

ساختار و رفتار رهایشی ذرات پلی یورتان تهیه شده به روش پلیمر شدن مرحله ای تعلیقی

مازیار خاکپور
کارشناسی ارشد

دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

اسماعیل جباری
استادیار

دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده

در این کار پژوهشی، ذرات پلی یورتان به وسیله فرآیند پلیمر شدن مرحله ای تعلیقی متیلن بیس (فنیل ایزوسیانات) و پلی (اتیلن گلیکول) به کمک یک همگن ساز تهیه شده و اثر نوع و مقدار پایدارکننده و سرعت اختلاط بر اندازه ذرات مطالعه شد. همچنین اثر ساختار شیمیایی زنجیر پلی یورتان بر ساختار ذرات با استفاده از زنجیر افزاینده ۱ و ۴ - بوتان دی ال به کمک میکروسکوپ الکترونی رویی مطالعه شد. نتایج نشان دادند که در شرایط انجام آزمون، نوع فعال کننده سطحی اثر چندانی بر اندازه ذرات ندارد. افزایش مقدار فعال کننده سطحی و سرعت اختلاط سبب کاهش اندازه ذرات شد. دیده شد که با تغییر چگالی بخش های سخت زنجیر پلی یورتان، ساختار ذرات تغییر می کند. تغییر مورفولوژی ذرات پدیده جالبی است که برای کاربردهایی مانند کنترل رهایش مواد فعال بسیار مهم است. با انجام آزمون هایی مشخص شد که این سیستم توانایی کنترل رهایش سم حشره کش دیازینون را دارد.

Structure and Release Behaviour of Polyurethane Spheres Prepared by Suspension Polycondensation

E. Jabbari
Assistant Professor
Biomedical Engineering School,
Amirkabir University of Technology

M. Khakpour
Research Assistant
Polymer Engineering School,
Amirkabir University of Technology

Abstract

Polyurethane microspheres were prepared by suspension polycondensation process with reacting methylene bis (phenyl isocyanate) and Poly (ethylene glycol) in a high speed homogenizer. The effect of type and concentration of suspending agents, and homogenizer speed on particle size was investigated. Also, the effect of chemical structure of polyurethane chain and addition of chain extender (1, 4 - butanediol) on particle morphology was studied using scanning electron microscopy. Results indicated that the type of suspending agent had little effect on particle size, but the particle size substantially decreased when mixing rate or concentration of suspending agent increase. It was observed that particle morphology changed with varying density of hard segments. Variation of particle morphology is an interesting phenomena that is important in many applications, such as controlled release. It was found that this particulate system can be used for controlled release of Diazinon.

ساختمان شیمیایی ذرات می باشد. در این تحقیق از روش پلیمر شدن تراکمی تعلیقی برای ساخت ذرات استفاده شده است.

هدف این پروژه ساخت ذرات توپر متخلخل از جنس پلی یورتان به روش پلیمر شدن تراکمی نیمه تعلیقی برای رهایش کنترل شده عوامل فعال بیولوژیکی بوده است. با استفاده از این روش پلیمر شدن می توان به ذرات توپر با توزیع باریک اندازه ذرات دست یافت. در این پروژه اثر پارامترهای عملیاتی نظیر نوع و مقدار پایدار کننده و سرعت هم زدن بر اندازه ذرات و همچنین اثر ساختار زنجیر بر مورفولوژی و میزان تخلخل ذرات بررسی شده است. کاربرد این ذرات برای سیستم های کنترل رهش به وسیله ماده فعال دیازینون مطالعه شده است.

بخش تجربی

۴ و ۴ - متیلن فنیل ایزوسیانات (MDI) با عاملیت ۲/۲ و وزن معادل ۱۱۳/۶، پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰ (PEG400) به عنوان یک الکل دو عاملی با وزن معادل ۲۰۰ و عدد هیدروکسیل ۲۸۰/۵، الکل دو عاملی ۱ و ۴ - بوتان دی ال به عنوان زنجیر افزاینده با وزن معادل ۴۵/۰۶ و عدد هیدروکسیل ۱۲۴۵ از شرکت Merck تهیه شده و بدون خالص سازی مصرف شدند. پلی (وینیل پیرولیدون) در سه گونه K15, K25, K30 به ترتیب با وزن مولکولی ۲۸۰۰۰، ۲۴۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ دالتون، پلی (وینیل الکل) در دو گونه PVA 80 و PVA 88 با وزن مولکولی به ترتیب برابر ۹۵۰۰ و ۱۸۰۰۰ دالتون و درجه هیدرولیز به ترتیب برابر ۸۰ و ۸۸٪ و سدیم کربوکسی متیل سلولز (CMC) گونه ویسکوزیته خیلی پایین (Ultra low viscosity) به عنوان پایدارکننده از شرکت Aldrich تهیه شدند. گونه تکنیکال دیازینون با نام علمی O, O - دی اتیل - O - (۲ - ایزوپروپیل - ۶ - متیل - ۴ - پیریمیدینیل) فسفروتیوات از شرکت Ciba Geigy به عنوان یک ماده نمونه برای بررسی منحنی رهایش از ذرات توپر ساخته شده، تهیه شد.

فرآیند تولید پراکنه های پلی یورتان شامل چهار مرحله تهیه فاز آبی، تهیه پیش پلیمر، اختلاط و مرحله پلیمر شدن است. فاز پیوسته از حل کردن مقدار مورد نظر پایدارکننده در آب آماده شد. برای تهیه پیش پلیمر، ایزوسیانات و پلی ال (یا مخلوط آن با زنجیر افزاینده) به نسبت استوکیومتری مخلوط شده و به مدت ۳ دقیقه هم

ذرات پلیمری در سال های اخیر کاربردهای گسترده ای در صنایع پزشکی، بیوشیمیایی، داروسازی و کشاورزی پیدا کرده اند [۱ - ۳]. یکی از جدیدترین کاربردهای ذرات پلیمری، رهایش هدف دار و کنترل شده عوامل فعال بیولوژیکی می باشد. ذرات پلیمری را می توان به روش های متعددی [۴] همچون پلیمر شدن امولسیون [۵]، تعلیقی [۶]، نیمه تعلیقی [۷]، رسوبی، پراکنشی [۸]، بین سطحی [۹-۱۳] و مرحله ای تعلیقی [۱۴-۱۵] تهیه کرد. از بین این روش ها، پلیمر شدن بین سطحی برای تشکیل ریز یوشینه های حاوی عوامل فعال در چندین دهه اخیر پیشرفت های قابل توجهی داشته است [۱۶-۲۱]. اما سیستم های یکپارچه که عامل فعال به طور یکنواخت در آن توزیع شده است، برای رهایش عوامل بیولوژیکی در بدن مناسب تر هستند [۲۲]. مشکل عمده این سیستم ها کاهش نرخ رهایش با زمان است، اما با افزایش تخلخل بستر نرخ رهایش از درجه یک به درجه صفر (نرخ رهایش ثابت با زمان) میل می کند [۲۳]. لذا سیستم های متخلخل یکپارچه برای رهایش مواد بیولوژیکی در بدن بسیار مناسب هستند. با استفاده از روش پلیمر شدن تعلیقی می توان ذراتی توپر تهیه کرد که ماده فعال به طور یکنواخت در آن پراکنده شده باشد. پلیمر شدن مرحله ای تعلیقی یک فرآیند دو مرحله ای است که در آن، یک پیش پلیمر در یک فاز پیوسته (معمولاً آب) به صورت قطرات ریز معلق شده و پلیمر شدن تا درجه تبدیل کامل انجام می شود. این روش برای تهیه ذرات پلیمری با اندازه ۱۰۰ nm تا ۲ mm مناسب است.

پلی یورتان ها یکی از زیست سازگار ترین مواد مصنوعی بوده و به طور گسترده ای در پزشکی استفاده می شوند [۲۴-۳۱]. به طور کلی، پلی یورتان ها دارای خواص مکانیکی عالی، مقاومت بسیار خوب در برابر سایش، و انعطاف پذیری بالا داشته و در محیط بیولوژیکی خنثی هستند. در چند دهه اخیر، تحقیقات و پیشرفت های زیادی در زمینه ساخت ریز کپسول های پلی یورتانی انجام شده و مکانیزم تشکیل آنها مورد بررسی قرار گرفته است [۳۲-۳۳]، اما در زمینه ساخت ذرات پلی یورتان توپر پژوهش های علمی بسیار محدودی انجام شده است [۳۴]. اخیراً Shanta و Rao [۳۵] ذرات توپر از جنس پلی یورتان ساخته اند و منحنی رهایش یک ماده مرجع را از این ذرات بررسی کرده اند. براساس این تحقیق منحنی رهایش تابع

زده شدند. برای تهیه ذرات پلی یورتان حاوی ماده نمونه دیازینون، سم در مرحله تهیه پیش پلیمر به مخلوط اضافه شد. در تمام آزمایشات، نسبت فاز پراکنده به فاز پیوسته برابر ۱۲٪ بود. مقدار پلی آل، ایزوسیانات و فعال کننده سطحی به ترتیب برابر ۷٪، ۴٪ و ۱٪ وزن کل مخلوط بود.

در مرحله اختلاط، پیش پلیمر به وسیله یک همگن ساز (Heidolph, Homogenizer DIAX 600) که مجهز به یک روتور و یک مخلوط کننده ثابت بود، قطره قطره به فاز پیوسته آب اضافه شد. مخلوط به مدت ۴۵ دقیقه در دمای محیط هم زده شد تا مرحله پلیمر شدن کامل شود. استفاده از یک همگن ساز برای تهیه ذرات و ریز پوشینه ها، روشی جدید است و اخیراً Hsu و Maa [۳۶] ضمن مطالعه ای جامع بر روی این موضوع، اثر زمان اختلاط را بر اندازه ذرات امولسیون بررسی کردند.

ذرات پلی یورتان تهیه شده به وسیله طیف سنج مادون قرمز (FTIR) شناسایی شدند. دستگاه از نوع BRUKER IFS 88 بود و برای انجام این آزمون از ذرات خشک شده پلی یورتان استفاده شد. قطر ذرات پلی یورتان تهیه شده و توزیع آن به وسیله میکروسکوپ نوری EUROMEX با بزرگنمایی ۱۶۵۰ برابر اندازه گیری شد. در این آزمون ابتدا یک قطره از سوسپانسیون بر روی یک لام قرار داده شده و با آب رقیق شد. این نمونه در زیر میکروسکوپ قرار داده شده و به طور تصادفی از نقاط مختلف آن، قطر ۱۰۰ ذره اندازه گیری شد. آزمون فوق سه مرتبه تکرار شده و میانگین آنها به عنوان قطر ذره گزارش شد.

برای بررسی مورفولوژی ذره و اثر ساختار شیمیایی پلی یورتان بر آن، از میکروسکوپ الکترونی رومشی (Leica Cambridge S360 Scanning Electron Microscope) استفاده شد. در این آزمایش یک قطره از سوسپانسیون روی نوار چسب دو طرفه ای که روی پایه نمونه قرار گرفته بود، ریخته شده و اجازه داده شد تا آب آن تبخیر شود. سپس پوششی از طلا روی آن اعمال شده و نمونه در محفظه میکروسکوپ قرار داده شد.

برای آزمون رهائش ابتدا مقدار مشخص ذرات پلی یورتان تهیه شده حاوی ماده نمونه دیازینون پس از خشک شدن در ۱۵۰۰ cc آب مقطر در دمای محیط ریخته شد. غلظت محلول آبی دیازینون با گذشت زمان به وسیله یک طیف سنج ماورای بنفش (Spectronic 601 Spectro-

photometer, Milton Roy) در طول موج جذب بیشینه دیازینون برابر ۲۴۶ nm اندازه گیری شد. قبل از انجام آزمون رهائش منحنی کالیبراسیون برای تعیین ارتباط بین میزان جذب و غلظت دیازینون در آب تهیه شد. منحنی کالیبراسیون برای طیف ماورای بنفش دیازینون در آب کاملاً خطی بود.

نتایج و بحث

پیشرفت واکنش پلیمر شدن بین ایزوسیانات (۴ و ۴ - متیلن بیس فنیل ایزوسیانات) و پلی آل (پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰) و تشکیل پلی یورتان به وسیله طیف سنج مادون قرمز بررسی شد. طیف مادون قرمز پلی آل PEG400، ایزوسیانات MDI، و پلی یورتان تهیه شده به ترتیب در شکل های ۱، ۲ و ۳ نشان داده شده است. همانگونه که دیده می شود، پیک جذبی قوی ایزوسیانات (NCO) در عدد موجی 2272 cm^{-1} در شکل ۲، پس از تکمیل واکنش پلیمر شدن در طیف پلی یورتان در شکل ۳ از بین رفته است. همچنین ناحیه جذبی بین 1000 cm^{-1} تا 1300 cm^{-1} مربوط به ارتعاش گروه اتری PEG400 در شکل ۱، در طیف پلی یورتان نیز وجود دارد. پیک جذبی قوی در ناحیه 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه NH است و ناحیه جذبی 1650 cm^{-1} تا 1700 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل است که به وضوح در طیف پلی یورتان تشکیل شده در شکل ۳ دیده می شود. این دو ناحیه جذبی مشخصه گروه عاملی یورتانی هستند و تشکیل پلی یورتان را اثبات می کنند. واکنش ایزوسیانات با آب باعث تشکیل گروه عاملی اوره می شود و واکنش ایزوسیانات با پلی آل باعث تشکیل گروه عاملی یورتان می شود. اما با توجه به شباهت بسیار زیاد این دو گروه عاملی نمی توان نسبت این دو گروه را در پلی یورتان تشکیل شده به وسیله طیف سنجی مادون قرمز به دست آورد.

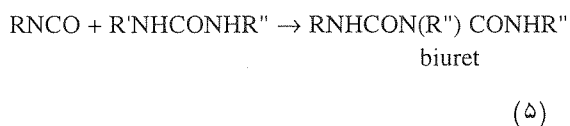
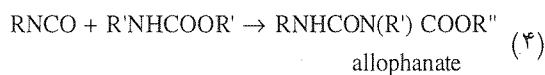
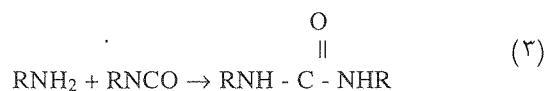
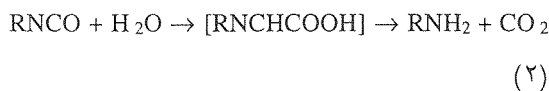
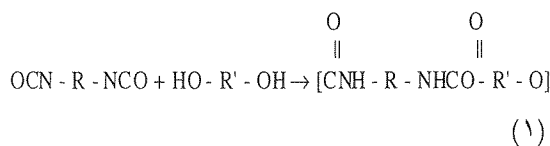
اثر پارامترهای عملیاتی بر اندازه ذرات پلی یورتان و توزیع آن به وسیله میکروسکوپ نوری تعیین شد. شکل ۴ اثر نوع پایدارکننده بر اندازه ذرات را نشان می دهد. با تغییر نسبت گروه های آب دوست و آب گریز پایدارکننده و استفاده از دو گونه پلی (وینیل الکل) PVA و PVA 80 و استفاده از 88، اندازه ذرات کمی تغییر کرد. با افزایش طول زنجیر ماده پایدارکننده پلی (وینیل پیرولیدون) PVP15، PVP25 و PVP30 تغییر در اندازه مشاهده نشد. همچنین با استفاده از یک عامل پایدارکننده یونی سدیم

کربوکسی متیل سلولز (NaCMC) در مقایسه با پایدارکننده های غیریونی تغییری در اندازه ذرات مشاهده نشد. دلیل موثر نبودن عامل پایدارکننده در تعیین اندازه ذرات را می توان به طبیعت سیستم اختلاط نسبت داد. Morrison و Ross [۳۷] نیز مشاهده کردند که در امولسیون سازی به وسیله همگن ساز با دور بالاتر از ۱۰۰۰۰ rpm پایدارکننده نقش تعیین کننده ای در اندازه ذرات ندارد. پایداری طولانی مدت پراکنه های تهیه شده با استفاده از پلی (وینیل الکل) کمتر از پایدارکننده های دیگر بود. دلیل این مشاهده را می توان به واکنش پذیری گروه های الکی با ایزوسیانات و مصرف آن در حین واکنش نسبت داد. به همین دلیل، غلظت پایدارکننده در طول واکنش کم شده و قدرت پایدارکنندگی آن تا حدی از بین می رود. این اثر به وسیله Almog و Levy [۳۸] نیز گزارش شده است. به نظر می رسد، از آنجا که PVA 80 نسبت به PVA 88 گروه های الکی کمتری دارد، پراکنه های تهیه شده از آن پایدار بوده و ذرات ریزتری دارند.

اثر مقدار پایدارکننده با استفاده از پلی (وینیل پیرولیدون) PVP 25 بر اندازه ذرات بررسی شد و نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طور که انتظار می رفت با افزایش مقدار پایدارکننده اندازه ذرات به طور نمایی کاهش می یابد و در نهایت به یک مقدار حدی میل می نماید. با افزایش مقدار پایدارکننده تعداد بیشتری از آنها روی سطح ذرات را گرفته و سیستم پایدارتر می شود. با نزدیک شدن به یک حد آستانه که در آن سطح تمام ذرات با استفاده از یک لایه از زنجیرهای پایدارکننده پوشانده شده است، آهنگ تغییر اندازه ذرات با افزایش مقدار پایدارکننده کند می شود. مشاهده شد که پایداری طولانی مدت پراکنه ها با افزایش مقدار پایدارکننده نیز افزایش نشان می دهد.

اثر سرعت اختلاط همگن ساز بر اندازه ذرات توپیر پلی یورتان با استفاده از مقدار معینی پایدارکننده PVP 25 بررسی شد که در شکل ۶ نشان داده شده است. با افزایش سرعت اختلاط، به علت افزایش نیروی برشی، اندازه ذرات تشکیل شده کاهش می یابد، اما با کاهش اندازه ذرات به دلیل کاهش شعاع انحنا ذرات، کشش بین سطحی به شدت افزایش می یابد. لذا نرخ کاهش اندازه ذرات با افزایش سرعت همگن ساز برای دور بالاتر از ۱۵۰۰۰ rpm کم می شود. ساختار ذرات توپیر ساخته شده به وسیله

میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۷، تصویر میکروسکوپ الکترونی ذرات تهیه شده از منومرهای ایزوسیانات MDI و پلی ال PEG 400 به نسبت مولی مساوی با بزرگنمایی ۲۶۶۰ دیده می شود. براساس این شکل، ذراتی که در ساختار آنها از زنجیر افزایشده ۱ و ۴- بوتان دی ال استفاده نشده است، متخلخل بوده و اندازه حفرات آن نزدیک به ۱۰۰۰ nm می باشد. تشکیل حفرات در ذرات به دلیل واکنش های جانبی در پلیمریزاسیون پلی یورتان می باشد. واکنش هایی که در ذره اتفاق می افتد در زیر داده شده است [۳۹-۴۱]:



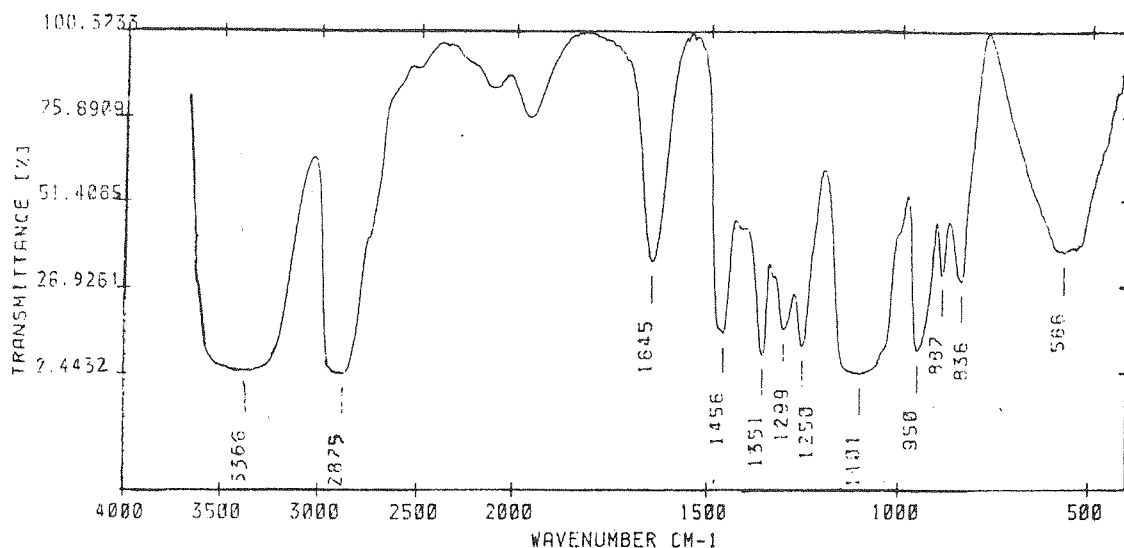
واکنش ۱ بین گروه ایزوسیانات و گروه هیدروکسی دی ال در درون ذره باعث تشکیل پلی یورتان و در نهایت ذرات توپیر می شود. در واکنش دوم آب از فاز پیوسته به درون ذرات نفوذ کرده و با گروه ایزوسیانات واکنش می دهد که باعث تشکیل گروه انتهایی -NHCOOH می شود که این گروه ناپایدار بوده و در اثر تجزیه به گروه آمین تبدیل شده و یک مولکول دی اکسید کربن آزاد می شود. آزاد شدن دی اکسید کربن در ذرات باعث ایجاد تخلخل در آنها می شود. در واکنش سوم گروه آمین بوجود آمده در واکنش ۲، با گروه ایزوسیانات واکنش

آل بیش از ۵۰ درصد مولی سطحی کاملاً زبر دارند شکل (۹). به دلیل افزایش اختلاف چگالی بین فاز منومر و پلیمر هنگام استفاده از بوتان دی ال، به دلیل شبکه‌ای شدن ذرات، سطح ذره زبر و متخلخل می‌شود. زبر بودن سطح ذرات همچنین می‌تواند به دلیل تورم کم پلیمر توسط منومر باشد، که با افزایش سختی ماتریس کاهش می‌یابد.

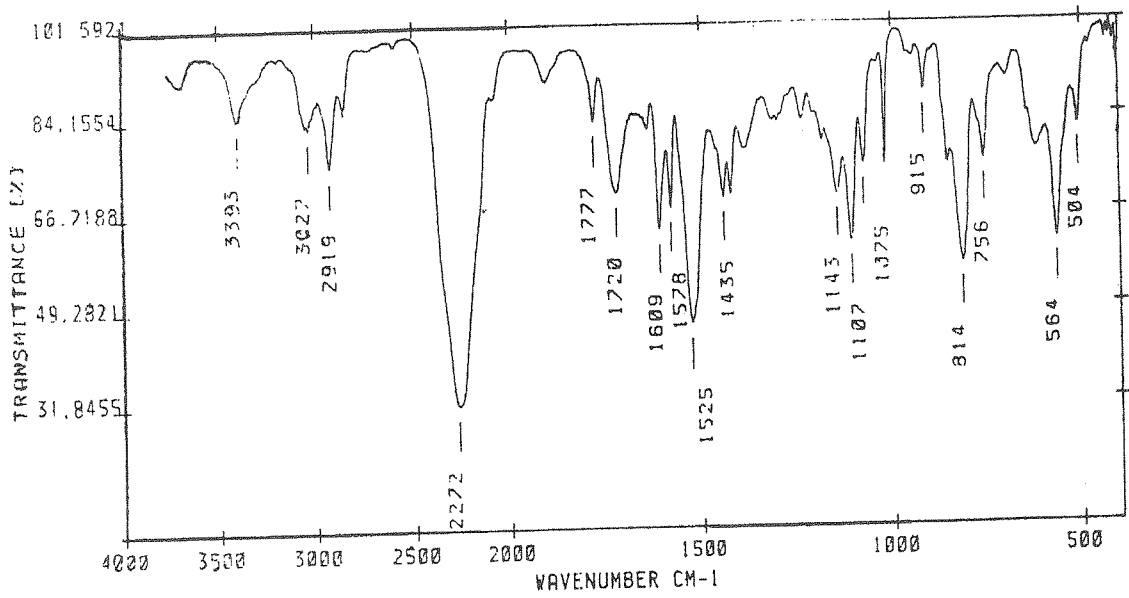
رهایش از ذرات توپر متخلخل پلی یورتانی با استفاده از ماده فعال دیازینون مورد بررسی قرار گرفت. مقدار یک گرم از ذرات حاوی ۱۰ درصد وزنی دیازینون خشک شده و در ۱۵۰۰ ml آب مقطر قرار داده شد و میزان رهایش بر حسب زمان در دمای محیط به وسیله طیف سنج ماورای بنفش در طول موج ۲۴۶ nm اندازه‌گیری شد. شکل ۱۰، منحنی میزان رهایش دیازینون را بر حسب زمان در مدت ۲۰ روز نشان می‌دهد. در ابتدا میزان ۲ ppm که معادل ۳ درصد کل دیازینون موجود در ذرات بود به سرعت آزاد شد. سپس غلظت دیازینون در آب مقطر به طور تقریباً خطی با شیب ۰/۴ ppm در روز معادل ۰/۶ درصد (۰/۶ میلی گرم) در روز آزاد شد. پس از گذشت ۲۰ روز از آزمایش رهایش میزان ۱۸ درصد کل دیازینون موجود در ذرات آزاد شدند. لذا پیش بینی می‌شود که این ذرات کروی قابلیت رهایش مواد فعال را برای مدت زمان ۱۰۰ روز داشته باشد.

داده و پلی اوره تولید می‌کند. در نتیجه می‌توان گفت که ساختمان شیمیایی ذرات توپر ترکیبی از پلی یورتان و پلی اوره می‌باشد که نسبت گروه‌های پلی اوره به پلی یورتان بستگی به شدت واکنش سوم دارد. در واکنش‌های چهارم و پنجم، گروه ایزوسیانات با گروه آمین پلی یورتان واکنش داده که باعث اتصال زنجیرهای پلیمری و در نهایت شبکه‌ای شدن می‌شود.

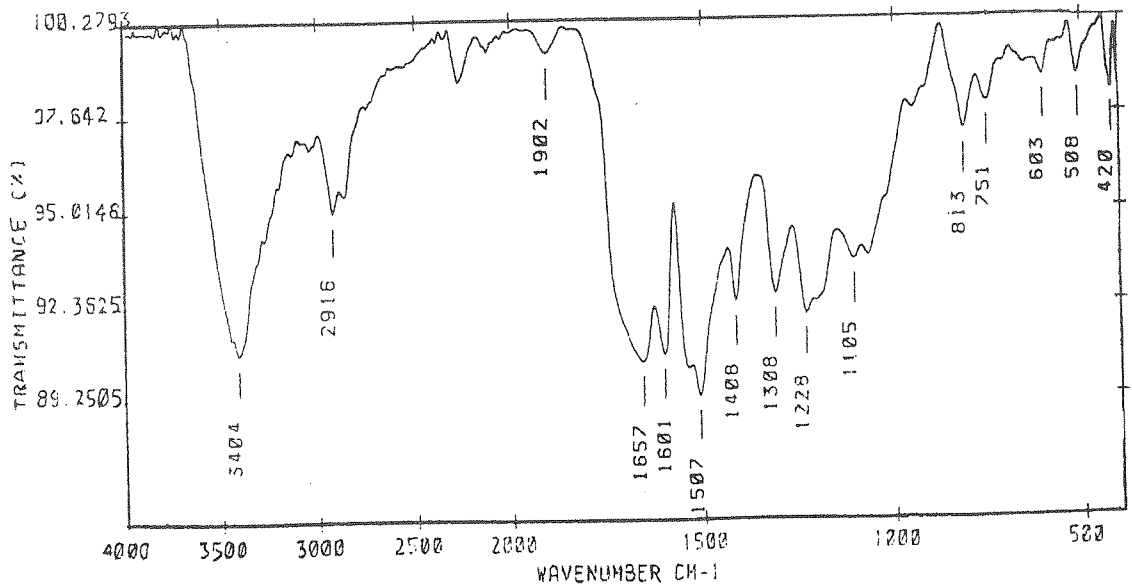
تأثیر میزان زنجیر افزایش یافته ۱ و ۴- بوتان دی ال بر مورفولوژی ذرات بررسی شد. در شکل ۷ و ۸ به ترتیب تصویر میکروسکوپ الکترونی ذرات به دست آمده بدون زنجیر افزایش یافته و زنجیر افزایش یافته به میزان ۵۰ درصد به جای پلی ال PEG 400 را در بزرگنمایی ۲۶۶۰ و ۳۶۵۰ نشان می‌دهد. با جایگزین کردن زنجیر افزایش یافته به جای PEG 400 در واکنش پلیمریزاسیون به میزان ۵۰ درصد مولی اندازه حفرات در ذرات نسبت به نمونه بدون زنجیر افزایش یافته از ۹۴۷ nm (شکل ۷) به ۶۰۴ nm (شکل ۸) کاهش می‌یابد و همچنین تعداد حفرات در هر ذره نیز کاهش می‌یابد. به دلیل کوتاه تر بودن زنجیر افزایش یافته نسبت به PEG 400 با افزایش میزان زنجیر افزایش یافته به ۶۷ درصد مولی حفرات تقریباً از بین می‌روند شکل (۹). با مطالعه سطح ذرات در بزرگنمایی بالاتر ۷۰۰۰ برابر برای نمونه بدون زنجیر افزایش یافته و با زنجیر افزایش یافته به میزان ۶۷ درصد مولی، نمایان شد که ذرات بدون بوتان دی ال سطحی نسبتاً صاف دارند، اما ذرات با بوتان دی



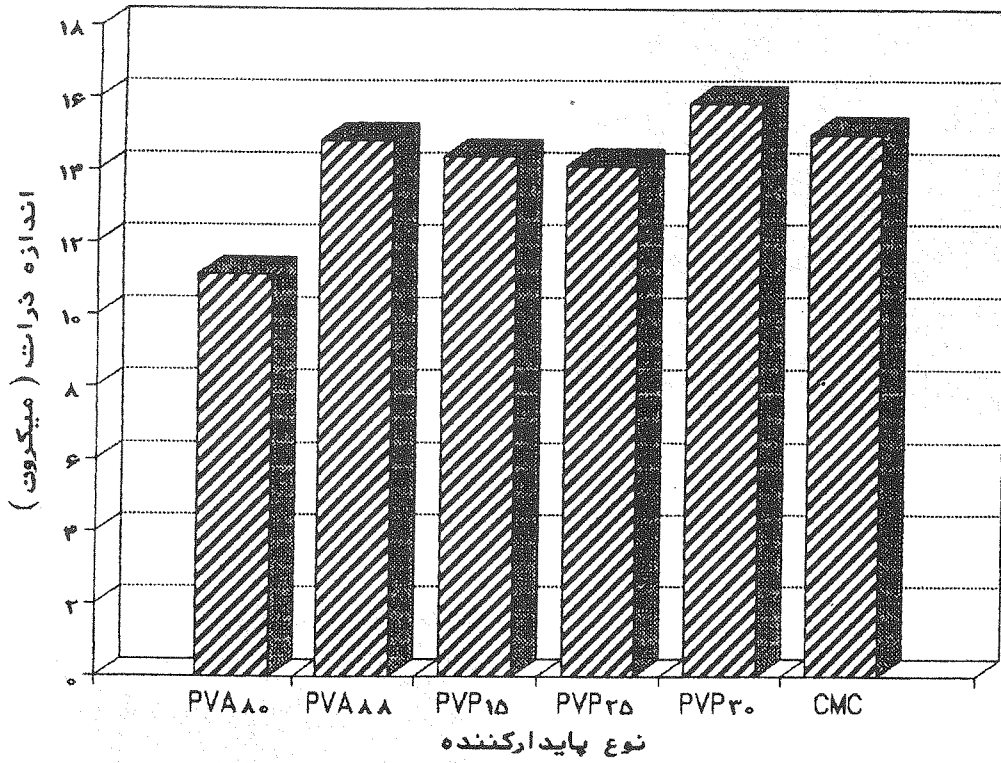
شکل (۱) طیف FTIR پلی ال (PEG).



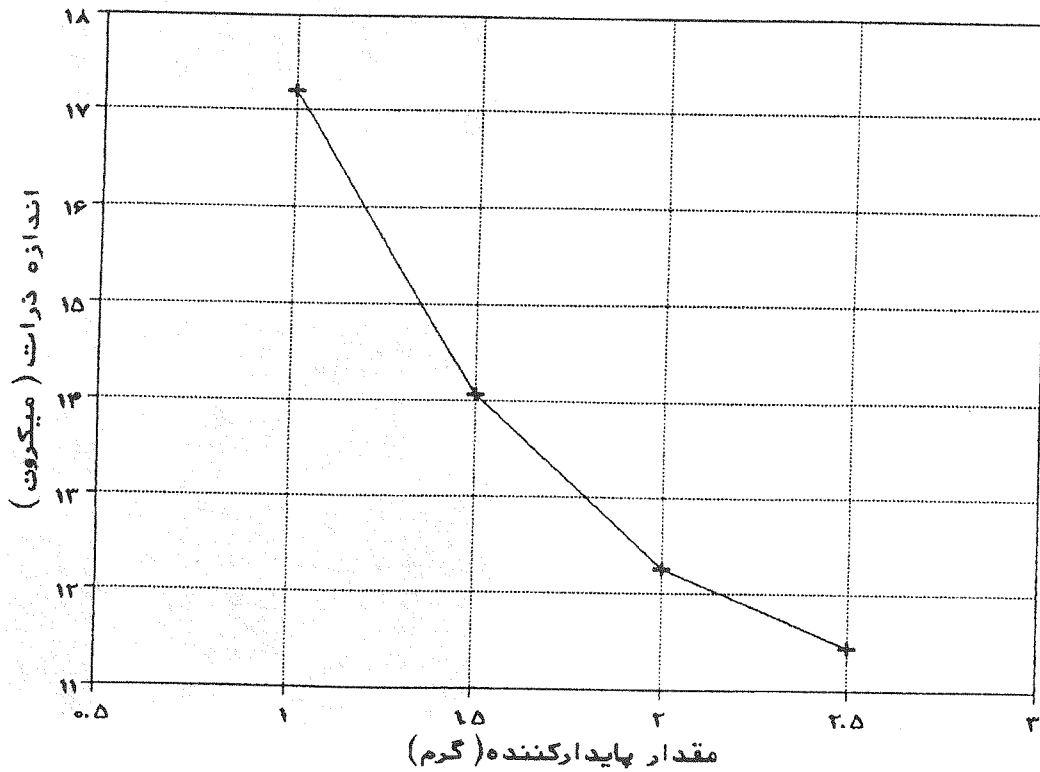
شکل (۲) طیف FTIR ایزوسیانات (MDI).



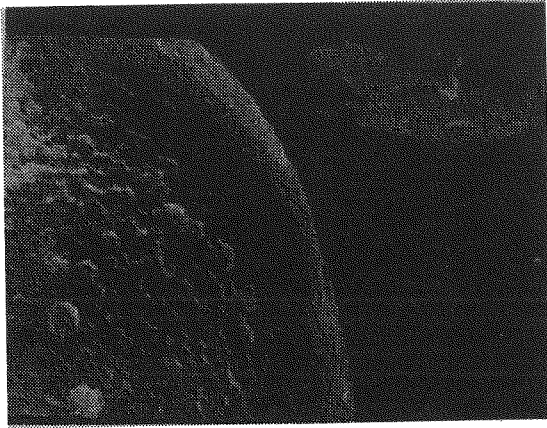
شکل (۳) طیف FTIR پلیمر تهیه شده.



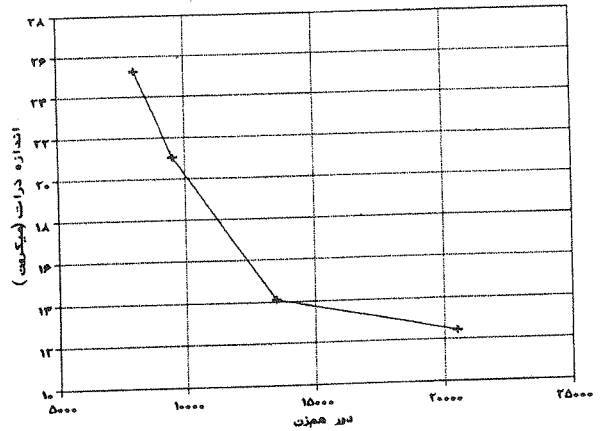
شکل (۴) اثر نوع پایدارکننده بر اندازه ذرات پلی یورتان تهیه شده.



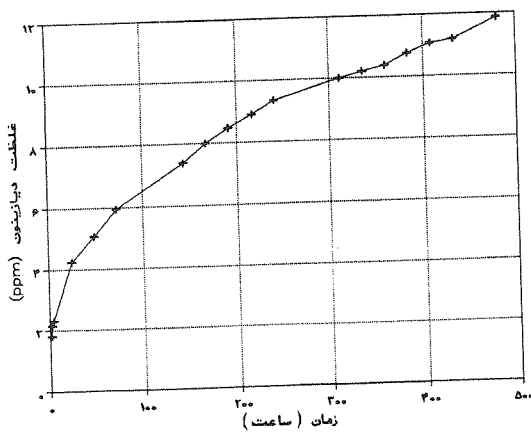
شکل (۵) اثر مقدار پایدارکننده PVP K25 بر اندازه ذرات در سرعت اختلاط ۱۳۵۰۰ rpm.



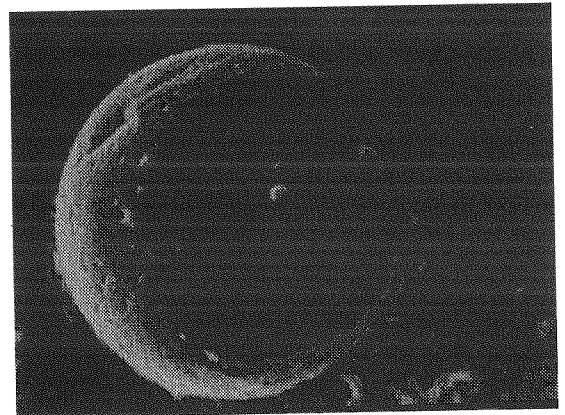
شکل (۹) تصویر الکترونی ذرات تهیه شده با جایگزینی زنجیر افزایشده به میزان ۶۷٪ مولی با بزرگنمایی ۷۰۰۰.



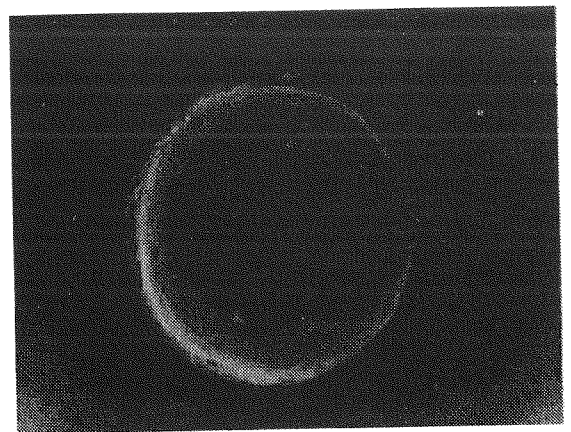
شکل (۶) اثر سرعت اختلاط بر اندازه ذرات پلیمر برای



شکل (۱۰) منحنی رهایش سم دیازینون از ذرات پلی یورتان تهیه شده بدون زنجیر افزایشده.



شکل (۷) تصویر الکترونی ذرات تهیه شده بدون زنجیر افزایشده با بزرگنمایی ۲۶۶۰.



شکل (۸) تصویر الکترونی ذرات تهیه شده با جایگزینی زنجیر افزایشده به میزان ۵۰٪ مولی با بزرگنمایی ۳۶۵۰.

نتیجه گیری

با استفاده از روش پلیمر شدن تعلیقی در دو مرحله، ذرات میکرونی کروی توپر و متخلخل از جنس پلی یورتان تهیه شد. با توجه به نتایج به دست آمده، نوع پایدارکننده اثر چندانی بر اندازه ذرات نداشت، اما بر پایداری طولانی مدت سوسپانسیون مؤثر بود. همچنین با افزایش مقدار پایدارکننده و سرعت اختلاط، اندازه ذرات کوچکتر شدند. با افزایش بخش سخت زنجیر پلی یورتان، مورفولوژی سطح به طور محسوس تغییر کرد. ذرات نرم تر سطحی صاف تر و حفراتی درشت تر داشته و ذرات سخت تر دارای سطحی زبرتر با حفراتی کمتر بودند. بنابراین می توان گفت مقدار زنجیر افزایشده تأثیر زیادی بر مورفولوژی و تخلخل این ذرات دارد. این

مواد فعال داشته که مطالعات بیشتر در این زمینه همچنان ادامه دارد.

نرات به طور موفقیت آمیزی برای کنترل رهائش ماده فعال دیازینون استفاده شدند. مورفولوژی و ساختار شیمیایی نرات اثر قابل ملاحظه ای بر مشخصات رهائش

مراجع

- [1] Arshady R., J. Microencapsulation, 5 (1988) 101.
- [2] Arshady R., J. Microencapsulation, 6 (1989) 1.
- [3] Arshady R., and George M. H., Polym. Eng. Sci., 33 (1993) 865.
- [4] Thompson M. W., "Types of Polymerization" in Polymer Colloids, Buscall R., Corner T., and Stagemen J. S. (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 1985.
- [5] Poehlein G. W., "Emulsion Polymerization" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Mark H. F. (Ed.), Vol. 16, John Wiley, New York, 1987.
- [6] Mahabadi H. K., and Wright D., Macromol. Symp., 111 (1996) 133.
- [7] Barrett K. E. J., and Thompson M. W., "The Preparation of Polymer Dispersions Prepared in Organic Media" in Dispersion Polymerization in Organic Media, Barrett K. E. J (Ed.), John Wiley, London, 1975.
- [8] Arshady R., J. Microencapsulation, 6 (1989) 13.
- [9] Morgan P. W., "Interfacial Polymerization" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Mark H. F. (Ed.), Vol. 8, John Wiley, New York, 1987.
- [11] Morgan P. W., J. Macromol. Sci. Macromol. Chem., A15 (1982) 683.
- [12] Thies C., "Microencapsulation", in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Mark H. F. (Ed.), Vol. 9, John Wiley, New York, 1987.
- [13] Luckham P. F., "Microencapsulation: Techniques of Formation and Characterization" in Controlled Particle, Droplet, and Bubble Formation, Wedlock D. J. (Ed.), Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994.
- [14] Brode G. L., Jones T. R., and Chow S. W., Chemtech, (1983) 676.
- [15] Santosusso T. M., U. S. Patent 4,083,831 (1978).
- [16] Dahme M., Jabs G., Koglin B., Schnoring H., and Riecke K., U.S. Patent 4, 299, 723 (1981).
- [17] Kiritani M., Matsukawa H., Watanabe A., and Imamiya H., U. S. Patent 4, 021, 595 (1977).
- [18] DeSavigny C. B., U.S. Patent 3,959,464 (1976).
- [19] Beestman G. B., and Deming J. M., U.S. Patent 4,280,833 (1981).
- [20] Beestman G. B., and Deming J. M., U.S. Patent 4,417,916 (1983).
- [21] Scher H. B., U.S. Patent 4,285,720 (1981).
- [22] Fan L.T., Singh S. K., Controlled Release: A Quantitative Treatment, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [23] Francosi P., Vaudaux P., Nurdin N., Mathieu H. J., Desouts P., and Lew D. P., Biomaterials, 17-7 (1996) 667.
- [24] Tebbs S. E., and Elliot T. S. J., Eur. J. Clin Microbiol. Infect. Dis., 13 (1994) 111.
- [25] Rabinow B. E., Ding Y. S., Qin C., J. Biomater. Sci. Polym. Ed., 6 (1994) 91.
- [26] Wesslen B., Kober M., Freij-Larsson C., Ljungh A., and Paulsson M., Biomaterials, 15-4 (1994) 278.
- [27] Nurdin S., Weilandt. E., Tector M., Taborelli M., Spencer N. D., and Descouts P., J. Appl. Polym. Sci., 61 (1996) 1939.
- [28] Pizzoferrato A., Arciola C. R., Cenni E., Ciapetti G., and Sassi S., Biomaterials, 16-5 (1995) 361.
- [29] Oloffs A., Grosse-Siestrup C., Bisson S., Rinck M., Rudolph R., and Gross U., Biomaterials, 15-10 (1994) 753.

- [30] Ichilawa K., J. Appl. Polym. Sci., 54 (1994) 1321.
- [31] Yui N., Kataoka K., Yamada A., and Sakurai Y., Makromol. Chem., Rapid Commun, 7 (1986) 747.
- [32] Yadav S. K., Suresh A. K., and Khilar K. C., AICHE J., 36 (1990) 431.
- [33] Pearson R. G., and Williams E. L., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 23 (1985) 9.
- [34] Matsuda K., Ohmura H., Tanaka Y., and Sakai, T., J. Appl Polym. Sci., 23 (1979) 141.
- [35] Shantha S. Y., and Panduranga Rao K., J. Appl. Polym. Sci., 50 (1993) 1863.
- [36] Maa Y. F., and Hsu C., J. Controlled Release, 38 (1996) 219.
- [37] Ross S., and Morrison I. D., Colloidal Systems and Interfaces, John Wiley, New York, 1988.
- [38] Almog Y., and Levy M., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 20 (1982) 417.
- [39] Backus J. K., Blue C. D., Boyd P. M., Cama F. J., Chapman J. H., "Polyurethanes" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Mark H. F. (Ed.), Vol. 13, John Wiley, New York, 1987.
- [40] Lyman D. L., "Polyurethanes: The Chemistry of the Diisocyanate-Diol Reaction " in Step Growth Polymerization, Solomon D. H. (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1972.
- [41] Woods G., The ICI Polyurethane Book, John Wiley, London, 1987.