسان افزوده شد و منجر به سنتز محلول کلوئیدی نانوذرات نقره با اندازه ی ۵ نانومتر گردید. ساختار و همچنین صحت سنتز ترکیبات سنتز شده با دستگاه طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، میکروسکوب الکترونی عبوری، میکروسکوب الکترونی پویشی، آنالیز ترموگراویمتری، دستگاه طیف سنج ماورای بنفش، دستگاه رزونانس مغناطیسی هسته مطالعه و بررسی شد.

کلمات کلیدی: کیتوسان - نانوکامپوزیت - پلیمریزاسیون RAFT - اصلاح کردن - پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده، نانوذرات نقره

۱- مقدمه

اکثر پلیمرهای متداول امروزی از نفت خام ساخته می شوند. با توجه به محدود بودن منابع نفتی و انرژی، این پلیمرها به تدریج با بیوپلیمرهای زیست تخریب پذیر، زیست سازگار، وبدون اثرات زیست محیطی، جانشین می شوند استفاده از پلیمریزاسیون رادیکالی زنده، برای پیوند پلیمر های طبیعی با پلیمر های سنتزی، باعث توانایی کنترل ساختار مولکولی در مقیاس اتمی و ماکروسکوپی در طراحی مواد می شود. برای این منظور، در سال های اخیر پلیمریزاسیون کنترل شده رادیکالی (CRP) مورد توجه بسیاری قرار گرفته است [۱-۳]. در روش CRP زمان انتشار رادیکال می تواند ساعت ها افزایش یابد و این امر امکان تهیه ی پلیمرهایی با جرم مولکولی معین و پخش شدگی کم و ساختارهای کنترل شده با کاربری مشخص را امکان پذیر می سازد. پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده با روش های مختلفی انجام پذیر است که از آن جمله می توان به پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم [۴]، پلیمریزاسیون حدواسط نیتروکسیدی [۵]، پلیمریزاسیون انتقال زنجیر افزایشی - گسستنی برگشت پذیر RAFT [۶-۷] اشاره نمود. پلیمریزاسیون RAFT به دلیل داشتن گروه های پایدار کننده ی قوی مانند گوگرد در تهیه ی نانو کامپوزیت ها بسیار موثر است. نانو کامپوزیت های پلیمری نسل

* Corresponding author: Young Researchers and Elite Club, Marand Branch, Islamic Azad University, Marand, Iran.

Email: mahmoodzadeh.farideh@gmail.com



جدیدی از مواد هستند که شامل یک ماتریس پلیمری و درصد کمی از یک تقویت کننده نانومتری هستند و در مقایسه با پلیمرهای مشابه خالص و کامپوزیت های متداول، به دلیل داشتن خواص مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی مطلوب تر، کاربرد وسیعی در زمینه های مختلف صنعتی و تحقیقاتی یافته اند. تقویت کننده های نانومتری به علت داشتن نسبت طول به قطر زیاد، ابعاد بسیار کوچک و میزان سطح بسیار بالا در مقایسه با تقویت کننده های معمولی باعث بهبود خواص پلیمر می شوند [۸-۱۰].

۲. روش انجام آزمایش

۲-۱- سنتز N- فتالوئیل کیتوسان

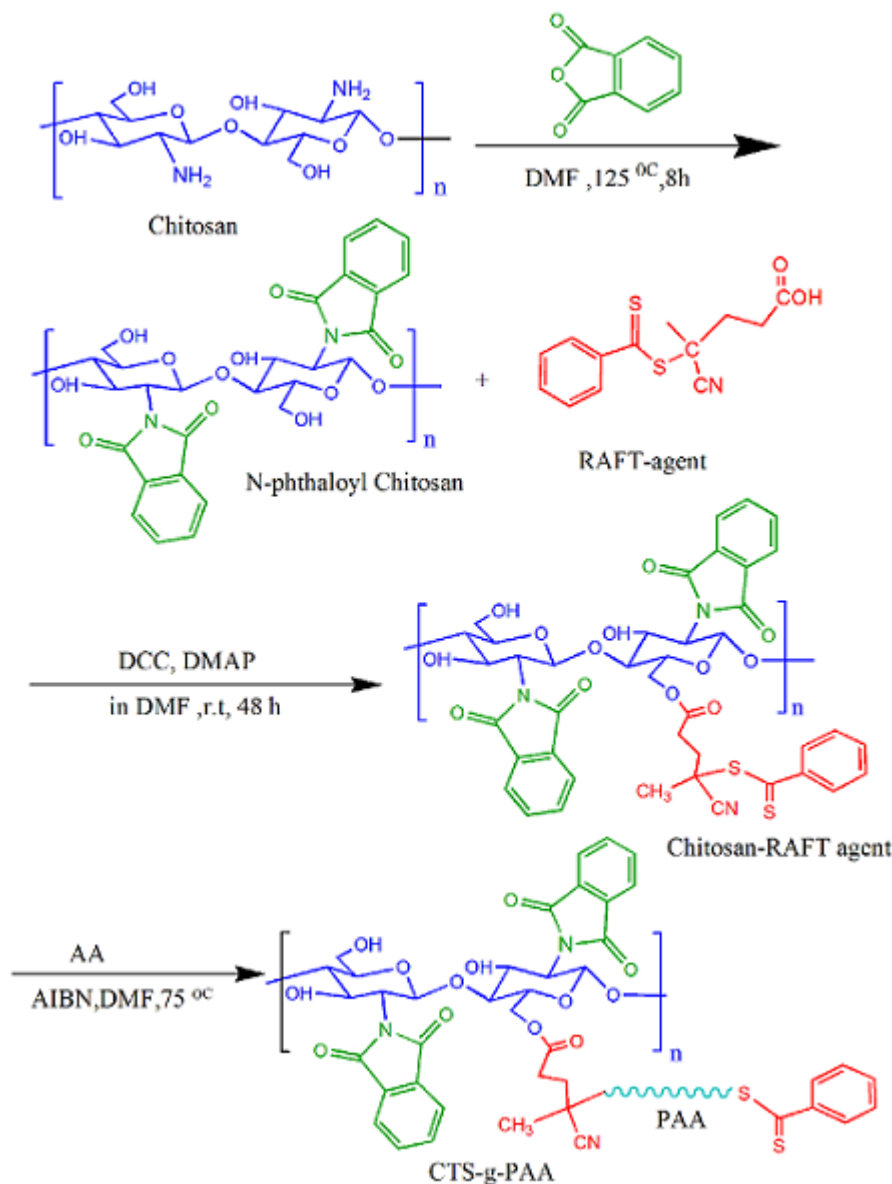
به یک محلولی از ۰/۸ گرم (۵/۶ میلی مول) فتالیک انیدرید در ۵/۷ میلی لیتر N,N دی متیل فرمامید خشک و ۰/۳ آب مقطر، ۰/۳ گرم (۱/۸۶ میلی مول پیرانوز) کیتوسان اضافه گردید. مخلوط واکنش تحت اتمسفر نیتروژن در ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۸ ساعت با هم زدن بازروانی شد. مخلوط قهوه ای مایل به زرد در دمای اتاق سرد شد و داخل آب یخ ریخته شد و روی یک صافی جمع آوری شد و با ۱۵۰ میلی لیتر متانول در دمای اتاق برای یک ساعت شسته شد. ۰/۴ گرم ماده ی پودری قهوه ای مایل به زرد بدست آمد بازده واکنش ۸۱ درصد شد.

۲-۲- سنتز N- فتالوئیل کیتوسان پیوندی با عامل (RAFT)

در یک بالون ۱۰۰ میلی لیتری، ۰/۲۹۲ گرم کیتوسان N- فتالوئیل دار (۱ میلی مول) در ۳۰ میلی لیتر DMF حل شد و بعد از حل شدن، ۰/۳۷ گرم (۱ میلی مول) ۴- سیانو-۴- [فنیل کربوتیو] سولفانیل [پنتانوئیک اسید سنتز شده طبق رفرنس [۱۱]. و ۰/۲۰۵ گرم (۱ میلی مول) ۳ دی سیکلو هگزیل کاربودی ایمید و ۰/۱۵ گرم (۰/۱۲ میلی مول) ۴- N,N دی متیل آمینو) پیریدین به بالون اضافه شد. واکنش برای ۴۸ ساعت در دمای اتاق تحت اتمسفر آرگون هم زده شد، رنگ محلول از قرمز به رنگ زرد تغییر کرد. مخلوط حاصل در آب یخ ریخته شد. رسوبات روی یک صافی جمع آوری گردید و با سوکسله حاوی حلال استون شستشو داده شد. سپس رسوبات به رنگ زرد، در دسیکاتور خشک گردید. ۰/۵ گرم پودر زرد رنگ با بازده ۷۰ درصد باقی می ماند.

۲-۳- سنتز پلی آکریلیک اسید بر روی کیتوسان اصلاح شده به روش RAFT

۰/۴۶۸ گرم (۰/۰۵ میلی مول) کیتوسان پیوندی با ۴- سیانو-۴- [فنیل کربوتیو] سولفانیل [پنتانوئیک اسید در ۵ میلی لیتر دی متیل فرمامید خشک و با استفاده از بهم زن مغناطیسی تحت اتمسفر آرگون همزده شد. بعد از حل شدن کامل ۰/۰۳۲ گرم آزوایزوبوتیرونیتریل (۰/۰۲ میلی مول) و ۱ گرم اکریلیک اسید تازه تقطیر شده اضافه شد. فرایند پلیمریزاسیون در ۷۰ درجه سانتی گراد برای ۷ ساعت تحت جریان گاز نیتروژن انجام شد. بعد از سرد شدن محلول در دمای اتاق، در بنزن رسوب داده شد و سپس صاف گردید. پلیمر سنتز شده در آون خلا در ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردید. سپس به شکل پودر درآمد و پودر زرد نگی راتشکیل داد.



شمای ۱: مراحل سنتز کیتوسان پیوندی با پلی اکریلیک اسید با استفاده از پلیمریزاسیون RAFT

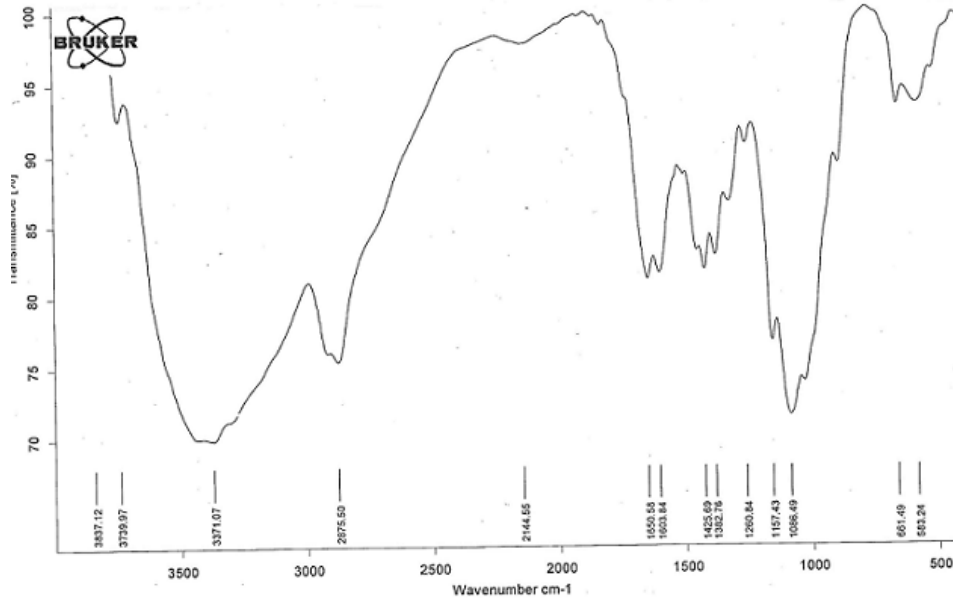
۳. نتایج و بحث

۳-۱- بررسی طیف FT-IR -N فتالوئیل کیتوسان

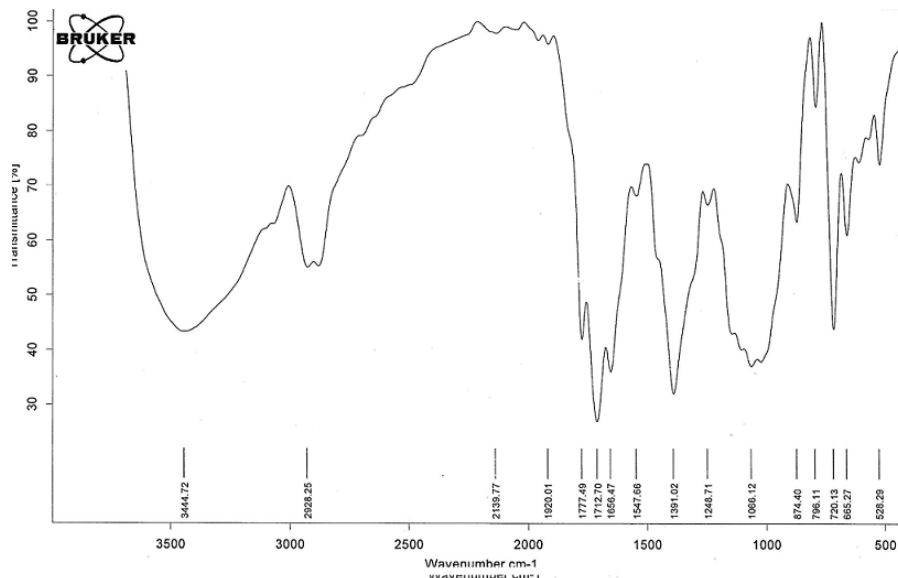
کیتوسان حاصل از استیل زدایی کیتین دارای درصدی گروههای آمید در ساختارش می باشد پس ارتعاشات کششی مشاهده شده در 1650cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی $\text{C}=\text{O}$ آمید می باشد. در کیتوسان -N فتالوئیل دار علاوه بر ارتعاشات آمیدی ارتعاشات $\text{C}=\text{O}$ ایمیدی در 1712 و 1777cm^{-1} نیز دیده می شود که نشان دهنده ی فتالوئیل دار شدن کیتوسان می باشد.



پیک مشاهده شده در محدوده ی $1-3444 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی OH در محدوده ی $1000-1150$ مربوط به حلقه ی پیرانوز می باشد و در $1-720 \text{ cm}^{-1}$ پیکی مربوط به حلقه ی آروماتیک مشاهده می شود که چنین پیکی در کیتوسان مشاهده نمی شود.



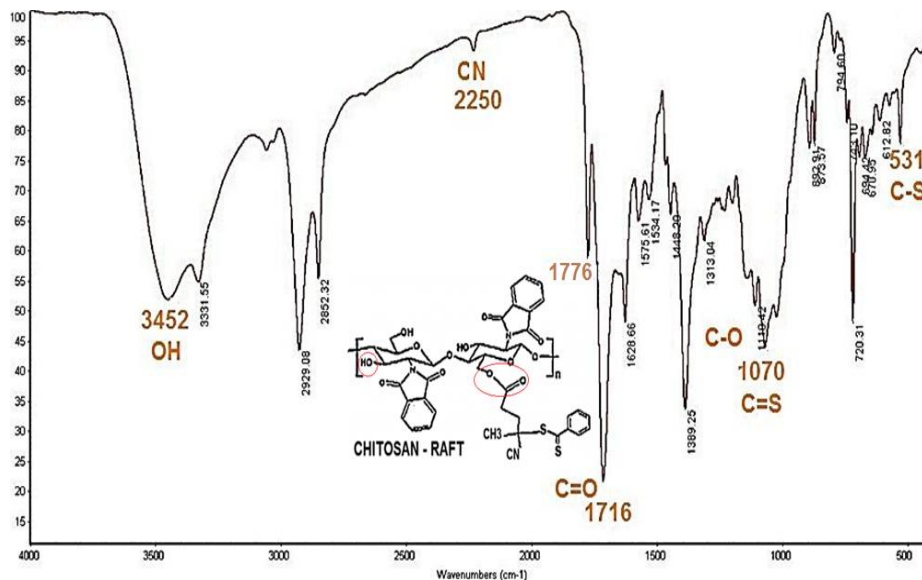
شکل ۱: طیف FT-IR کیتوسان



شکل ۲: طیف FT-IR N- فتالوئیل کیتوسان

۲-۳- بررسی طیف FT-IR N- فتالوئیل کیتوسان پیوندی با عامل RAFT
بعد از انجام استریفیکاسیون تغییراتی در منطقه جذبی OH کوپلیمر سنتز شده به خاطر تشکیل عامل استری مشاهده می

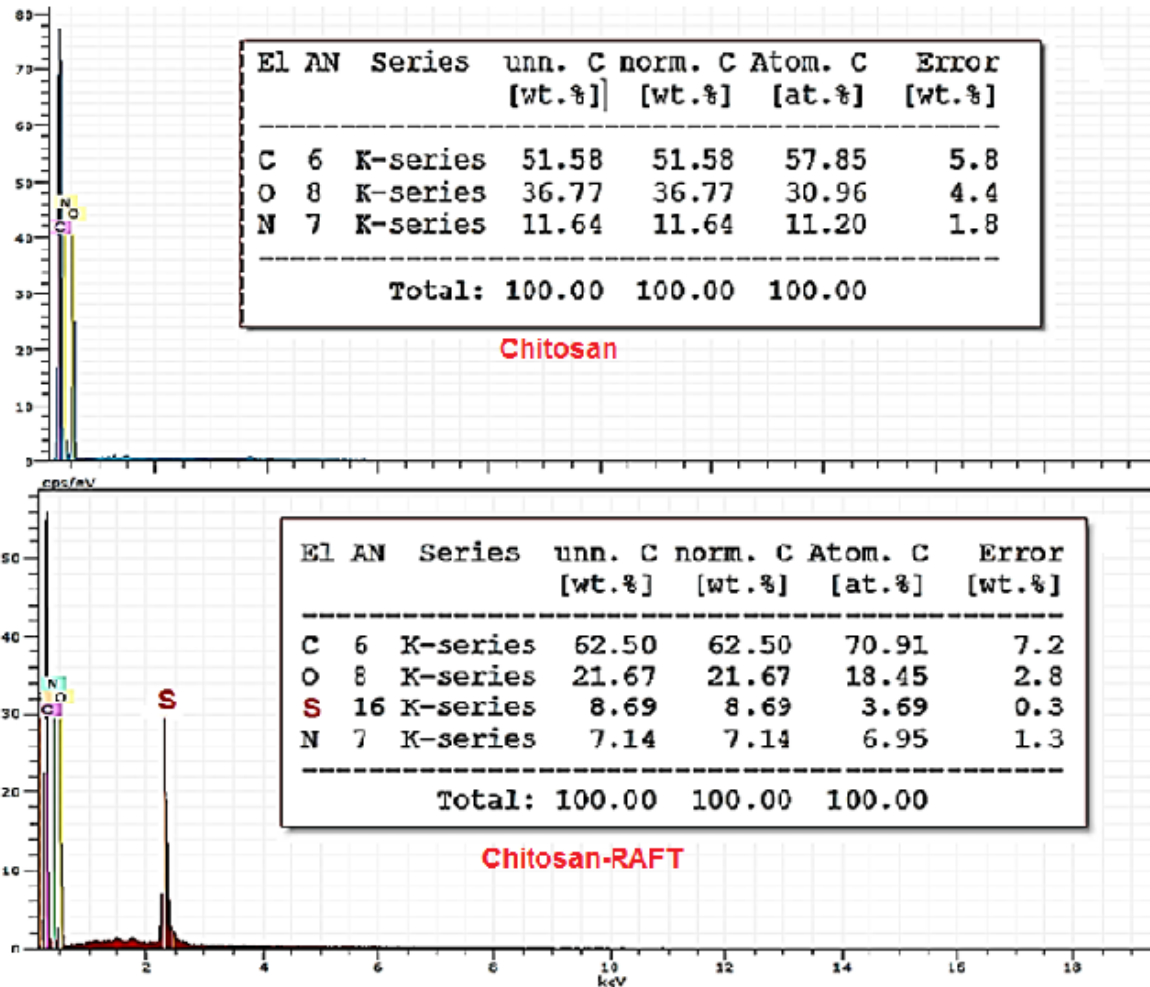
شود. ارتعاش کششی سیانید در 2250 cm^{-1} و ارتعاشات کششی C-S در طول موج 531 cm^{-1} مشاهده می شود. ارتعاشات C=S در 1070 cm^{-1} ظاهر می شود که همگی دلیلی بر پیوند کیتوسان با 4-سیانو-4- (فنیل کربوتیول) سولفانیل پنتانوئیک اسید می باشد.



شکل ۳: طیف FT-IR -N فتالوئیل کیتوسان پیوندی با عامل RAFT

۳-۳- بررسی آنالیز EDAX -N فتالوئیل کیتوسان پیوندی با 4-سیانو-4- (فنیل کربوتیول) سولفانیل پنتانوئیک اسید (RAFT)

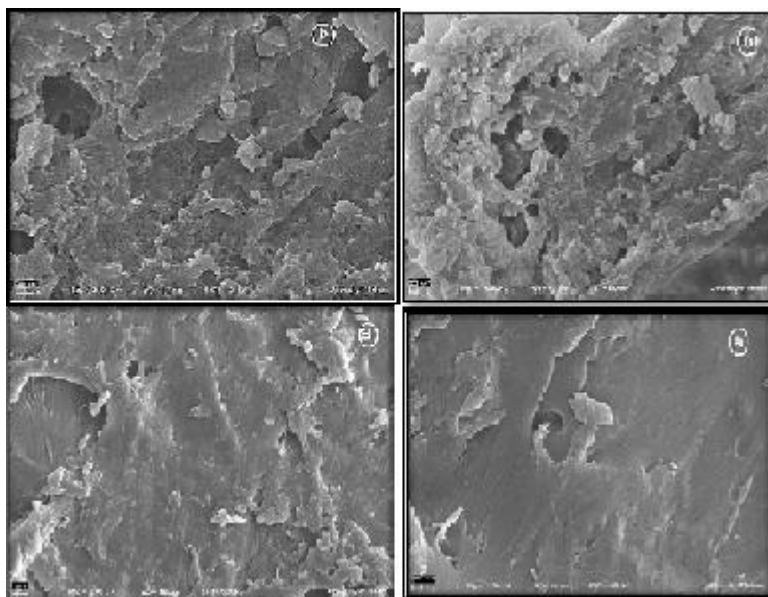
آنالیز عنصری ترکیب سنتز شده نشان می دهد که علاوه بر عناصر موجود در کیتوسان (کربن، اکسیژن، نیتروژن) عنصر گوگرد نیز به عناصر موجود اضافه شده است که نشان از سنتز 4-سیانو-4- (فنیل کربوتیول) سولفانیل پنتانوئیک اسید و پیوند آن با N- فتالوئیل کیتوسان می باشد. عناصر موجود در کیتوسان و N- فتالوئیل کیتوسان پیوندی با عامل RAFT با نسبت های مختلف در جداول نشان داده شده است.



شکل ۴: EDAX کیتوسان و N-فتالوئیل کیتوسان پیوندی با ۴-سیانو-۴-(فنیل کربوتیول) سولفانیل پنتانوئیک اسید (RAFT)

۳-۴ بررسی تصاویر SEM کیتوسان و N-فتالوئیل کیتوسان پیوندی با ۴-سیانو-۴-(فنیل کربوتیول) سولفانیل پنتانوئیک اسید (RAFT)

تصاویر SEM کیتوسان و N-فتالوئیل کیتوسان پیوندی با ۴-سیانو-۴-(فنیل کربوتیول) سولفانیل پنتانوئیک اسید با بزرگنمایی ۲۰۰ نانومتر در شکل ۵ نشان داده شده است همانطور که از تصاویر پیداست تصاویر SEM کیتوسان (a) حالت صاف و همواری دارد که بعد از پیوند دادن فتالیک انیدرید و عامل RAFT از حالت کریستالی خارج شده و برجستگی هایی را در تصویر SEM N-فتالوئیل کیتوسان پیوندی با ۴-سیانو-۴-(فنیل کربوتیول) سولفانیل پنتانوئیک اسید (b) مشاهده می شود که نشان از پیوند فتالیک انیدرید و عامل RAFT بر روی سطح کیتوسان می باشد.



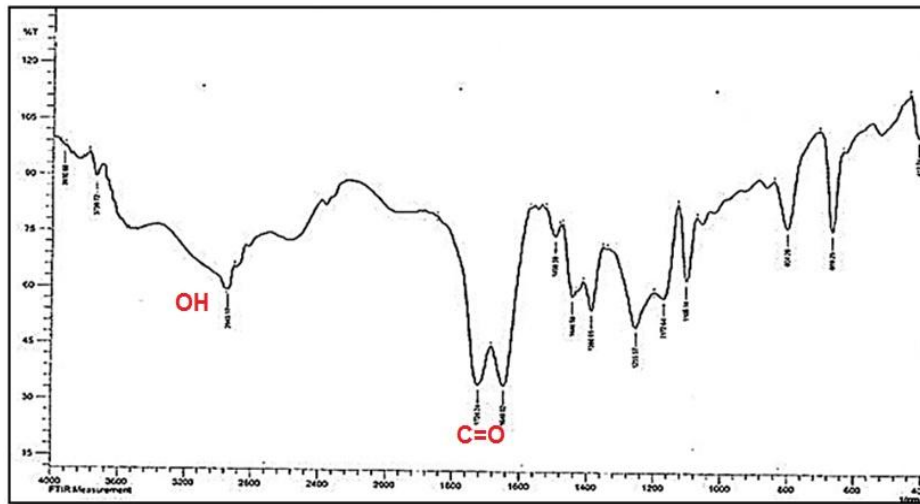
شکل ۵: تصویر SEM (a : کیتوسان (b) N- فتالوئیل کیتوسان پیوندی با عامل RAFT

۳-۵- بررسی کوپلیمر یزاسیون پیوندی عامل RAFT با پلی آکرلیک اسید

کیتوسان عامل دار شده با معرف RAFT ، در حلال دی متیل فرمامید خشک تحت اتمسفر آرگون به طور الکترومغناطیسی همزده می شود. بعد از حل شدن کامل آزوایزوبوتیرونیتریل به عنوان آغازگر رادیکالی و آکرلیک اسید به عنوان مونومر اضافه می شود. واکنش در دمای 70°C و به مدت ۷ ساعت انجام می شود. سپس محلول واکنش در بنزن رسوب داده شده و صاف می گردد و در خلا و در دمای 60°C خشک می شود.

۳-۶- بررسی طیف FT-IR کوپلیمر یزاسیون پیوندی عامل RAFT با آکرلیک اسید

با پلیمریزه شدن آکرلیک اسید با عامل RAFT باید خصوصیت پیک های مربوط به ارتعاشات کششی OH و گروه کربونیل افزایش پیدا کند. همانطور که در شکل نشان داده شده است خصوصیات پیکها در منطقه 1724 و 3400 cm^{-1} به دلیل افزایش گروه های کربونیل و هیدروکسیل بیشتر شده است.

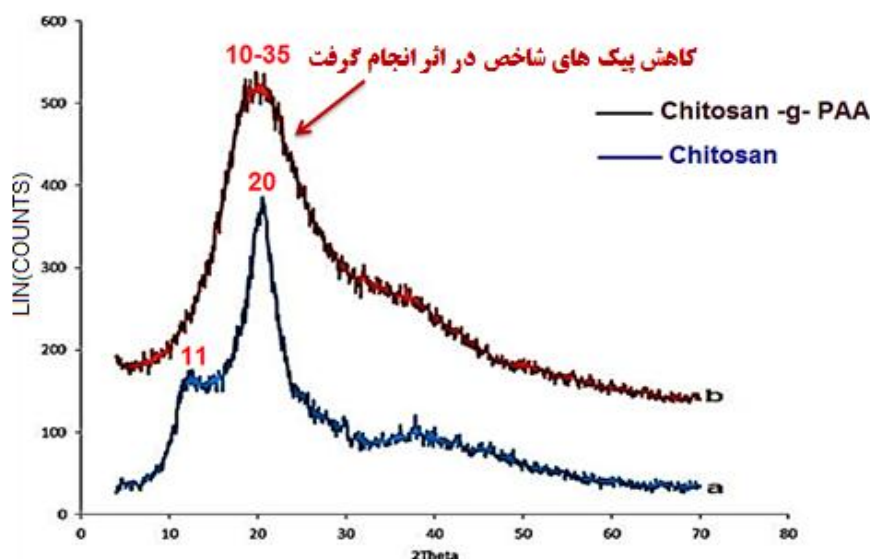


شکل ۶: طیف FT-IR کopolymer یزاسیون پیوندی عامل RAFT با آکرلیک اسید

۳-۷- بررسی طیف XRD کopolymer یزاسیون پیوندی عامل RAFT با پلی آکرلیک اسید

ناحیه پرتو X در طیف الکترومغناطیس در محدوده ی بین پرتو گاما و ناحیه طول موج فرابنفش قرار دارد. با استفاده از این ناحیه طیفی، می توان اطلاعاتی در خصوص ساختار، جنس ماده و نیز تعیین مقادیر عناصر بدست آورد. جامدات در مواجهه با پرتو X مانند یک توری سه بعدی عمل می کنند و الگوی پراش خاصی دارند که طبق قانون براگ در زوایای خاصی از تابش و انعکاس تداخل سازنده بوجود می آید و منجر به ایجاد یک قله در طیف می شود. توسط این دستگاه می توان فاز بلورین مواد معدنی (سنگ ها و کانی ها) و یا مواد دیگر (مواد صنعتی و مصنوعی دیگر) را بدست آورد. از این دستگاه نیز می توان جهت تعیین کیفی و نیمه کمی فازهای بلورین تشکیل دهنده نمونه ها استفاده نمود.

پیک های شاخص در طیف XRD نشان از بلورینگی ترکیب دارند کیتوسان خالص پیکی را در $2\theta = 11^\circ$ و 20° نشان می دهد اما برای کیتوسان پیوندی با پلی آکرلیک اسید پیک پهنی در $2\theta = 10-35^\circ$ مشاهده می شود که نشان دهنده ی کopolymer یز شده پلی آکرلیک اسید با کیتوسان و کاهش کریستالینیته کیتوسان و آمورف شدن کیتوسان پیوندی با پلی آکرلیک اسید می باشد.



شکل ۷: XRD (a) کیتوسان (b) کیتوسان پیوندی با پلی اکریلیک اسید

۳-۸- بررسی آنالیز ترموگراویمتری کوپلیمریزاسیون پیوندی عامل RAFT با پلی اکریلیک اسید

تجزیه ی گرمایی گروهی از فنونی است که در آنها یک خاصیت فیزیکی ماده و یا محصولات واکنشی آن، به صورت تابعی از دما اندازه گیری می شود، در حالی که جسم تحت یک برنامه دمایی کنترل شده قرار می گیرد (از دست دادن وزن با افزایش دما).

در یک تجزیه گرما وزن سنجی*(TGA)، جرم یک نمونه در یک جو کنترل شده، به طور پیوسته به صورت تابعی از دما یا زمان ثبت می گردد. در حالی که دمای نمونه (معمولا به طور خطی با زمان) افزایش داده می شود. نمودار جرم یا درصد جرم، به صورت تابعی از زمان را گرمانگاشت یا منحنی تجزیه ی گرمایی می نامند.

شکل ۸ ترموگرام کیتوسان را نشان می دهد. براساس داده ها آنالیز ترموگراویمتری برای کیتوسان خالص دو مرحله کاهش وزن نشان می دهد. مرحله ی اول در ۸۰ درجه سانتی گراد شروع می شود که ۶ درصد کاهش وزن نشان می دهد که به از دست دادن آب جذبی و شکستن پیوندهای آب مرتبط می باشد.

دومین مرحله در ۲۶۰ درجه سانتی گراد شروع می شود و تا ۳۹۵ درجه سانتی گراد ادامه دارد و کاهش وزن در حدود ۵۴ درصد می باشد و این کاهش وزن به تخریب گروه های آمین کیتوسان مربوط است و وزن باقیمانده بعد از ۵۰۰ درجه سانتی گراد در حدود ۴۰ درصد می باشد.

اما آنالیز ترموگراویمتری برای کوپلیمریزاسیون پیوندی متفاوت از کیتوسان خالص است و کاهش وزنی در محدوده ۱۳۰-۸۹ درجه سانتی گراد مشاهده می شود که به از دست دادن آب موجود در ترکیب مربوط است. بعد از این مرحله

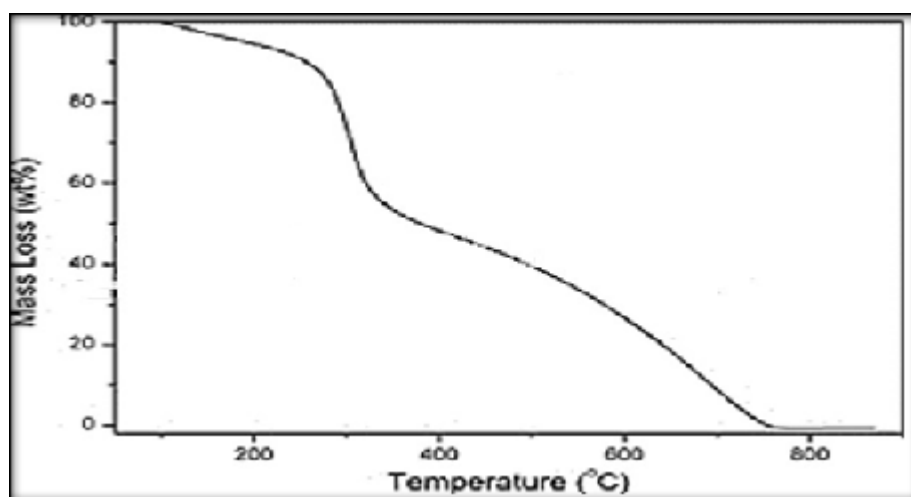
چهار مرحله کاهش وزن مشاهده می شود که اولین مرحله از ۱۳۴ تا ۲۱۹ درجه ی سانتی گراد می باشد کاهش وزن در این محدوده ۱۹/۵۳ درصد می باشد که به تخریب فتالیک انیدرید های پیوندی مرتبط می باشد.

دومین مرحله از ۲۱۹ تا ۳۰۴ درجه ی سانتی گراد می باشد که کاهش وزن در حدود ۱۵/۳۸ درصد می باشد. کاهش وزن در این مرحله به از دست دادن پیوندهای C-O-C گلیکوزیدی کیتوسان مربوط است و سومین مرحله از ۳۰۴ تا ۴۷۴ درجه ی سانتی گراد افزایش می یابد که در این محدوده ی دمایی کاهش وزن در حدود ۲۲/۳۲ درصد می باشد که به تخریب گروه های هیدروگسیل کربوکسیلیک اسید مرتبط می باشد چهارمین مرحله بین ۴۷۴ تا ۵۵۹ درجه ی سانتی گراد می باشد که در این محدوده ی دمایی تخریب پلیمر ۲۸/۳۱ درصد می باشد که به تخریب ساختار کیتوسان مربوط است.

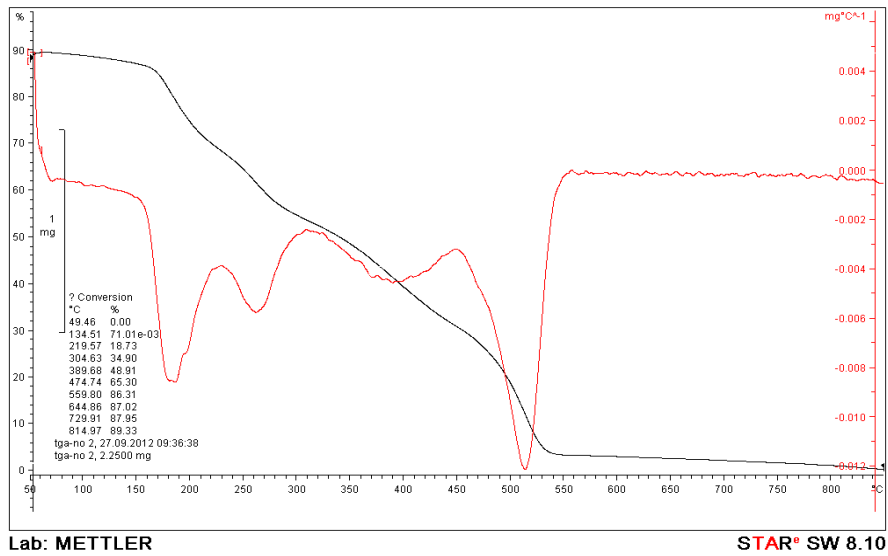
تخریب دمایی تا دمای ۸۱۴ درجه سانتی گراد ادامه می یابد ، تخریب پلیمر تا این دما در حدود ۸۹/۳۳ درصد می باشد. ۱۰/۶۷ درصد ترکیب بدون تخریب باقی مانده است.

باتوجه به دمای تخریب کیتوسان که در دمای ۳۹۵ درجه ی سانتی گراد افت شدیدی می کند. اما در کیتوسان پیوندی با پلی اکریلیک اسید در ۳۹۵ درجه سانتی گراد افت شدید دمایی مشاهده نمی شود که نشان می دهد پیوندهایی بر روی پلیمر انجام شده است .

چون کیتوسان دارای حالت کریستالی می باشد همانطور که در طیف XRD دیده می شود بعد از زدن پیوند از حالت کریستالینه خارج می شود و حالت آمورف را به خود می گیرد و باعث می شود پایداری حرارتی پایین بیاید. در این کار پژوهشی برای افزایش پایداری حرارتی از مونت موریلونیت استفاده شده است.



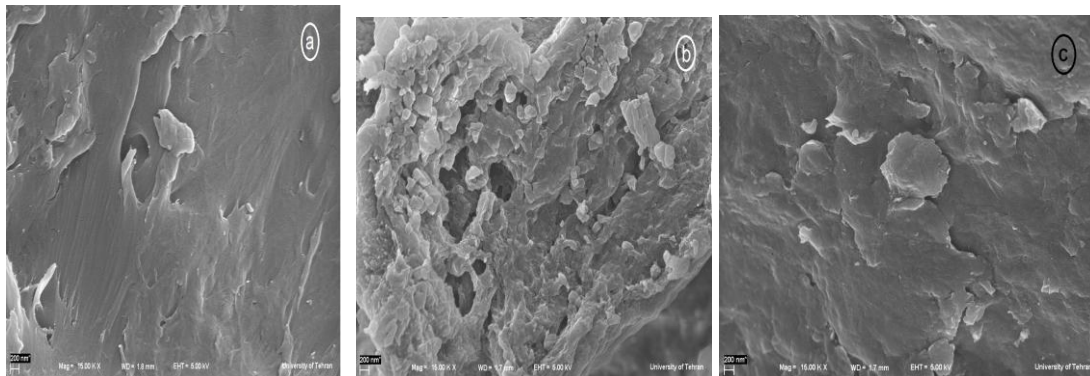
شکل ۸ : ترموگرام کیتوسان



شکل ۹: TGA و DTA برای کیتوسان پیوندی با پلی اکریلیک اسید

۳-۹- بررسی تصاویر SEM کوپلیمریزاسیون پیوندی عامل RAFT با اکریلیک اسید

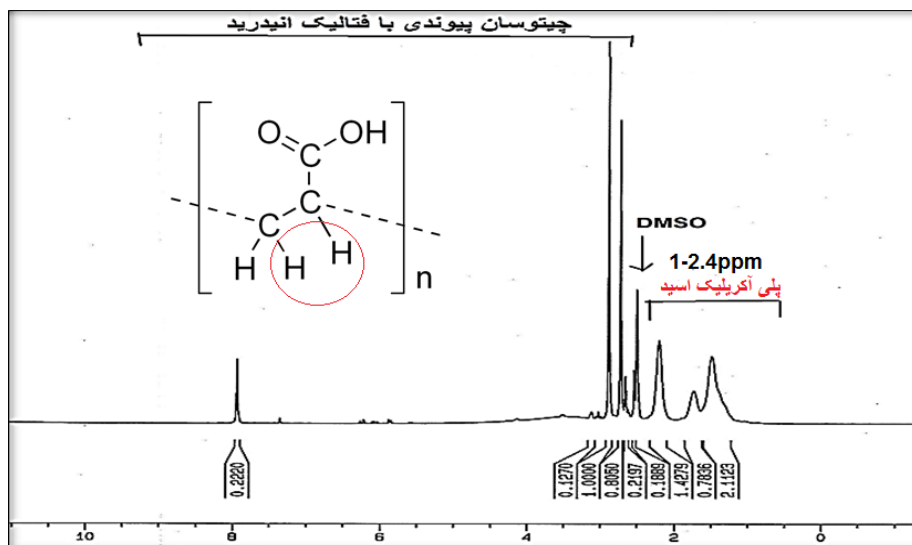
همانطور که مشاهده می شود کیتوسان حالت صاف و همواری دارد (a)، اما در اثر فتالوئیل دار شدن از حالت کریستالیت خارج می شود و پیوند هایی بر روی کیتوسان مشاهده می شود (b) سپس عامل RAFT بر روی کیتوسان پیوند زده می شود. از این عامل RAFT برای پلیمریزه کردن آکریلیک اسید استفاده می شود و آکریلیک اسید پلیمریزه شده حالت ژله ای بهم چسبیده به خود می گیرد که تصویر آن در شکل زیر مشاهده می شود. (C)



شکل ۱۰: تصویر SEM (a) کیتوسان (b) کیتوسان-N-فتالوئیل دار پیوندی با عامل RAFT (c) کوپلیمریزاسیون پیوندی کیتوسان با پلی اکریلیک اسید

۳-۱۰- بررسی طیف 1H-NMR کوپلیمریزاسیون پیوندی عامل RAFT با اکریلیک اسید

پروتن های پلی اکریلیک اسید در محدوده ۱-۲/۴ppm ظاهر می شوند که نشان از سنتز پلی اکریلیک اسید میباشد.



شکل ۱۱: طیف $^1\text{H-NMR}$ کوپلیمر یزاسیون پیوندی عامل RAFT با پلی آکریلیک اسید

۱۱-۳- بررسی تهیه محلول کلوئیدی پلیمر حاوی نانوذرات نقره

برای سنتز محلول کلوئیدی پلیمر حاوی نانوذرات نقره از کیتوسان پیوندی با پلی آکریلیک اسید به عنوان پایدار کننده ی نانوذرات نقره استفاده شد. تیول ها به عنوان پایدار کننده های خیلی قوی برای تهیه نانوذرات نقره عمل کردند. سدیم بورهیدرید به عنوان عامل کاهنده ی نقره های با بار مثبت واز دمای کم و سرعت چرخش زیاد هم زن مغناطیسی برای بدست آوردن نقره های با اندازه ی ریزتر به کار برده شد. برای مطمئن شدن از سنتز نانوذرات نقره باید با افزایش اولین قطره از سدیم بور هیدرید محلول در آب، رنگ محلول قهوه ای رنگ شود .



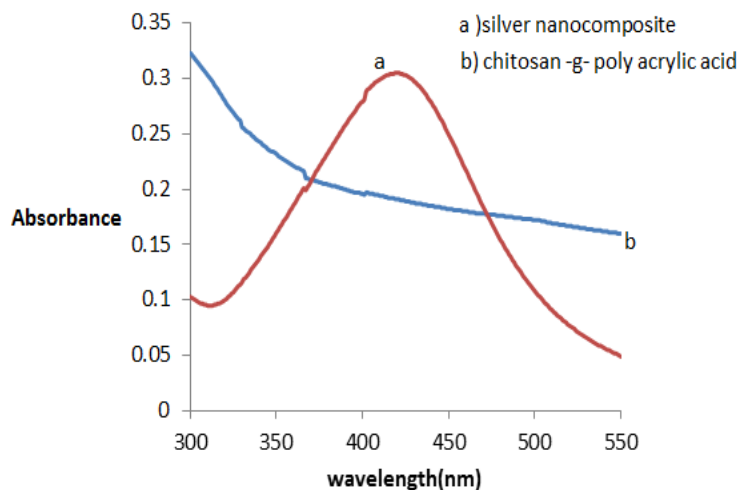
شکل ۱۲: محلول کلوئیدی قهوه ای رنگ نانو ذرات نقره

۱۲-۳- بررسی طیف (UV-VIS) محلول کلوئیدی پلیمر حاوی نانوذرات نقره

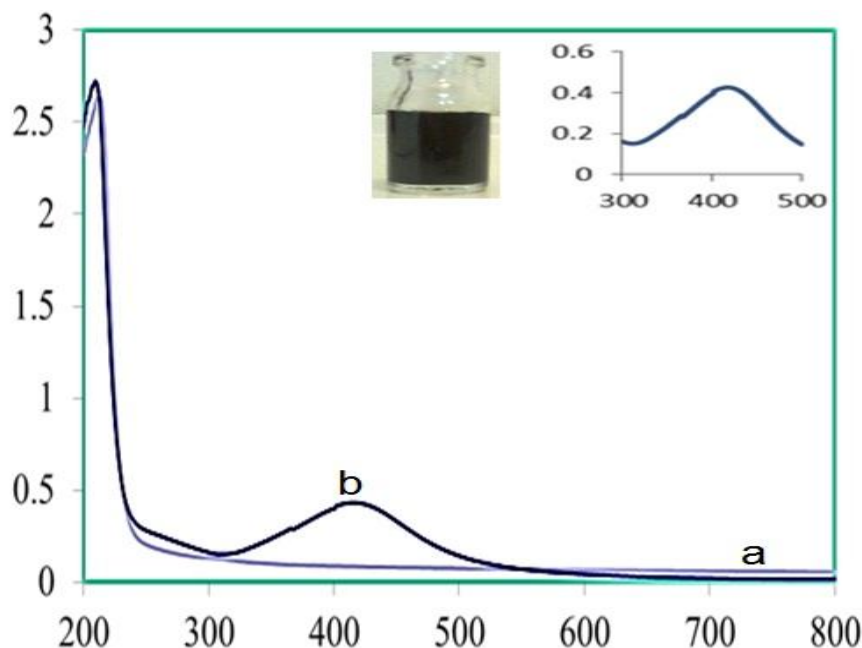
در این پژوهش نانوذرات نقره، به روش شیمیایی سنتز شد. روش شیمیایی شامل احیای یونهای فلزی به اتم های فلزی با ظرفیت صفر می باشد. این تکنیک اجازه ی کنترل اندازه و شکل نانوذرات را به ما می دهد. از این روروش خیلی مناسبی می باشد.

محلول کلونیدی پلیمر حاوی نانوذرات نقره به دلیل دارا بودن باند جذبی پلاسمون رزونانس سطحی دارای رنگ زرد درخشان و روشن هستند. بنابراین تشکیل محلول کلونیدی نانوذرات نقره را می توان با استفاده از آنالیز طیف فرابنفش- مرئی در محلول های آبی تایید کرد.

رزونانس پلاسمون سطحی به نوسانات مشترک الکترون های روی سطح نانوساختارهای فلزی گفته می شود که در برابر پاسخ به یک محرک خارجی نظیر نور یا بار ایجاد می شود. همانطور که در شکل دیده می شود در خود کیتوسان پیوندی با پلی اکریلیک اسید جذبی در حوالی ۴۰۰ نانومتر دیده نمی شود اما در محلول کلونیدی نانوذرات نقره جذبی در حوالی ۴۰۰ نانومتر مشاهده می شود که به دلیل رزونانس پلاسمون سطحی می باشد. هرچه جذب به سمت طول موج های بزرگتر گرایش داشته باشد اندازه نانوذرات بزرگتر است و هر چه به سمت طول موج کوچکتر از ۴۰۰ نانومتر گرایش داشته باشد اندازه نانوذرات کوچکتر است. همانطور که مشاهده می شود گرایش به سمت طول موج کوچکتر می باشد.



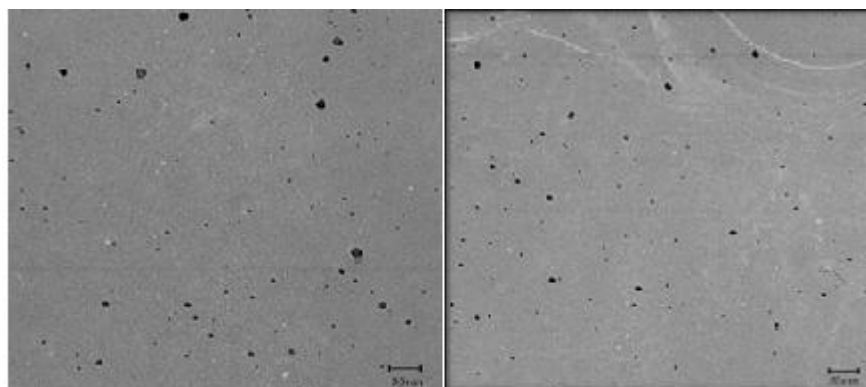
شکل ۱۳: طیف جذبی محلول کلونیدی نقره و کیتوسان پیوندی با پلی اکریلیک اسید در محدوده ۳۰۰-۵۵۰ نانومتر



شکل ۱۴: طیف UV-VIS (a) کیتوسان پیوندی با پلی اکریلیک اسید، (b) محلول کلئیدی نانو ذرات نقره در محدوده ی ۲۰۰-۸۰۰ نانومتر

۳-۱۳- بررسی تصاویر TEM محلول کلئیدی پلیمر حاوی نانوذرات نقره

تصویر TEM، نانوذرات نقره را به صورت ذرات کروی و سیاه رنگ در ماتریس پلیمری باپخش شدگی خوب نشان می دهد. متوسط میانگین اندازه ذرات در حدود (۱۰-۲) نانومتر می باشد. در شکل ۱۵ برای بزرگترین ذره ۱۰ نانومتر و برای کوچکترین ذره ۲/۵ نانومتر محاسبه شد.



شکل ۱۵: تصاویر TEM محلول کلئیدی پلیمر حاوی نانوذرات نقره

۴. نتیجه‌گیری

پیوند فتالیک انیدرید بر روی گروه‌های آمین کیتوسان باموفقیت انجام شد و با این عمل باعث افزایش حلالیت کیتوسان در حلال‌های آلی مثل N,N دی‌متیل فرمامید شدیم و همچنین مسیر را برای انجام واکنش استریفیکاسیون با بلوکه کردن گروه‌های آمین بافتالیک انیدرید فراهم ساختیم. آنالیز FT-IR سنتز N-فتالوئیل کیتوسان را تأیید می‌کند. سپس با پیوند RAFT بر روی گروه‌های هیدروکسیل کیتوسان از طریق واکنش استریفیکاسیون مسیر برای پلیمریزاسیون انتقال زنجیر افزایشی-گسستنی برگشت پذیر پلی‌آکرلیک اسید برای تهیه ی مواد هیبریدی جدید فراهم شد. با پیوند عامل RAFT بر روی کیتوسان و پلیمریزه کردن پلی‌آکرلیک اسید بر حلالیت کیتوسان در آب افزوده شد آنالیز FT-IR، H-NMR، SEM، سنتز پلی‌آکرلیک اسید را تأیید می‌کند با افزودن گروه‌های موجود در عامل RAFT و گروه‌های هیدروکسیل موجود در پلی‌آکرلیک اسید برپایدار کنندگی کیتوسان در تهیه ی نانوذرات نقره افزوده شد و موفق به سنتز نانوذرات نقره با اندازه ی ۵ نانومتر شدیم. آنالیز TEM، UV-VIS سنتز نانوذرات نقره را تأیید می‌کند.

مراجع

1. Tizzotti, M., Charlot, A., Fleury, E., Stenzel, M., & Bernard, J. (2010). Modification of polysaccharides through controlled/living radical polymerization grafting—towards the generation of high performance hybrids. *Macromolecular rapid communications*, vol.31, no.20, p.1751-1772.
2. Satoh, K., & Kamigaito, M. (2009). Stereospecific living radical polymerization: dual control of chain length and tacticity for precision polymer synthesis. *Chemical reviews*, vol.109, no.11, p.5120-5156.
3. Hua, D., Tang, J., Cheng, J., Deng, W., & Zhu, X. (2008). A novel method of controlled grafting modification of chitosan via RAFT polymerization using chitosan-RAFT agent. *Carbohydrate polymers*, vol.73, no.1, p.98-104.
4. Jaymand, M., Hatamzadeh, M., & Omid, Y. (2015). Modification of polythiophene by the incorporation of processable polymeric chains: Recent progress in synthesis and applications. *Progress in Polymer Science*, vol.47, p.26-69.
5. Deng, C., Chen, X., Yu, H., Sun, J., Lu, T., & Jing, X. (2007). A biodegradable triblock copolymer poly (ethylene glycol)-b-poly (l-lactide)-b-poly (l-lysine): Synthesis, self-assembly, and RGD peptide modification. *Polymer*, vol.48, no.1, p.139-149.
6. Abbasian, M., Mahmoodzadeh, F., Salehi, R., & Amirshaghghi, A. (2017). Chemo-photothermal therapy of cancer cells using gold nanorod-cored stimuli-responsive triblock copolymer. *New Journal of Chemistry*, vol.41, no.21, p.12777-12788.



7. Abbasian, M., Mahmoodzadeh, F., Salehi, R., & Amirshaghghi, A. (2017). Chemo-photothermal therapy of cancer cells using gold nanorod-cored stimuli-responsive triblock copolymer. *New Journal of Chemistry*, vol.41,no.21,p.12777-12788.
8. Fairbanks, B. D., Gunatillake, P. A., & Meagher, L. (2015). Biomedical applications of polymers derived by reversible addition–fragmentation chain-transfer (RAFT). *Advanced drug delivery reviews*, vol.91, p.141-152.
9. Bonengel, S., Hauptstein, S., Perera, G., & Bernkop-Schnürch, A. (2014). Thiolated and S-protected hydrophobically modified cross-linked poly (acrylic acid)–a new generation of multifunctional polymers. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol.88, no.2,p.390-396.
10. Wei, D., Sun, W., Qian, W., Ye, Y., & Ma, X. (2009). The synthesis of chitosan-based silver nanoparticles and their antibacterial activity. *Carbohydrate research*, vol.344, no.17, p. 2375-2382.
11. Davaran, S., Ghamkhari, A., Alizadeh, E., Massoumi, B., & Jaymand, M. (2017). Novel dual stimuli-responsive ABC triblock copolymer: RAFT synthesis, “schizophrenic” micellization, and its performance as an anticancer drug delivery nanosystem. *Journal of colloid and interface science*, vol.488,p.282-293.