



مجله علمی-ترویجی فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی-ترویجی، سال اول، شماره ۲
شماره پیاپی ۲، تابستان ۱۳۹۵، بهار، ۲۵۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



فهرست مطالب:

شناسنامه:

۳ ... یادداشت سردبیر «

... مقالات علمی «

۵ مروری بر آلیاژسازی پلیمری و اثر آن بر بهبود

مژگان میرزاطاهری، معصومه فراهانی، سماحه السادات سجادی

۱۷ فرایند الکتروریسی نانوالیاف پلیمری

فاطمه رفیع منزلت، محبوبه جعفری

۲۷ کاربرد فناوری ارگانو سیلان در پوشش‌ها

احمد ربیعی، فریدون محمدی، محمد ابراهیم زینالی

۳۹ نانوکامپوزیت‌های هوشمند پلیمری حافظه

مریم حیدرشناس

۴۹ نانواسفنج‌های سیکلودکسترین: حامل‌های مناسب

سماحه السادات سجادی

۵۷ غشاهای پلیمری پیل‌های سوختی

پدرام ملاتکه

۶۷ اسلوب انتقال حرارت در ابرعایق‌های چندلایه نوین

بابک ولی‌پور گودرزی، احمدرضا بهرامیان

... معرفی انجمن‌ها «

۷۵ انجمن علوم پلیمر ژاپن

هوری میوه‌چی

... تبلیغات «

۷۹

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوبی

سردبیر:

دکتر فاطمه گوهرپی

دبیر اجرایی:

مهندس سیده آرزو میرقاسمی

نشانی دفتر نشریه:

تهران، صندوق پستی ۱۱۲ - ۱۴۹۷۵

تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰

پست الکترونیکی: irdpt.ips@gmail.com

پایگاه اینترنتی: www.irdpt.ir

چاپ و صحافی:

کانون تبلیغات معاصر

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

اعضای هیئت تحریریه

شروین احمدی

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

فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Afshar@aut.ac.ir

محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mhkish@aut.ac.ir

رامین خسروخاور

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

اعظم رحیمی

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

مهدی رزاقی کاشانی

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

فاطمه رفیع منزلت

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

احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Ramazani@sharif.edu

اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Akbar.shojaei@sharif.edu

محمد حسین نوید فامیلی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس
Nfamili@modares.ac.ir

فرهنگ عباسی

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

مجید غیاث

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

مهرداد کوبکی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Mehrir@modares.ac.ir

نادره گلشن ابراهیمی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس
Ebrahimn@modares.ac.ir

فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Goharpey@aut.ac.ir

محمد رضا مقبلی

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

حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mirzadeh@aut.ac.ir

مهدی نکومنش حقیقی

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

ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Evf@modares.ac.ir



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

یادداشت سردبیر . . .

سپاس وثنای بیکران بر آستان ایزد منان که با عنایت او ویاری و مشارکت خانواده صمیمی پلیمر ایران، فصل نامه علمی- ترویجی پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران، توسط انجمن پلیمر در سال جاری شروع به انتشار کرد و اینک شماره دوم نشریه (فصل تابستان) پیش روی شما عزیزان است.

این نشریه با هدف انتشار و ترویج مطالب جدید و کاربردی علم، فناوری و مهندسی پلیمر که در سطح ملی و بین المللی مورد توجه است، به جوامع دانشگاهی و صنعتی میهن اسلامی، راه اندازی شده که موفقیت آن بی تردید مستلزم برخورد فعال اساتید، پژوهشگران و فعالان صنعتی در غنا بخشیدن به محتوای نشریه است. نشریه آمادگی کامل در به چاپ رساندن مقالات مروری تخصصی و کاربردی با هدف انتقال دانش اولیه و لازم درباره آن موضوع به خوانندگان را دارد. لازم می داند توجه صاحب نظران را به این نکته جلب نماید که انتخاب عناوین جذاب و نگارش چکیده ای موجز در عین حال عمیق می تواند خوانندگان را به مطالعه مقالات ارائه شده ترغیب نماید.

از کلیه پژوهشگران، اساتید، دانشجویان و صنعتگران دعوت می شود تا دستاوردهای مطالعاتی خود را از طریق این نشریه با دیگر متخصصان و کارشناسان به اشتراک گذاشته، نقشی ارزنده در ترویج علم پلیمر ایفا نمایند. تلاش انجمن بر این است که این نشریه طیف وسیعی از مخاطبان علم پلیمر را در برگیرد و رضایت مخاطبان را فراهم آورد. دریافت نظرات انتقادی و سازنده شما موجب امتنان و بسیار مغتنم است.

مروری بر آلیاژسازی پلیمری و اثر آن بر بهبود خواص مکانیکی پلیمرها

مزگان میرزاطاهری^{۱*}، معصومه فراهانی^۲، سماحه السادات سجادی^۱

۱ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

۲ اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده ...

آلیاژسازی پلیمری به دلیل امکان انتخاب گستره وسیعی از مواد و توانایی طراحی محصولی با خواص دلخواه و مقرون به صرفه، اهمیت ویژه‌ای دارد. بهبود خواص مکانیکی آمیزه نهایی به گونه‌ای که معایب پلیمرهای به کار رفته در آلیاژ مورد نظر بهبود یابد، از مهم‌ترین نتایج آلیاژسازی است. این مقاله به بررسی اجمالی خواص مکانیکی آلیاژهای متداول تهیه شده در شرایط گوناگون اختلاط همراه با سازگارکننده‌های مختلف می‌پردازد.

واژه‌های کلیدی:

آلیاژ
آمیخته
سازگارکننده
خواص مکانیکی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.mirzataheri@ippi.ac.ir

در این مقاله به بخش اختصارات توجه شود

۱ مقدمه

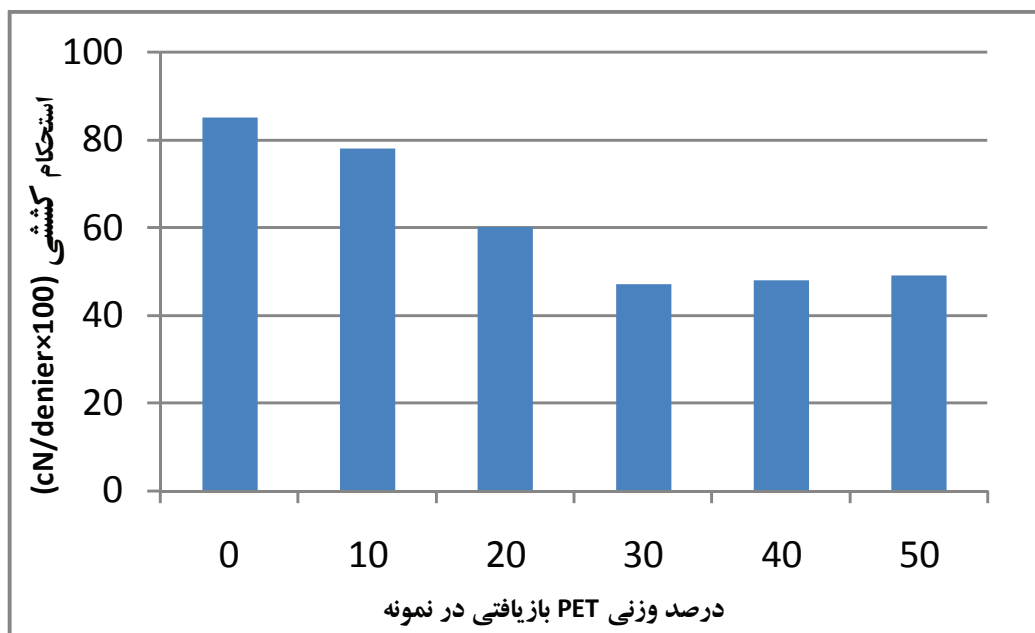
مهم ترین عوامل موثر بر خواص مکانیکی آلیاژهای پلیمری، شرایط اختلاط و نوع سازگارکننده به کار رفته است. در ادامه به معرفی مختصری از آلیاژهای پلیمری که طی سال‌های اخیر در شرایط اختلاط با سازگارکننده‌های متفاوت تولید شده‌اند می‌پردازیم [۱].

یکی از پلاستیک‌های صنعتی مفید و کاربردی، PET است ولی افزایش مصرف آن باعث وجود بیش از حد PET در ضایعات شهری شده است، از این رو به بازیافت و اختلاط آن با PP خالص برای تولید الیاف پیوسته اقدام شده است. نتایج مقایسه خواص مکانیکی اختلاط PET خالص و بازیافتی با PP نشان می‌دهد که خواص مکانیکی الیاف PP/PET به دلیل ناسازگاری اجزای آن‌ها در ترکیب ۳۰ درصد از PET و در هر دو گروه (گروه دارای PET خالص و گروه دارای PET بازیافتی) به حداقل می‌رسد. استحکام کششی آمیخته‌های PP/PET دارای PET بازیافتی به علت شکست زنجیره‌های PET حین فرایندهای گرمایی و مکانیکی، از استحکام کششی نمونه‌های PET خالص کمتر است، اما به دلیل گرانبروی کمتر PET بازیافتی نسبت به PET خالص، نمونه‌های دارای PET بازیافتی، از دید طول تا پارگی بیشتری نسبت به نمونه‌های با PET خالص دارند. نمونه با ۴۰ درصد وزنی PET بهترین نتایج کششی با حداکثر PET بازیافتی را نشان داده است.

آلیاژهای پلیمری ترکیب فیزیکی پلیمرهایی با ساختارهای گوناگون است که بدون برقراری پیوند شیمیایی با یکدیگر مخلوط می‌شوند. این مخلوط‌ها به دلیل ویژگی‌های مطلوب و قیمت مناسب، در صنایع گوناگون مانند صنایع بسته‌بندی، پزشکی، الکترونیک، سل‌های الکتروشیمیایی و خودروسازی مورد توجه قرار گرفته‌اند. گاهی برای افزایش سازگاری، جزء سومی به آلیاژها افزوده می‌شود که این جزء باید با اجزای دیگر امتزاج پذیر بوده و بر خواص آمیخته اثر منفی نداشته باشد. برای رسیدن به خواص فیزیکی، حرارتی و مکانیکی مورد نظر، انتخاب اجزا آمیخته باید به گونه‌ای باشد که مزایای هر کدام از پلیمرها، معایب پلیمر دیگر را جبران کند. یکی از عوامل توجه به آلیاژسازی پلیمری، امکان استفاده از پلیمرهای بازیافتی است. در ادامه به بررسی خواص مکانیکی آلیاژهای پلیمری متداول پرداخته می‌شود.

۲ خواص مکانیکی آلیاژهای پلیمری

دلیل اصلی توسعه و ظهور علم آلیاژ، تمایل به ایجاد پلیمرهایی با خواص مکانیکی بهبود یافته است. از جمله خواص مکانیکی می‌توان به استحکام کششی، مقاومت به ضربه، مدول، ازدیاد طول تا نقطه شکست و ... اشاره کرد.



شکل ۱ استحکام کششی الیاف آمیخته دارای PET بازیافتی [۲]

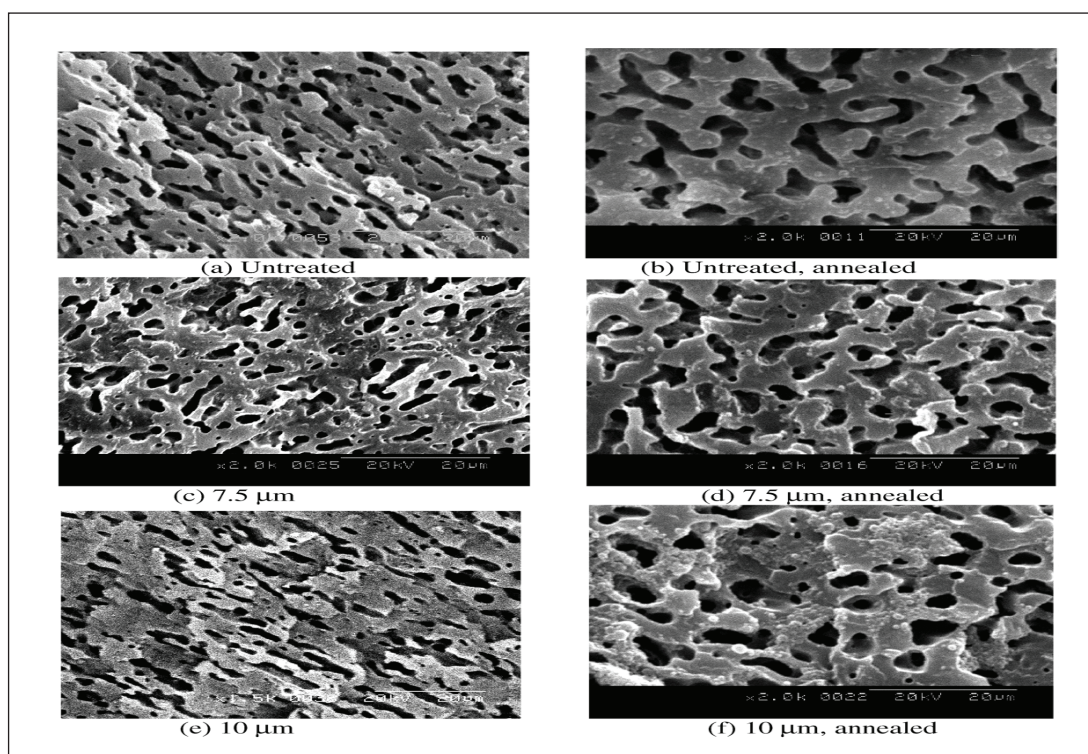
EPR به کار رفته است. در میان الاستومرها، EPDM به عنوان موثرترین اصلاح‌کننده ضربه برای PP تعیین شده است. بر اساس نتایج تحقیقی که در آن ترمو پلاستیک الاستومر PP/EPDM از طریق نوری و دینامیکی شبکه‌ای شده است، استحکام کششی، مدول الاستیسیته و ازدیاد طول در نقطه شکست بهبود پیدا کرده‌اند. به علاوه مقاومت در برابر ضربه به صورت مشهودی در مقایسه با مخلوط متناظر بدون اتصال عرضی، افزایش یافته است. با استفاده از SEM اصلی‌ترین سازوکار چقرمه‌سازی برای آمیزه PP/EPDM شبکه‌ای شده، حفره‌زایی ذرات EPDM، تعیین شده است. برای مخلوط‌های دارای اتصال عرضی، تسلیم برشی ماتریس، اصلی‌ترین سازوکار جذب انرژی است. جدول ۱ خواص کششی مخلوط را در دو حالت بدون اتصال عرضی و با اتصال عرضی نشان می‌دهد که با افزایش EPDM افزایش یافته است [۶]. در تحقیقی دیگر، PP و EPDM در مخلوط کن داخلی brabender مخلوط شده‌اند. با افزایش الاستومر در آمیزه، ازدیاد طول افزایش یافته است. اما مدول یانگ و تنش در حداکثر بارگذاری، کاهش و چقرمگی مواد افزایش پیدا کرده است. افزایش دمای مخلوط، کاهش خواص مکانیکی را در پی داشته که نشان‌دهنده افزایش تخریب به دلیل ترکیب دمای بالا و نیروهای برشی است. در مقابل، افزایش میزان PP در آمیزه، موجب کاهش چقرمگی و افزایش شاخص جریان مذاب (Melt Flow Index) MFI شده است که نشان‌دهنده افزایش سختی است [۷]. در تحقیق دیگری که آمیزه از طریق مخلوط‌سازی اولیه (Premixing) آماده شده، تحت امواج مافوق صوت قرار گرفته است، استحکام تسلیم، ازدیاد طول در نقطه شکست، استحکام کششی و چقرمگی در $7/5 \mu\text{m}$ در تمام ترکیب‌هایی که تحت امواج مافوق صوت قرار گرفته‌اند، بهبود یافته‌اند. شکل ۲ تصویر SEM مخلوط PP/EPDM ۵۰/۵۰ فرآوری نشده و فرآوری شده تحت امواج مافوق صوت را قبل و بعد از سرد کردن نشان می‌دهد. قبل از سرد شدن آهسته تفاوت زیادی میان مخلوط فرآوری شده و نشده وجود ندارد؛ اما پس از آن، هنوز ذرات کوچکی در مخلوط فرآوری شده وجود دارد و اندازه نواحی در مخلوط فرآوری شده سرد شده نسبت به فرآوری نشده کوچک‌تر است [۸].

به عنوان نمونه بهینه تعیین شده است (شکل ۱) [۲]. در تحقیق دیگری، آمیخته‌های PP/PET با مقادیر صفر تا ۱۵ درصد از سازگارکننده PP-g-MA بررسی شده‌اند. درصد بلورینگی PP با افزودن PET و سازگارکننده افزایش می‌یابد. این امر به دلیل هسته‌زایی ناهمگن است. بررسی خواص گرما مکانیکی ثابت کرده است که آمیخته‌ها، رفتاری مابین رفتار PP و PET نشان می‌دهند و با افزودن سازگارکننده به آن‌ها رفتارشان به رفتار PET نزدیک می‌شود. در دماهای نزدیک 80°C که دمای انتقال شیشه‌ای PET است، افت شدیدی در مدول ذخیره آمیخته‌های سازگار شده نسبت به PET خالص، مشاهده می‌شود. در حالی که مدول ذخیره آمیخته‌های سازگار شده، بین مدول ذخیره PET و PP است. همچنین با افزایش مقدار سازگارکننده، مدول ذخیره شده افزایش می‌یابد. این امر حاکی از سازگاری خوب PP و PET است که با استفاده از این سازگارکننده حاصل شده است [۳]. با سازگاری الیاف آمیزه PP/PET می‌توان به چگالی خطی پایین‌تری دست یافت که حاصل آن سبک شدن الیاف و انعطاف‌پذیری بیشتر آن‌ها است [۴]. در تحقیق دیگری، برای افزایش سازگاری، از PP-g-MAH در دو روش استفاده شده است. در روش اول آلیاژی از اختلاط PP-g-MAH و PET حاصل شده است (PP-g-MAH/PET). در صورتی که در روش دوم از PP-g-MAH به عنوان عامل سازگارکننده استفاده شده است (PP/PET/PP-g-MAH). با توجه به نتایج، میزان چسبندگی آلیاژ به دست آمده در روش اول بیشتر از روش دوم است. با افزایش سازگاری، میزان بلورینگی اجزای آلیاژها نسبت به آمیزه سازگار نشده کاهش می‌یابد، در حالی که مدول یانگ آلیاژها نسبت به آمیزه سازگار نشده افزایش پیدا می‌کند. در این میان آلیاژ PP-g-MAH/PET به دلیل چسبندگی بیشتر اجزا به هم، دارای مدول بالاتری است. اما چون میزان اختلاف میان آلیاژها قابل توجه نیست و استفاده از PP-g-MAH به عنوان عامل سازگارکننده اقتصادی‌تر است، بنابراین آمیزه PP/PET دارای ۲۰ درصد وزنی PET که به وسیله ۲۰ phr سازگار کننده PP-g-MAH سازگار شده است، به عنوان آمیزه بهینه معرفی شده است [۵].

PP پلیمر پر مصرف دیگری است. برای بهبود چقرمگی ضربه PP، الاستومرهای گوناگونی مانند SBS، EPDM و

جدول ۱ خواص کششی آمیزه PP/EPDM [۶]

E_b	E_y	$TS_{100\%}$	TS_y	TS_b	TS	کد نمونه	سامانه آلیاژ
550 ± 22	763 ± 33	27.9 ± 1.1	27.2 ± 1.0	31.3 ± 1.3	28.9 ± 1.2	P_9, V_1	آلیاژ شبکه‌ای نشده
440 ± 20	668 ± 28	20.7 ± 0.7	20.0 ± 0.9	21.2 ± 1.0	20.7 ± 0.9	P_8, V_1	
400 ± 17	363 ± 16	16.9 ± 0.5	16.0 ± 0.7	16.9 ± 0.8	17.3 ± 0.7	P_7, V_1	
320 ± 14	243 ± 11	12.4 ± 0.3	11.3 ± 0.4	12.0 ± 0.5	12.4 ± 0.4	P_6, V_1	
230 ± 9	154 ± 6	8.9 ± 0.3	8.2 ± 0.5	8.6 ± 0.4	8.9 ± 0.5	P_5, V_1	
760 ± 31	1070 ± 42	34.2 ± 1.4	27.1 ± 1.2	33.1 ± 1.4	34.2 ± 1.4	$P_9, V_{1.1}$	آلیاژ شبکه‌ای شده نوری
930 ± 40	709 ± 31	26.0 ± 1.1	18.9 ± 1.0	22.1 ± 1.2	26.0 ± 1.2	$P_8, V_{1.1}$	
640 ± 28	631 ± 26	20.2 ± 0.9	17.5 ± 0.8	18.8 ± 1.0	21.2 ± 0.8	$P_7, V_{1.1}$	
500 ± 22	473 ± 17	18.2 ± 0.5	15.7 ± 0.8	17.3 ± 0.7	18.2 ± 0.6	$P_6, V_{1.1}$	
330 ± 13	276 ± 11	16.0 ± 0.6	14.6 ± 0.4	15.5 ± 0.7	16.3 ± 0.7	$P_5, V_{1.1}$	
400 ± 17	363 ± 16	16.9 ± 0.5	16.4 ± 0.7	16.9 ± 0.8	17.3 ± 0.7	P_7, V_1	PP/EPDM
520 ± 22	413 ± 19	17.7 ± 0.7	16.2 ± 0.5	17.3 ± 0.6	17.7 ± 0.8	$P_7, V_{1.0}$	
580 ± 20	545 ± 23	18.9 ± 0.9	16.6 ± 0.3	17.9 ± 0.8	19.9 ± 1.0	$P_7, V_{1.3}$	
640 ± 28	631 ± 26	20.2 ± 0.9	17.5 ± 0.8	18.8 ± 1.0	21.2 ± 0.8	$P_7, V_{1.1}$	
270 ± 13	359 ± 16	17.3 ± 0.6	16.6 ± 0.7	17.0 ± 1.0	17.3 ± 0.7	$P_7, V_{1.2}$	

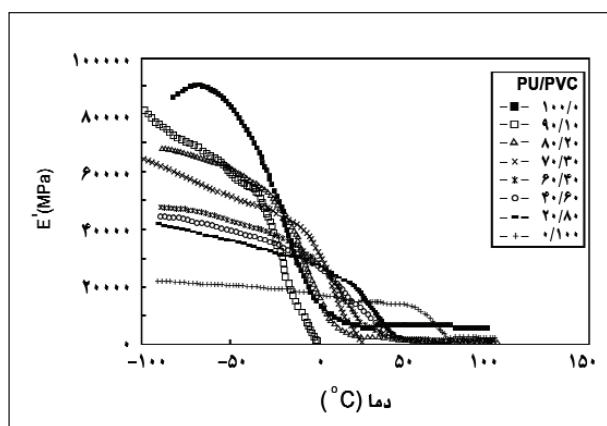


شکل ۲ تصاویر SEM نمونه‌های قالب‌گیری فشرده شده از مخلوط فراوری شده و نشده PP/EPDM

با فاصله ذرات ۴ mm و شدت جریان گرادیان بر ثانیه (g/s) ۰/۶۳ [۸]

می‌یابد. آزمایش تعیین مقاومت ضربه، افزایش مقاومت ضربه‌ی آن‌ها را نشان می‌دهد. در آلیاژهای حاوی ۴۰ تا ۵۰ درصد PU، این افزایش قابل توجه بوده به حدود ۶ برابر مقاومت ضربه PS خالص می‌رسد. از طرفی در آلیاژهای حاوی ۳۰ درصد PU، مقدار کرنش شکست آلیاژها نسبت به PS خالص تغییر زیادی ندارد ولی در آلیاژهایی با درصد PU بالاتر، پدیده تسلیم (Yielding) اتفاق می‌افتد و کرنش شکست آلیاژها نسبت به پلی‌یورتان در آلیاژها به شدت افزایش می‌یابد، به طوری که در آلیاژ حاوی ۵۰ درصد پلی‌یورتان به حدود ۱۴ برابر PS خالص می‌رسد [۱۳].

ویژگی‌های پلی‌یورتان‌ها از مواد گرماسخت تا الاستومر نرم، بسته به تفاوت در ماهیت شیمیایی، وزن مولکولی و ترکیب درصد اجزای مختلف آنها متغیر است. یکی از آمیخته‌های پلی‌یورتانی، پایه پلی (کاپرولاکتون) با PVC است که به منظور بررسی اثر حافظه شکلی تولید می‌شود.



شکل ۳ نمودار E' بر حسب دما برای آمیخته‌های PU در PVC [۱۴]

یک پله کاهش مدول در نمودار E' ، بیانگر سازگار بودن آمیخته‌ها (شکل ۳) است و ناحیه سطح لاستیکی در نمودار E' ، وجود اتصالات عرضی و تشکیل شبکه‌ی کشسان را نشان می‌دهد. افزایش PVC، باعث کاهش ازدیاد طول تا پارگی آمیخته‌ها شده است که این اثر را می‌توان به کم شدن اثر PU به عنوان ماده‌ی الاستیک نسبت داد. به بیان دیگر با ورود PVC به فاز زمینه PU می‌توان آمیخته را تقویت کرد و اثری مشابه به اثر پرکننده ایجاد کرد. برعکس با ورود PU به فاز زمینه PVC، می‌توان خواصی چون شکنندگی و مدول زیاد PVC را کم‌تر کرد [۱۴].

خواص آلیاژهای پلیمری عمدتاً به ساختار فازی آن‌ها به ویژه ساختار ریخت‌شناسی سطحی بین ماتریس و فاز پراکنده تحت شرایط اندازه‌گیری وابسته است. ریخت‌شناسی آمیخته لاستیکی PP نیز رابطه نزدیکی با سازگاری میان فاز پیوسته و فاز پراکنده دارد. به طور کلی، در کنار خواص ماتریس، سازوکار چقرمه کردن آمیزه به شدت به چسبندگی سطحی میان فازهای پراکنده و ماتریس وابسته است. بر این اساس آلیاژهای PP/EPR درون راکتور با تعادلی خوب میان چقرمگی و سختی، با استفاده از کاتالیست کرومی زیگلر-ناتا تشکیل شده‌اند. بهبود همزمان مقاومت به ضربه و مدول خمشی آلیاژ می‌تواند به تغییرات ریخت‌شناسی فازی که نتیجه انتقال (جریان) بین پلیمر شدن همگن و کوپلیمر شدن است، نسبت داده شود [۹]. بیشتر مخلوط‌های پلیمری ناسازگار، چسبندگی درون فازی ضعیفی نشان می‌دهند که باعث ایجاد خواص فیزیکی و مکانیکی نامناسب می‌شود [۱۰].

یکی دیگر از نمونه‌های معمول مخلوط‌های پلیمری ناسازگار، مخلوط PP و PS است که در آن PP فاز بلوری و PS فاز آمورف است. Hlavata و همکارانش نشان دادند که SBS می‌تواند از قطر ذرات PS کاسته و چسبندگی سطحی بین فاز PP و PS را بهبود ببخشد. افزودن ۵ تا ۱۰ درصد وزنی خاک رس اصلاح شده (OMMT) به آمیزه PS/PP باعث کاهش اندازه ذرات PS می‌شود. می‌توان گفت میزان سازگارسازی OMMT در آمیزه‌ی PP/PS خوب است [۱۱]. PS مانند پلاستیکی شکننده عمل می‌کند. به همین دلیل اختلاط آن با PB که رفتار الاستومرهای بدون اتصال عرضی را دارد طبیعت آن را به کلی دگرگون می‌کند. با افزایش PS، کرنش، کاهش و تنش افزایش می‌یابد. میزان بسیار کم کرنش در شکست زمانی صورت می‌گیرد که PS، فاز پیوسته را تشکیل دهد. با افزایش PS، مدول به تدریج افزایش می‌یابد. مدول، معیار استحکام مواد در کرنش‌های پایین است. استحکام پارگی انحراف منفی نشان می‌دهد، که به دلیل کشش سطحی و چسبندگی سطحی بین فازها است [۱۲]. یکی دیگر از ویژگی‌های PS، غیر قطبی بودن آن است که آلیاژ کردن آن را با پلیمر قطبی نظیر PU مشکل می‌کند. با افزایش درصد پلی‌یورتان در آلیاژ، دمای انتقال شیشه‌ای دو فاز به یکدیگر نزدیک می‌شود، یعنی سازگاری اجزا با یکدیگر افزایش می‌یابد. با افزایش PU، مدول الاستیک کاهش

جدول ۲ خواص مکانیکی آمیخته های NBR/PVC در دماهای مختلف و دور ثابت [۱۵]

۱۵۰°C, ۵۰ rpm				۱۶۰°C, ۵۰ rpm				۱۷۰°C, ۵۰ rpm				خواص
۳۰/۷۰ N	۷۰/۳۰ N	۳۰/۷۰ P	۷۰/۳۰ P	۳۰/۷۰ N	۷۰/۳۰ N	۳۰/۷۰ P	۷۰/۳۰ P	۳۰/۷۰ N	۷۰/۳۰ N	۳۰/۷۰ P	۷۰/۳۰ P*	
۳.۵	۸.۴	۳.۱	۹	۳	۸	۲.۸	۸.۸	۲.۹	۷.۸	۲.۴	۸.۳	استحکام کششی (MPa)
۵۵۰	۴۲۰	۵۹۰	۴۰۰	۵۹۰	۴۴۰	۶۲۰	۴۲۵	۶۲۰	۴۷۰	۶۴۰	۴۲۰	ازدیاد طول (%)
۰.۷۱	۳.۵	۰.۶۶	۳.۵	۰.۸	۳.۱۵	۰.۷۷	۳.۵	۰.۸۳	۳.۳	۰.۷۶	۳.۴	مدول ۱۰۰ درصد (MPa)
۱.۷	۶.۷	۱.۶۶	۶.۹	۱.۷	۷.۱	۱.۶۵	۷.۱	۱.۷	۵.۳	۱.۶۴	۵.۸	مدول ۳۰۰ درصد (MPa)
۴۰	۶۷	۳۹	۶۸	۳۹	۶۶	۴۰	۶۷	۴۱	۶۷	۴۱	۶۶	سختی (A)

*N و P به ترتیب به مفهوم ورود NBR و PVC در زمان صفر به محفظه اختلاط است.

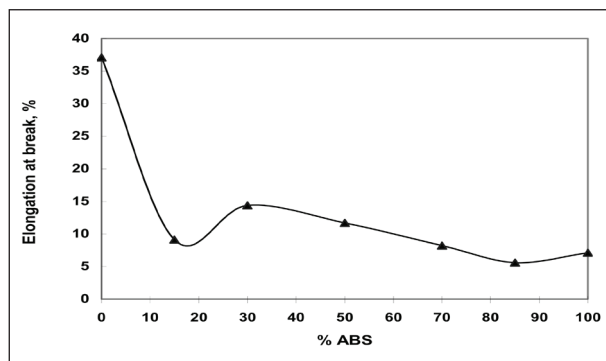
آمیخته، استحکام کششی، مدول و سختی زیاد شده ولی جهندگی و انعطاف پذیری آمیخته‌ها کاهش یافته است (جدول ۲). همچنین به دلیل سفت و سخت شدن آمیخته، مقدار تورم کاهش می‌یابد [۱۵].

نو و ضایعاتی پس از آمیخته‌سازی با NBR پرداخته است. PVC ضایعاتی به کار رفته در بسیاری از موارد نظیر سختی، استحکام پارگی، جهندگی و درصد مانایی فشار، خواص مشابه PVC صنعتی از خود نشان می‌دهد و تنها تفاوت محسوس آن با PVC نو، در خواص کششی است. بنابراین می‌توان از PVC ضایعاتی بدون احتیاج به تقویت کردن استفاده کرد [۱۷]. از دیگر آمیخته‌های PVC به مخلوط آن با PMMA می‌توان اشاره کرد. با توجه به هدایت یونی خوب، حتی در دمای اتاق و پایداری مکانیکی بالا در سامانه‌ای نظیر

آمیخته‌سازی PVC با اصلاح‌کننده‌های پلیمری، ساده‌ترین روش برای بهبود خواص و مقرون به صرفه کردن آن است. مثلاً اختلاط آن با NBR، امتزاج پذیری خوبی را نشان می‌دهد که با افزایش درصد این در تحقیق دیگری، با ورود لاستیک SBR در آمیخته PVC/NBR، مقادیر خواص کششی کاهش یافته که این امر ناشی از عدم سازگاری فاز SBR با ماتریس PVC است. با افزایش SBR، ناسازگاری زیاد شده، خواص افت می‌کنند، اما با جایگزینی ۷ درصد NBR با SBR در آمیخته با وجود کاهش اندک در مقادیر خواص کششی، با تأثیر بر نحوه رشد ترک، استحکام پارگی و مدول یانگ آمیخته، افزایش چشمگیری نشان داده است [۱۶].

ناصریان [۱۷] در پایان‌نامه‌ی خود به بررسی خواص PVC

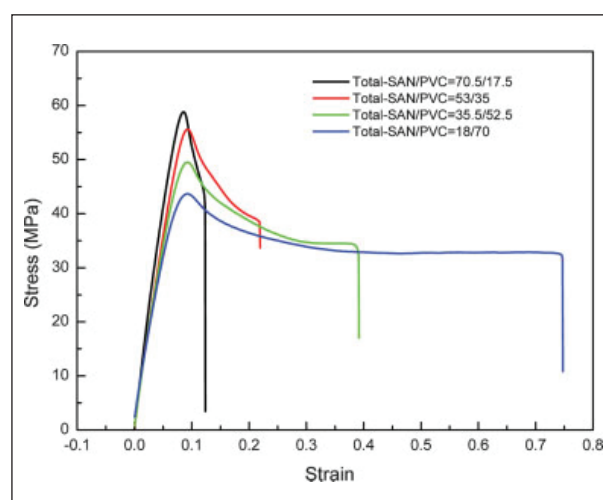
کم‌تر هستند [۲۱]. تحقیقات نشان داده‌اند که ازدیاد طول با میزان ABS رابطه‌ای غیرخطی دارد. آمیزه ABS/PC مقادیر ازدیاد طول کم‌تری در مقایسه با PC خالص دارد (شکل ۵).



شکل ۵ تاثیر میزان ABS بر ازدیاد طول در نقطه شکست [۲۱]

آمیزه ABS و PC ناشی از ضایعات تجهیزات الکتریکی و الکترونیکی، خواص جالبی را نشان می‌دهد. اگرچه در قیاس با مواد خالص، کاهش مقادیر مربوط به خواص مکانیکی دیده می‌شود، اما این نکته باعث محدودیت استفاده از آن‌ها به عنوان پلاستیک‌های مهندسی نمی‌شود. در راستای بهبود همگن شدن مخلوط با افزایش تعامل اجزا در سطح، استفاده از مقادیر کم نانو ذرات اصلاح شده نتایج خوبی را نشان داده است. زیرا آن‌ها به عنوان سازگارکننده، تعادل فازی را بهبود می‌بخشند [۲۲]. افزودن SIS که طبیعت الاستومری بیشتری نسبت به دو پلیمر دیگر دارد سبب نرم شدن آمیزه پلیمری و افزایش مقاومت به ضربه و ازدیاد طول می‌شود. اما سختی، استحکام تسلیم، استحکام کششی و مدول یانگ کاهش می‌یابد [۲۳]. گاهی نیز آمیزه ABS با موادی چون نایلون ۶ (Nylon 6) همراه با پرکننده نانولوله‌های کربنی به کار می‌رود که چقرمگی بسیار بالاتری نسبت به آمیزه پر شده با کربن سیاه، نشان می‌دهد [۱۷]. نایلون ۶، خواص خوبی مانند استحکام بالا، درجه حرارت تغییر شکل بالا، مقاومت سایشی خوب، و ... دارد؛ اما استحکام ضربه‌ای پایینی دارد که برای رفع این نقیصه آن را با پلیمرهای دیگر آلیاژ می‌کنند. با اختلاط نایلون ۶ و PP، محدوده گسترده‌ای از خواص مثل مقاومت شیمیایی خوب، جذب آب کم، مقاومت در برابر ضربه، پایداری ابعادی، نفوذپذیری کم و خواص مکانیکی و گرمایی مناسب و فرایندپذیری بهتر ایجاد می‌شود [۲۴، ۲۵]. در تحقیقی، ABS/Nylon6 با نسبت ۴۵/۴۵، با سازگار

LIBF₄/PVC(۵)/PEMA(۶۰)/PC(۶۷) این چشم‌انداز وجود دارد که سامانه بتواند به عنوان الکترولیت در باتری‌های لیتیومی و سایر دستگاه‌های الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گیرد [۱۸]. آمیزه ABS/PVC نیز با اختلاط SAN، PVC و PB-g-SAN تهیه شده است. همزمان با افزایش PVC در مخلوط، استحکام کششی و مدول الاستیک کاهش و ازدیاد طول در شکست افزایش می‌یابد. از طرفی آزمون ضربه نشان داده است که با افزایش PVC در آمیزه، چقرمگی آن افزایش می‌یابد. شکل ۴ نمودار تنش کرنش آمیزه PVC/ABS را در ترکیب‌های متفاوت نشان می‌دهد [۱۹].



شکل ۴ نمودار تنش-کرنش آمیزه ABS/PVC در مقادیر ثابت ۱۲٪ وزنی با نسبت متفاوت SAN و ABS [۱۹]

لاستیک NBR می‌تواند خواص بهتری به آمیزه ABS/PVC ببخشد و مقاومت آن را در برابر ضربه افزایش دهد. از آن جایی که نرم‌کنندگی DOP و NBR با یکدیگر متفاوت است، می‌توان NBR را جایگزین قسمتی از DOP کرد که به این ترتیب از مهاجرت DOP به سطح جلوگیری می‌شود و مقاومت قطعه کاربردی افزایش می‌یابد. همچنین افزودن NBR به آلیاژ، سبب کاهش استحکام کششی، افزایش ازدیاد طول نهایی و کاهش مدول می‌شود [۲۰].

آمیزه‌های ABS با PC، دارای با مقاومت بالا به ضربه در عین حال انعطاف‌پذیری خوب، دوام و ثبات ابعادی بالا هستند. نتایج آزمون کشش و ضربه نشان می‌دهد، فرآیندپذیری PC از طریق افزودن ABS بهبود می‌یابد و استحکام کششی آمیزه با افزایش ABS، کاهش می‌یابد. مقاومت ضربه و ازدیاد طول در شکست آمیزه PC از این قانون تبعیت نمی‌کنند و در مقایسه با PC خالص بسیار

شده است. دلیل این امر سازگاری بالای دو پلیمر است. همچنین چقرمگی به نحو موثری افزایش یافته است [۳۱]. برای اصلاح چقرمگی، پلی استال (POM) باید با ماده‌ای با مدول الاستیک خیلی پایین‌تر از خود آلیاژ شود، تا این جزء به خوبی درون POM پراکنده شود و در هنگام اعمال ضربه به عنوان متمرکز کننده تنش عمل کرده، انرژی را جذب کند و مانع از رشد ترک شود. سازگاری با PU باعث کاهش استحکام کششی و مدول یانگ می‌شود و از طرف دیگر، ازدیاد طول تا پارگی تا ۳۰ درصد وزنی از TPU بیشتر می‌شود و افزایش بیش از ۳۰ درصد وزنی، ازدیاد طول تا پارگی را کاهش می‌دهد [۳۲]. در تحقیق دیگر برای سازگاری پلیمرهای سخت و بلوری استال و نرم و بی شکل لاستیک نیتریل از MA استفاده شده، بهبود زیادی در خواص آمیزه حاصل شده است. نتایج نشان می‌دهد که استحکام کششی سامانه سازگار شده افزایش و ولکاش (پخت) دینامیکی، مدول کششی و برگشت پذیری الاستیک آمیزه‌ها بهبود یافته است. اما افزودن سازگار ساز باعث کاهش ازدیاد طول تا پارگی شده است [۳۳].

۳ سایر آلیاژهای پلیمری

طی سال‌های گذشته، گسترش آلیاژهای TPS از دانه‌های نشاسته و نرم‌کننده با دیگر پلیمرهای زیست تخریب پذیر، موادی جدیدی مانند آلیاژ TPS و PCL را با قیمت مناسب معرفی کرده است [۳۴].

آلیاژ سلولز استات و پلی اتیلن با چگالی بالا نیز از دیگر مثال‌های آلیاژهای پایه زیستی است که توسط Besson تهیه و ریخت‌شناسی و خواص مکانیکی آن‌ها با نسبت‌های مختلف بررسی شده است [۳۵]. آلیاژ زیست تخریب پذیر PLA-PHB از مخلوط مذاب PLA, PHB و نرم‌کننده جدید Lapol ۱۰۸ تهیه شده است. نتایج آزمایش‌های مختلف بر روی این آلیاژ نشان داده‌اند که ویژگی‌های تخریب حرارتی آلیاژها تحت تأثیر Lapol ۱۰۸ نبوده است. همچنین مدول یانگ آلیاژ در مقایسه با PLA یا PHB خالص کاهش پیدا کرده است. PHB تا حدی زیست تخریب پذیر است. درحالی که نمونه‌های حاوی PLA در طول بازه زمانی زیست تخریب پذیری نشان نداده‌اند [۳۶].

آلیاژ پلیمری Poly Benzoxazine و BMI با عملکرد بالا به دلیل داشتن خواص خوب مکانیکی و حرارتی می‌تواند نماینده خوبی برای رزین ماتریس در مواد پیشرفته کامپوزیتی و نیز به عنوان مدارهای سخت چاپی باشد [۳۷].

کننده‌های اکریلیکی (Imidized Acrylic) که شامل مقادیر مختلفی از اسید هستند، مخلوط شدند تا ماده‌ای فوق‌العاده چقرمه در دمای اتاق تولید شود [۲۶]. در تحقیق میرزاظاهری و همکارانش [۱۷]، آزمون‌های ضربه و کشش در آلیاژسازی پلی استایرن با پلی اتیلن نتایج خوبی به دست داده است. بر اساس نتایج تحقیقات آن‌ها، با افزایش درصد پلی استایرن به ۴۰٪ وزنی، نیروی پارگی به دلیل اثرات فازی افزایش چشمگیری پیدا کرده است.

از دیگر سازگارکننده‌هایی که بدین منظور به کار می‌رود، SMA است. استری شدن این کوپلیمر، ضمن بهبود سازگاری با PE، خواص تخریب پذیری بهتری را در آن ایجاد می‌کند. هر چند استحکام کششی و مقدار کشش تا شکست در آمیخته‌ها با افزایش ESMA کاهش یافته اما مقادیر کاهش، در مقایسه با سامانه‌های پلی اتیلن نشاسته به ویژه در درصد‌های بیشتر ناچیز است. از این رو می‌توان از ESMA به عنوان ماده افزودنی مناسب و سازگار با PE برای بهبود خواص تخریبی نام برد [۲۸].

به دلیل خواص مکانیکی و فرایندپذیری مناسب PE، از آن به عنوان بوش در مفاصل مصنوعی استفاده می‌شود به طوری که آلیاژ PE/PMPC ماده نویدبخش جایگزین PVC است. PE همچنین می‌تواند به صورت LDPE، از طریق اکستروژن واکنشی با GMA پیوند زده شده و به عنوان سازگارکننده عمل کند. به طور مثال در آمیزه PPS/PPT و Glass Fiber/PPS/Nylon ۶، نتایج نشان می‌دهد که استحکام ضربه‌ای بدون شکاف در مخلوط دارای PE-g-GMA، بالاتر از مخلوط عاری از PE-g-GMA است که نشان‌دهنده توانایی PE-g-GMA در بهبود خواص مکانیکی آلیاژ علاوه بر نقش سازگاری است. [۲۹].

PPS خواص مکانیکی و حرارتی، مقاومت شیمیایی و تأخیراندازی بسیار خوب شعله دارد که خواص مکملی پلیمرهای دیگر بوجود می‌آورد. به عنوان مثال PPE که پلیمری آمورف و پایدار در برابر حرارت است و ساختار شیمیایی مشابه PPS دارد آلیاژی بسیار سازگار با پراکندگی بالای ذرات PPE در ماتریس PPS فراهم می‌کند. سازگار کننده TSG تنش سطحی بین فاز PPS و PPE را کاهش می‌دهد. در نتیجه آلیاژ PPS/SG/PPE خواص مکانیکی بالاتری نسبت به PPS در دمای بالا نشان می‌دهد و نیز توانایی قالب‌گیری دقیق‌تری نسبت به PPS دارد [۳۰]. پراکندگی مناسب الاستومرها در آلیاژهای پلیمری PPS/SEBS که دارای SEBS اصلاح شده با MA است، تأیید

پیشرفت‌های دستگامی در مطالعه خواص مکانیکی و ریخت‌شناسی آلیاژهای پلیمری، باعث رشد هر چه بیشتر این زمینه تحقیقاتی شده است [۴۳].

۴ نتیجه‌گیری

ساخت آلیاژهای پلیمری، روش مفیدی برای تولید مواد جدید با خواص بهبود یافته است. ایجاد طیف وسیعی از خواص مکانیکی و فیزیکی در آلیاژها، موجب گسترده شدن کاربرد این ترکیبات در صنایع مختلف شده است. یکی از عوامل موثر در خواص آلیاژهای پلیمری، ریخت‌شناسی آن است. ریخت‌شناسی نامناسب نه تنها موجب بهبود خواص نمی‌شود، بلکه افت خواص را نیز به دنبال دارد. بنابراین با بهبود ریخت‌شناسی می‌توان مجموعه‌ای از خواص را ارتقا داد. با در نظر گرفتن خواص نهایی مورد نظر، انتخاب مواد مناسب برای تأمین این خواص، به کار بردن شرایط اختلاط مناسب و نیز استفاده از سازگارکننده مناسب می‌تواند به محصولی با خواص برتر دست پیدا کرد که دارای صرفه اقتصادی نیز باشد.

قدردانی

در تهیه این مقاله، از کتاب ارزنده آلیاژهای پلیمری، تألیف آقای دکتر عارف‌آذر و خانم دکتر شکوهی بهره‌مند شدیم که به این وسیله قدردانی می‌شود.

غشای آلیاژی SPU/MPC با خواص مکانیکی بالا تولید شده است. این غشا در سامانه انتشار انسولین بسیار مفید است و در مرحله کاشت در بافت زیر پوستی مورد استفاده قرار گرفته است [۳۸]. غشای PEFC بر پایه آلیاژ پلیمری PTFE/FEP است که در لوازم الکتریکی تلفن همراه و رایانه کاربرد دارد [۳۹]. آلیاژهای TPU/PBT نیز تهیه و اثر میزان TPU بر ویژگی‌های آنها بررسی شده است. نتایج نشان داده‌اند که سازگاری خوبی بین این دو پلیمر وجود دارد. با افزودن TPU، دمای انتقال شیشه‌ای PBT اندکی کاهش یافته، بهبود چشمگیری در مقاومت ضربه‌ای مشاهده شده است. اما مقاومت خمشی و کششی اندکی کاهش یافته‌اند [۴۰]. آلیاژهای پلیمری HDPE/COC با ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد COC با خواص مکانیکی بهینه نیز گزارش شده است. این اثر به دلیل ریخت‌شناسی لیفی جزء COC و چسبندگی بین سطحی، بسیار زیاد است [۴۱]. اخیراً، سازگارسازی آلیاژ LLDPE-PA6 با استفاده از فرایند وساطت شده با باریکه الکترونی و بررسی اثر آن بر ریخت‌شناسی و خواص مکانیکی آلیاژ صورت گرفته است. نتایج نشان داده‌اند که با دوزهای تابش، قطر ذرات توزیع شده کاهش یافته و چسبندگی بین سطحی افزایش می‌یابد. با افزایش دوز تابش، افزایش طول تا نقطه شکست آلیاژها مشاهده شده است. درحالی که استحکام کششی و مدول‌ها به طور غیر خطی افزایش یافته‌اند [۴۲].

اختصارات

ABS: acrylonitrile butadiene styrene	PEMA: poly ethyl methacrylate
BMI: bismaleimide	PET: poly ethylene terphthalate
COC: cycloolefin copolymer	PHB: poly(3-hydroxybutyrate)
DOP: di octile phetalate	PLC: poly caprolactone
EPDM: ethylene-prppylene diene	POM: poly acetal
EPR: ethylen-co-propylene rubber	PP: poly propylene
ESMA: e-strified styrene maleic anhydride	PS: poly styrene
FEP: tetrafluoro ethylene-co-hexafluoro propylene	PTFE: poly tetrafluoro ethylene
GMA: glycidyl methacrylate	PU: poly urethane
HDPE: High-density polyethylene	PVC: poly vinyl chloride
LLDPE: linear low density polyethylene	SAN: styrene acrylonitrile
MA-g-PP: maleic anhydride grafted PP	SBS: styrene-butadiene-styrene
MFI: melt flow index	SEM: scanning electron microscopy
NBR: acrylonitrile-butadiene rubber	SEM: styrene maleic anhydride
PB: poly butadiene	SG: styrene-co-glycidyl methacrylate
PBT: poly (butylene terephthalate)	SIS: Styrene-Icopren-Styrene
PC: poly carbonat	TPS: thermoplastic starch
PEFC: polymer electrolyte fuel cell	TPU: Thermoplastic polyurethane

مراجع

1. ArefAzar A., Shokuhi Sh., Polymer Blends, Amirkabir University of Technology, Tehran, 1-10, **2010**.
2. Shafae Sh. And Ebrahimi N.G., Polymer Fibers Production from Blend of Recycled PET Bottles and PP, *J. Polym. Sci. Technol*, 49-58, **2007**.
3. Ebadi H., Yusefi A., Orumie'ee A., Morphology and Rheological, Thermal and Thermomechanical Properties of PP/PET Blends, *J. Polym. Sci. Technol*, 381-390, **2003**.
4. Dehkordi M.R., Golshan Ebrahimi N., Kokabi M., Compatibility Study of PP/PET Blend Fibers by PP-g-MA Compatibilizer, *J. Polym. Sci. Technol*, 121-130, **2002**.
5. Ebrahimian F., Golshan Ebrahimi N., Mehrabzade M., Preparation and Properties of PP/Pet Blend, *J. Polym. Sci. Technol*, 167-175, **1999**.
6. Tang L., Qu B. Shen B., Mechanical Properties, Morphological Structure, and Thermal Behavior of Dynamically PhotoCrosslinked PP/EPDM Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 3371–3380, **2004**.
7. Nazarethda S. A.L. and Coutinho F., Material Properties, Some Properties of Polymer Blends Based on EPDM/PP, *Polymer Testing*, 45-52, **1996**.
8. Feng W., Isayev A.I., In Situ Compatibilization of PP/EPDM Blends During Ultrasound Aided Extrusion, *Polymer*, 45, 1207–1216, **2004**.
9. Fishr I., Siegma A., The Effect of Interface Characteristics on the Morphology, Rheology and Thermal Behavior of Three-Component Polymer Alloys, *Polymer Composites*, 34-48, **2002**.
10. Dong Q., Wang X., Zhisheng Fu., Juntong Xu., Zhiqiang Fan., Regulation of Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/Poly (Ethylene-co-Propylene) in-reactor Alloys by Multi-stage Sequential Polymerization, *Polymer*, 48, 5905-5916, **2007**.
11. Wang Y. and Zhang Q. and Fu Q., Compatibilization of Immiscible Poly (propylene)/Polystyrene Blends Using Clay, *Macromol. Rapid Commun*, 231–235, **2003**.
12. Joseph S. and Thomas S., Morphology, Morphology Development and Mechanical Properties of Poly styrene/Polybutadiene Blends, *European Polymer Journal*, 115–125, **2002**.
13. Javadi A., Investigation on the Properties of PS and PU Thermo Plastic Urethane, Iran, *Polymer and Petrochemical Institute*, **1997**.
14. Rashidi B., Golshan Shafae N., Investigation of Compatibility and Properties of Polyvinyl Chloride/Ester- based Polyurethane Blends, *J. Polym. Sci. Technol*, 41-48, **2007**.
15. Bakhshande Gh., Shokri A., Dareštani Farahani T., Effect of Mixing Procedures and Conditions on Mechanical and Rheometrical Properties of NBR/PVC Blends, *J. Polym. Sci. Technol*, 185-194, **2006**.
16. Mirali M., and Kokabi M., Ahmadi A., Hemati M., PVC/NBR-SBR Blend and Its Desirable Tear Strength, *J. Polym. Sci. Technol*, 71-77, **2004**.
17. Nasseryan S., Investigation of NBR/PVC Thermo Plastic Elastomers using Virgin and Recycled PVC, *Iran Polymer and Petrochemical Institute*, **1994**.
18. Rajendran S., Ramesh Prabhu M., Usha R. M., Ionic Conduction in Poly(vinyl chloride)/Poly(ethyl methacrylate)-based Polymer Blend Electrolytes Complexed with Different Lithium Salts, *Journal of Power Sources*, 880–883, **2008**.
19. Zhou C., Bao X. Y., Tan Z. Y., Sun S. L., Ao Y.H., Yang H.D., Zhang H.X., Transition from Crazing to Shear Deformation in ABS/PVC Blends, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 687–695, **2006**.
20. Honarkar H., Mehrabzade M., Production of PVC/ABS/NBR Blend and the Study of Its Physical and Mechanical Properties, Thermal Behaviour and its Morphology, *J. Polym. Sci. Technol*, 149-157, **2001**.
21. Khan M.M.K., Liang R.F., Gupta R.K., Agarwal S., Rheological and Mechanical Properties of ABS/PC Blends, *Korea-Australia Rheology Journal*, 1-7, **2005**.

22. Balart R., Lo'pez J., Garcí'a D. Salvador M.D., Recycling of ABS and PC From Electrical and Electronic Waste. Effect of Miscibility and Previous Degradation on Final Performance of Industrial Blends. *European Polymer Journal*, 2150–2160, **2005**.
23. Fishr I., Siegma A., The Effect of Interface Characteristics on the Static and Dynamic Mechanical Properties of Three-Component Polymer Alloys, *Polymer Composites*, **2002**.
24. Dezhen W., Xiaodong W., Riguang J., Toughening of Poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)/Nylon 6 Alloys with Functionalized Elastomers via Reactive Compatibilization: Morphology, Mechanical Properties, and Rheology, *European Polymer Journal*, 1223–1232, **2004**.
25. Afshari M., Haghighat Kish M., Nazokdašt H. Orumie'ee A., Effect of Mixing Ratio and Compatibilizer on Rheological, Morphological and Thermal Properties of PP/Nylon6 Alloy, *J. Polym. Sci. Technol*, 201-211, **2001**.
26. Majumdar B., Keskkula H., Paul D. R., Mechanical Properties and Morphology of Nylon6/ABS Blends Compatibilized with Imidized Acrylic *Polymer*, 35, 5453-5467, **1994**.
27. Mirzataheri M., Hakimzadeh F., Khalkhali T., Blending of PS/PE, Bachelor degree Thesis, Amirkabir University of Technology., **1988**.
28. Semsarzadeh M.A., Mahin Hassanabadi H., Preparation of Esterified Styrene-maleic Anhydride Copolymer and Investigation of Physical and Mechanical Properties of Its Blends with LLDPE, *J. Polym. Sci. Technol*, 119-1235, **2008**.
29. Chen C. M., Hsieh T. E., Liu M. O., Preparation of Epoxy-Modified Polyethylene by Graft Extrusion and its Applications to Polyphenylene Sulfide Alloys as a Compatibilizer, *Reactive & Functional Polymers*, 1307–1313, **2008**.
30. Kubo K., Masamoto J., Microdispersion of Polyphenylene Ether in PolyphenyleneSulfide/ Polyphenylene Ether Alloy Compatibilized by Styrene-co-Glycidyl Methacrylate, *Journal of Applied Polymer Science*, 3030–3034, **2002**.
31. Hisamatsu T. and Nakanoa S., Adachib T., Ishikawab M., Iwakurab M., The Effect of Compatibility on Toughness of PPS/SEBS Polymer Alloy, *Polymer*, 4803–4809, **2000**.
32. MehrabZade M., and Rezaee D., Study on Physical and Mechanical Properties, Thermal Behavior and Morphology of Polyacetal and Polyurethane Thermoplastic Elastomer Blend, *J. Polym. Sci. Technol*, 139-147, **2000**.
33. Mortezaee M., Navid Family H., MehrabZade M., On the Compatibilization and Dynamic Vulcanization of POM/NBR Blends, *J. Polym. Sci. Technol*, 159-164, **2001**.
34. Shin B. Y., Lee S., Shin Y. S., Balakrishnan S., Narayan R., Rheological, Mechanical and Biodegradation Studies on Blends of Thermoplastic Starch and Polycaprolactone, *Polymer Engineering and Science*, 1429-1438, **2004**.
35. Besson F., and Budtova T., Cellulose Ester-Polyolefine Binary Blend: Morphological, Rheological and Mechanical Properties, *European Polymer Journal*, 981–989, **2012**.
36. Abdelwahab M. A., Flynn A., Chiou B. S., Imam S., Orts W. and Chiellini E., Thermal, Mechanical and Morphological Characterization of Plasticized PLA-PHB Blends, *Polymer Degradation and Stability*, 1822-1828, **2012**.
37. Takeichi T., Saito Y., Agag T., Muto H., Kawachi T., High-Performance Polymer Alloys of Polybenzoxazine and Bismaleimide, *Polymer*, 1173-1179, **2008**.
38. Uchiyama T., Watanabe J., Ishihara K., Biocompatible Polymer alloy Membrane for Implantable Artificial Pancreas, *Journal of Membrane Science*, 39–48, **2008**.
39. Asano S., Mutou F., Ichizuri S., Li J., Miura T., Oshima A., Katsumura Y., Washio M., Fabrication of PEFC Membrane Based on PTFE/FEP Polymer-Alloy Using Radiation-Grafting, *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.* 437–442, **2005**.
40. Huang J., Lu X., Zhang G., Qu J., Study on the Rheological, Thermal and Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane/Poly (Butylene Terephthalate), *Blends Polymer Testing* 69–74, **2014**.
41. Vackova T., Slouf M., Nevoralova M., Kapra-

lkova L., HDPE/COC Blends with Fibrous Morphology and Their Properties, *European Polymer Journal*, 2031–2039, **2012**.

42. Young Shin B. and HungHan D., Morphological and Mechanical Properties of Polyamide 6/linear Low Density Polyethylene Blend Compatibilized by Electron-Beam Initiated Mediation Process, *Ra-*

diation Physics and Chemistry, 198–207, **2014**.

43. Kramer G., M Griepentrog M., Bonaccorso E., Cappella B., Study of Morphology and Mechanical Properties of Polystyrene–Polybutadiene Blends with Nanometer Resolution Using AFM and Force–Distance Curves, *European Polymer Journal*, 123–134, **2014**.

واژه‌های کلیدی:

الکتروریسی
نانوالیاف پلیمر
ریسندگی
ریخت شناسی
غشا

فرایند الکتروریسی نانوالیاف پلیمری

فاطمه رفیع منزلت*، محبوبه جعفری

اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر

چکیده ...

امروزه الیافی با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر به عنوان نانوالیاف تعریف می‌شوند. نانوالیاف می‌توانند از پلیمرهای مختلف و نانو کامپوزیت‌های مرتبط ساخته شوند. الیاف پلیمری در ابعاد نانومتری خواص شگفت‌انگیز فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی نشان می‌دهند. نانوالیاف پلیمری به دلیل کاربردهای فراوان و ویژگی‌های خاصی که در این ابعاد پیدا می‌کنند، مورد توجه صنایع مختلف قرار گرفته‌اند. از جمله کاربردهای آن‌ها می‌توان کاربردهای پزشکی و تصفیه را نام برد. از این رو تولید نانوالیاف پلیمری با استفاده از روش نسبتاً ساده و کارآمد، بسیار مفید خواهد بود. نانوالیاف و ساختارهای نانو حفره‌های که بطور طبیعی در بدن انسان وجود دارند باعث شده تا تحقیق وسیع در این زمینه با جدیت بیشتر دنبال شود. مورد دیگری که باعث افزایش بررسی در این زمینه شده است امکان اصلاح سطوح پلیمری به وسیله مولکول‌هایی با عملکرد دلخواه است. یکی از مهم‌ترین روش‌های تهیه نانوالیاف پلیمری، الکتروریسی است. محصول الکتروریسی نمود گونه‌ای از نانوالیاف است که لایه نازکی روی صفحه فلزی جمع‌کننده طی فرایند الکتروریسی بوجود می‌آورد. در واقع این لایه از انجماد یا انجماد ناقص جت روی صفحه‌های دو بعدی حاصل می‌شود. به دلیل این که این لایه در زیر میکروسکوپ الکترونی ساختار مشبک دارد به آن مش نانوالیاف یا شبکه نانوالیاف گفته می‌شود. در مقاله حاضر در مورد روش الکتروریسی، اجزای آن، اهمیت و کاربرد نانوالیاف، برخی خواص اصلی نانوالیاف و روش‌های بررسی این خواص، اطلاعات مختصر و مفیدی ارائه شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

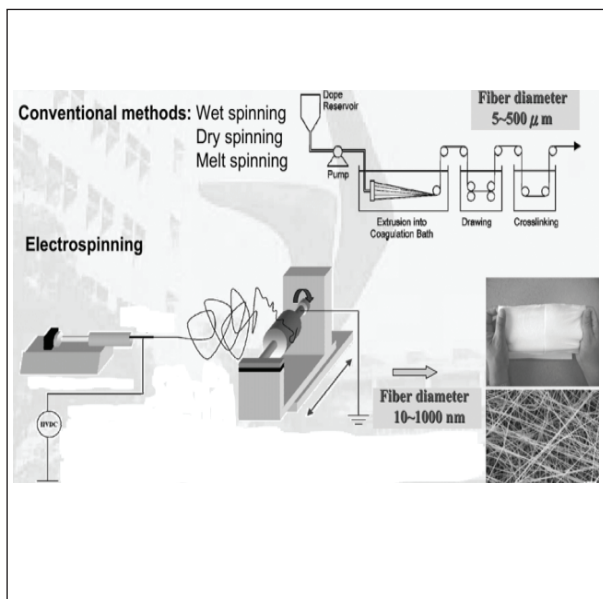
Frafiemanzelat@sci.ui.ac.ir

۱ مقدمه

۲ اصول بنیادی فرایند الکترورسی

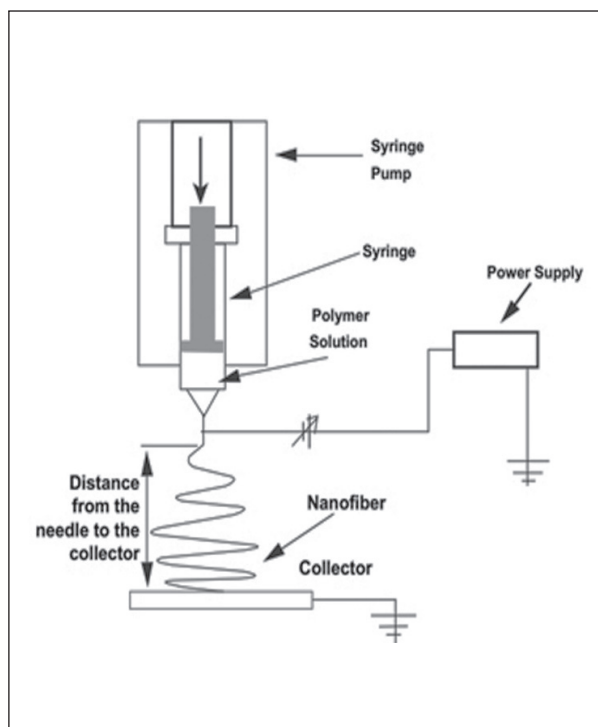
فرایند تولید نانوالیاف از جت باردار شده الکتریکی محلول پلیمری یا پلیمر مذاب را الکترورسی می‌گویند. اساس فرایند الکترورسی، کشش سیال پلیمری است. این روش قابل استفاده برای گستره وسیعی از محلول‌های پلیمری است. در اثر اعمال ولتاژ به اندازه کافی بالا در حدود ۱۰ تا ۳۰ کیلوولت، بارهای الکتریکی به درون سیال نفوذ می‌کنند. وقتی که بارهای درون سیال به مقدار بحرانی رسیدند جت سیال از ریزقطره تشکیل می‌شود. زمانی که بار جت به اندازه‌ای شد که بتواند بر کشش سطحی خود غلبه کند، به شکل مخروط تیلور فوران خواهد کرد [۳]. درهم رفتگی زنجیره‌های پلیمری در داخل محلول، مانع فروپاشی جت الکترورسی در اثر چرخش در میدان الکتریکی می‌شود. این امر موجب پیوسته بودن جت محلول می‌شود. در طی این فرایند، حین حرکت سریع جت الکترورسی به سمت جمع‌کننده، حلال از آن خارج می‌شود. وقتی که قسمت عمده حلال تبخیر شد جت به سمت ناحیه با ولتاژ کمتر که غالباً جمع‌کننده‌ای متصل به قطب منفی است حرکت خواهد کرد [۳ و ۴].

فاصله بین افشانک و جمع‌کننده معمولاً ۵ تا ۳۰ سانتیمتر است. اگر حرارتی برای نگهداشتن پلیمر در حالت مایع نیاز نباشد، فرایند می‌تواند در دمای اتاق انجام شود [۵]. فرایند الکترورسی در شکل ۲ نشان داده شده است:



شکل ۲ فرایند الکترورسی

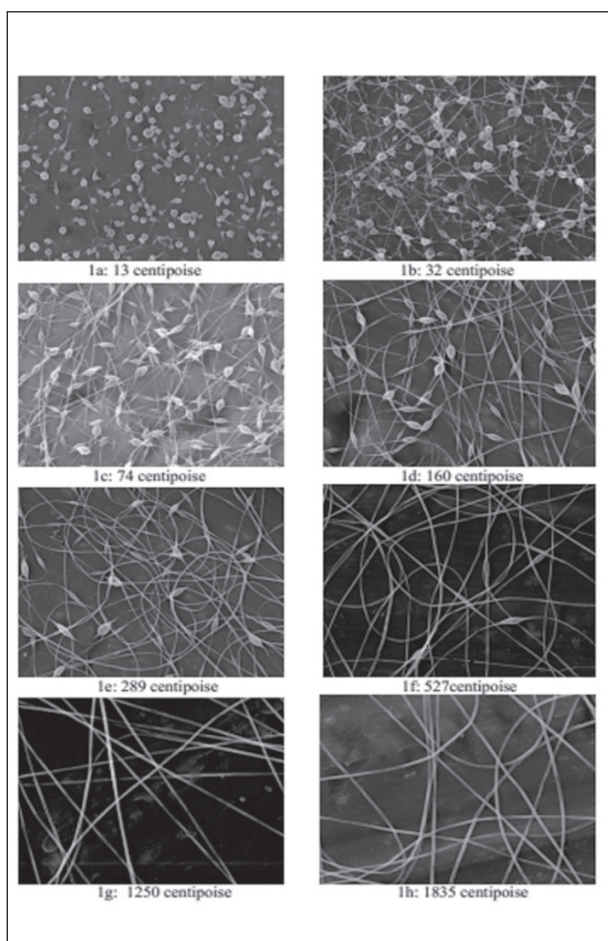
نانوالیاف دارای خصوصیات منحصربه‌فردی هستند که آنها را از سایر ساختارهای یک بعدی متمایز می‌کند. نانوالیاف می‌توانند از پلیمرهای مختلف و نانوکامپوزیت‌های مرتبط ساخته شوند. الیاف پلیمری در ابعاد نانومتری خواص شگفت‌انگیز فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فردی نشان می‌دهند. این خواص قابلیت استفاده از نانوالیاف پلیمری را در فضاهای فوق‌العاده کوچک فراهم می‌کند. نانوالیاف مساحت سطح وسیعی در مقایسه با حجم‌شان دارند، که این سطح برای فناوری‌های جدید بسیار مناسب است و نیز سرعت واکنش‌های شیمیایی با افزایش مساحت سطح افزایش می‌یابد. چگالی پایین و نسبت سطح به جرم بالا و اندازه کوچک حفرات، آنها را برای گستره وسیعی از کاربردها مناسب کرده است [۱]. نانوالیاف رشته به هم پیوسته‌ای هستند که طی فرایند الکترورسی تشکیل می‌شوند. Formhal در سال ۱۹۳۴ فرایند الکترورسی را به ثبت رساند. اجزای دستگاه الکترورسی شامل منبع تغذیه DC تأمین‌کننده ولتاژ در محدوده ۵ تا ۳۰ کیلوولت، افشانک برای خروج محلول پلیمری و صفحه جمع‌کننده است [۲]. شکل ۱ نمایی از دستگاه الکترورسی را نشان می‌دهد:



شکل ۱ نمایی از دستگاه الکترورسی

است. در واقع برهم کنش میان مولکول‌های پلیمر و حلال بیشتر است. بنابراین زمانی که محلول تحت تأثیر بارهای الکتریکی کشیده می‌شود مولکول‌های حلال تمایل به گسترش یافتن در میان مولکول‌های درهم‌رفته پلیمری را دارند، در نتیجه گرایش مولکول‌های حلال، به گرد هم آمدن در اثر کشش سطحی کاهش خواهد یافت و الیاف با قطر یکنواختی تشکیل می‌شوند [۲ و ۶].

همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود از ۱a تا ۱h همزمان با افزایش گرانشی، تغییر جزئی در شکل گلوله‌ها به وجود می‌آید و از شکل کروی به شبه‌مخروطی تبدیل شده در نهایت به شکل لیف هموار در می‌آیند.



شکل ۳ تغییرات ظاهری نانوالیاف با افزایش گرانشی

در شکل A۴ در گرانشی بالا، مولکول‌های حلال در بین مولکول‌های درهم‌رفته پلیمری گسترش یافته‌اند. در شکل B۴ در گرانشی پایین، مولکول‌های حلال به دلیل کشش سطحی تمایل به تجمع دارند و گلوله شده‌اند.

خواص الیاف نهایی بستگی به نوع پلیمر و شرایط عملیاتی دارد. قطر الیاف تولید شده به روش الکتروریسی، باید زیر ۱۰۰ نانومتر باشد.

روش الکتروریسی در مقایسه با روش‌های معمول ریسندگی خشک، ریسندگی تر و ریسندگی مذاب، الیافی با قطر کمتر و نانومتری ایجاد می‌کند [۶]. مهمترین شرایط فرایند الکتروریسی به شرح زیر است [۳ و ۵]:

- برای حل کردن پلیمر باید حلال مناسب انتخاب شود.
- فشار بخار حلال که تعیین کننده سرعت تبخیر آن است، باید به گونه‌ای باشد که در مدت زمانی که الیاف به جمع کننده می‌رسند حلال کاملاً تبخیر شده و از پلیمر جدا شود. باید توجه داشت که تبخیر حلال با سرعت زیاد اتفاق نیافتد؛ زیرا سبب سخت شدن الیاف قبل از رسیدن به ابعاد نانومتری می‌شود.

- گرانشی و کشش سطحی حلال نباید آنقدر زیاد باشد که مانع تشکیل جت شود و نباید آنقدر کم باشد تا محلول پلیمری به راحتی از افشانک سرریز شود.

- منبع تغذیه باید به اندازه کافی توان داشته باشد تا بر نیروی گرانشی و کشش سطحی محلول‌های پلیمری غلبه کند و جت را به وجود آورد.

- اگر فاصله بین افشانک و صفحه جمع کننده خیلی کم باشد، موجب ایجاد اتصال کوتاه میان دو الکترود می‌شود. این فاصله باید به اندازه‌ای باشد تا امکان تبخیر کامل حلال قبل از قرار گرفتن روی جمع کننده فراهم شود.

۳ عوامل موثر بر ریخت‌شناسی الیاف

عوامل متعددی بر ریخت‌شناسی الیاف الکتروریسی شده از محلول پلیمری موثر است. به برخی از آن‌ها در زیر اشاره شده است:

۱-۳ وزن مولکولی و گرانشی محلول پلیمری

وزن مولکولی نشان دهنده طول زنجیر پلیمر است و بر گرانشی محلول اثر می‌گذارد.

در گرانشی‌های پایین، الیاف قرار گرفته روی صفحه جمع کننده، دارای ذرات گلوله مانند هستند. در این حالت میزان درهم‌رفتگی زنجیره‌ای پلیمری کمتر است. کشش سطحی تأثیر زیادی بر جت الکتروریسی دارد. مولکول‌های حلال به دلیل کشش سطحی تمایل بیشتری به تجمع و تبدیل شدن به شکل کروی را دارند. در گرانشی‌های بالا، میزان درهم‌رفتگی زنجیره‌ای پلیمری در محلول بیشتر

تولید می‌شود. این پدیده ممکن است ناشی از گرانیروی کمتر محلول و حلالیت بیشتر پلیمر در حلال باشد که اجازه کشش بیشتری به محلول می‌دهد. با گرانیروی کمتر یا سیالیت بیشتر مولکول‌های پلیمر ناشی از افزایش دما، نیروهای کولمبیک قادرند نیروی کششی بیشتری به محلول وارد کنند، بنابراین الیاف حاصل دارای قطر کوچک‌تری هستند [۲].

۳-۴ اثر جمع کننده

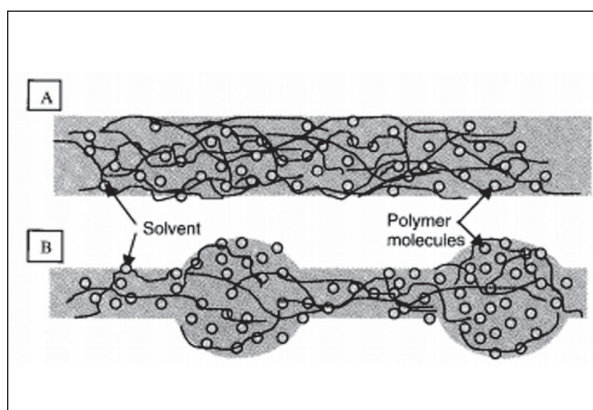
جمع کننده‌ها به دو شکل متحرک و ثابت هستند. جمع کننده‌ی مدور برای جمع‌آوری الیاف بصورت منظم است و به خشک شدن الیاف کمک بیشتری می‌کند و این به عنوان مزیت شمرده می‌شود. مثلاً DMF نقطه جوش بالایی دارد و وقتی الیاف جمع‌آوری می‌شوند باعث ایجاد رطوبت در آنها می‌شود. جمع کننده دوار، زمان بیشتری برای تبخیر حلال ایجاد می‌کند و میزان تبخیر را افزایش می‌دهد. این جمع کننده، زمانی که به الیاف مجزا نیاز باشد باعث بهبود ریخت‌شناسی الیاف می‌شود [۹].

۳-۵ فاصله بین افشانک تا جمع کننده

فاصله بین افشانک تا جمع کننده بر زمان پرواز و شدت میدان تأثیر مستقیم دارد. با کاهش فاصله، شدت میدان افزایش پیدا می‌کند و موجب افزایش شتاب در حرکت جت می‌شود. در این شرایط ممکن است زمانی که جت به جمع کننده می‌رسد زمان کافی برای تبخیر حلال نبوده، حلال اضافی موجود در الیاف سبب ادغام الیاف در یکدیگر شود. کاهش فاصله، به طور همزمان افزایش ولتاژ و افزایش شدت میدان را در پی دارد. اگر شدت میدان بسیار زیاد باشد، افزایش ناپایداری جت را به دنبال دارد که به تشکیل گلوله‌ها کمک می‌کند. اگر فاصله به گونه‌ای باشد که شدت میدان در حالت بهینه قرار گیرد، گلوله‌های کم‌تری تشکیل می‌شود. زیرا میدان الکترواستاتیکی، نیروی کششی مناسبی را به جت وارد خواهد کرد. افزایش فاصله، زمان بیشتری را برای پرواز ایجاد می‌کند که باعث می‌شود محلول قبل از تشکیل روی جمع کننده، بیشتر کشیده شود و این منجر به کاهش قطر متوسط الیاف می‌شود [۱۰].

۳-۶ شرایط محیط

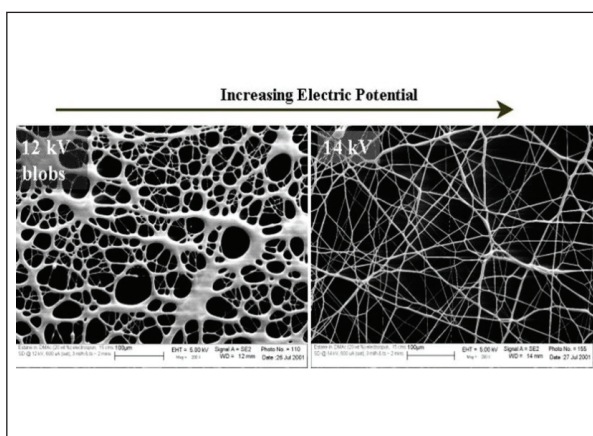
شرایط محیط مانند میزان رطوبت ممکن است بر فرایند الکتروریسی اثرگذار باشد. در شکل ۶ مشاهده می‌شود که



شکل ۴ مقایسه برهم‌کنش مولکول‌های پلیمری با حلال در گرانیروی‌های مختلف

۳-۲ ولتاژ منبع تغذیه

ولتاژ بالا، بارهای الکتریکی لازم را وارد محلول می‌کند. این بارها میدان الکتریکی خارجی را ایجاد می‌کنند. در این حالت محلول آویزان از نوک سوزن در هنگام شروع فوران، به شکل مخروط تیلور تبدیل می‌شود. در اکثر موارد ولتاژ بالاتر موجب کشش بیشتر محلول می‌شود و به دنبال آن میدان قوی‌تری را ایجاد می‌کند که این موارد در کاهش قطر الیاف موثر است و به تبخیر سریع‌تر حلال و خشک شدن الیاف کمک می‌کند. اما در عمل در ولتاژهای بالا (بالتر از ولتاژ بحرانی) گرایش بیشتری برای تشکیل گلوله‌ها وجود دارد (شکل ۵) [۷ و ۸].



شکل ۵ تأثیر افزایش ولتاژ بر ریخت‌شناسی نانوالیاف

۳-۳ دمای محلول پلیمری

دمای محلول علاوه بر افزایش نرخ تبخیر بر کاهش گرانیروی محلول پلیمری نیز اثرگذار است. در صورتی که پلیمر در دمای بالا الکتروریسی شود، الیاف با قطر یکنواخت‌تری

با افزایش رطوبت، خلل و فرج بیشتر می‌شود.

۵ مشخصات اصلی لایه‌های نانوالیاف

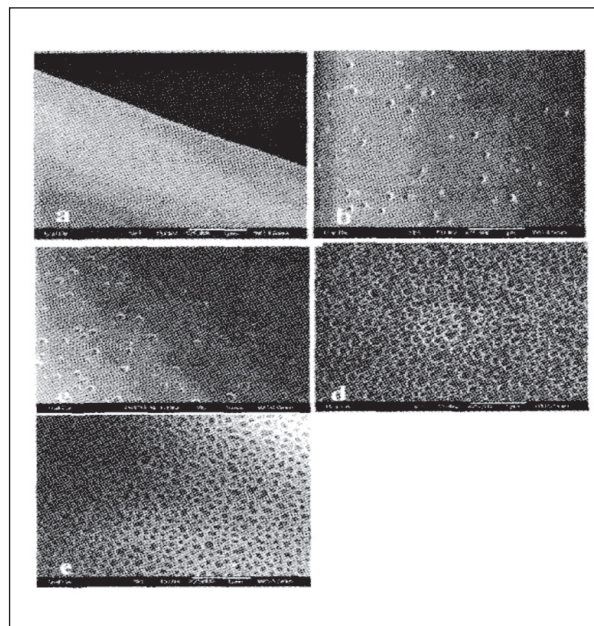
مشخصات اساسی لایه‌های نانوالیاف عبارتند از:

۵-۱ ریخت‌شناسی

قطر متوسط الیاف، خلل و فرج سطح لیف و لایه‌های نانوالیاف و خاصیت آبریزی نانوالیاف و لایه آن، وابسته به ریخت‌شناسی آن‌ها است. ریخت‌شناسی نانوالیاف الکتروریسی شده را می‌توان به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار داد. AFM وسیله‌ای مفید برای بررسی حفرات با اندازه‌های متفاوت در سطح الیاف است. مزیت AFM نسبت به SEM این است که با آن می‌توان عمق حفرات را اندازه‌گیری کرد. از تجزیه و تحلیل تصاویر SEM فقط اطلاعات مربوط به اندازه و توزیع حفرات حاصل می‌شود. ساختارهای متشکل از الیاف الکتروریسی شده خاصیت آبریزی لایه را به طور بارزی افزایش می‌دهند و خاصیت آبریزی فوق‌العاده‌ای را در پارچه‌های پلیمری ایجاد می‌کنند. با روش‌های اصلاح سطح می‌توان خاصیت آبریزی را کاهش داد و سطحی آبدوست تهیه کرد. با استفاده از عملیات هوا پلاسما می‌توان زاویه تماس سطح را کاهش داد. طی عملیات پلاسما، گروه‌های قطبی شیمیایی وارد سطح بافت می‌شوند. در نتیجه انرژی سطحی پلیمر افزایش یافته، به دنبال آن زاویه سطح تماس کاهش می‌یابد [۵].

۵-۲ ساختار مولکولی

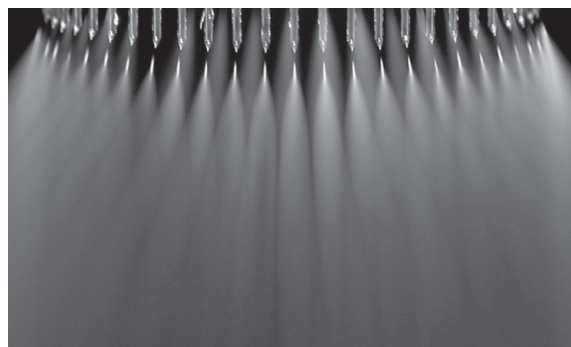
ساختار مولکولی نانولیف بر رفتار مکانیکی، گرمایی و نوری لایه‌های نانوالیاف تأثیرگذار است. عملیات شیمیایی لایه‌های نانوالیاف بعد از ریسندگی، تغییرات مطلوبی در ساختار شیمیایی مولکول‌های پلیمر پدید می‌آورد. ساختار بلوری نانوالیاف پلیمری الکتروریسی شده با استفاده از تفرق اشعه ایکس (XRD)، کالریمتری تفاضلی روبشی (DSC) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مطالعه می‌شود. درباره تأثیر سرعت جمع‌کننده بر بلورینگی نانوالیاف می‌توان گفت اگر سرعت گردش غلتک یا صفحه جمع‌کننده زیاد باشد، جت‌های پلیمری تحت کشش بیشتری قرار گرفته در نتیجه امکان منظم‌تر شدن ساختار، بیشتر می‌شود. نانوالیاف جمع‌آوری شده روی صفحه‌ای با سرعت چرخش زیاد در مقایسه با نانوالیاف جمع‌آوری شده روی



شکل ۶ تأثیر افزایش رطوبت بر ریخت‌شناسی الیاف (از a تا e رطوبت بیشتر شده)

۴ الکتروریسی چند افشانه‌ای

از معایب روش الکتروریسی، سرعت تولید بسیار کم آن است. برای اینکه روش الکتروریسی تجاری شود باید نرخ تولید الیاف بیش از این باشد. برای حصول این امر، از الکتروریسی چند افشانه‌ای برای افزایش سرعت تولید، با حفظ یکنواختی کلی بافت نانوالیاف به طور همزمان استفاده می‌شود. در این روش، از چند سوزن یا افشانک برای الکتروریسی استفاده می‌شود. با استفاده از چند سوزن، باید پایداری جت مورد سنجش قرار گیرد تا بارهایی که توسط هر جت حمل می‌شود منجر به تخریب میدان الکتریکی نشود و جت‌های دیگر را متأثر نکند. [۱۰].



شکل ۷ روش الکتروریسی چند افشانه‌ای

صفحه‌ای با سرعت گردش کم، پیک محسوس تری را در XRD از خود به نمایش می‌گذارند [۵].

۳-۵ خواص مکانیکی

خواص مکانیکی نانوالیاف در کاربردهایی از قبیل جداسازی با غشا، بافت‌های مصنوعی، لباس‌های ایمنی و حسگرهای گازی و ... بسیار با اهمیت است. برای بررسی طول عمر و دوام مواد در چنین کاربردهایی، می‌بایست خواص مکانیکی لایه نانوالیاف و لیف منفرد نیز بررسی شود. برای آزمایش مکانیکی لایه‌های نانوالیاف، از روش آزمایش استحکام کششی متداول استفاده می‌شود. اما آزمایش کردن لیف منفرد به دانش بیشتری نیاز دارد زیرا تهیه نمونه و مشخصه‌یابی آن دشوار است. سه دستگاه که قادرند استحکام کششی و خواص خمشی نانوالیاف منفرد را بسنجند عبارتند از:

(۱) روش ستون نگهدارنده آزاد یا مستقل از یک طرف

(۲) AFM براساس سامانه نانو فرورفتگی

(۳) آزمایشگر استحکام کششی در مقیاس نانو [۸]

۶ بهبود نانوالیاف به منظور کاربردی ساختن آن‌ها

غالباً نانوالیاف از لحاظ شیمیایی خنثی بوده، دارای قابلیت ویژه‌ای نیستند. کاربردی کردن نانوالیاف نیازمند انجام عملیات خاصی روی آن‌ها است. در این قسمت اصول روش‌های اصلاح سطحی پلیمر برای کاربردی ساختن نانوالیاف که تاکنون مورد استفاده قرار گرفته یا ممکن است در آینده مورد استفاده قرار گیرد، معرفی خواهند شد.

۶-۱ پوشش دهی فیزیکی یا مخلوط کردن

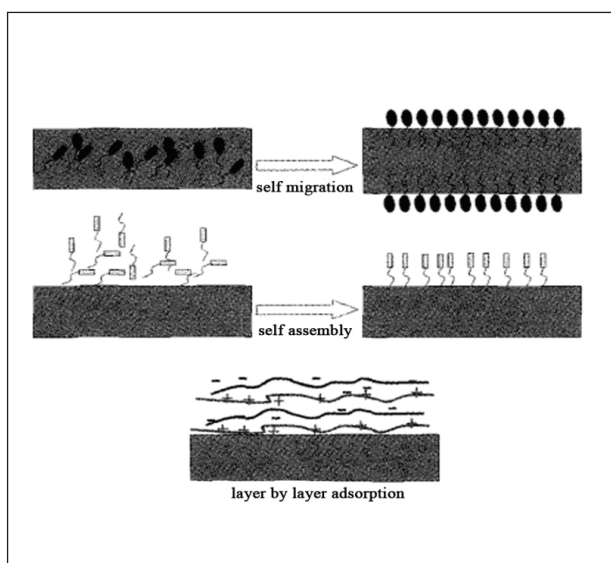
اساس این روش قرار گرفتن گروه‌های عاملی شیمیایی روی سطح است که به سه طریق انجام می‌شود:

(۱) مهاجرت خودبه‌خودی

(۲) خودآرایی

(۳) لایه به لایه

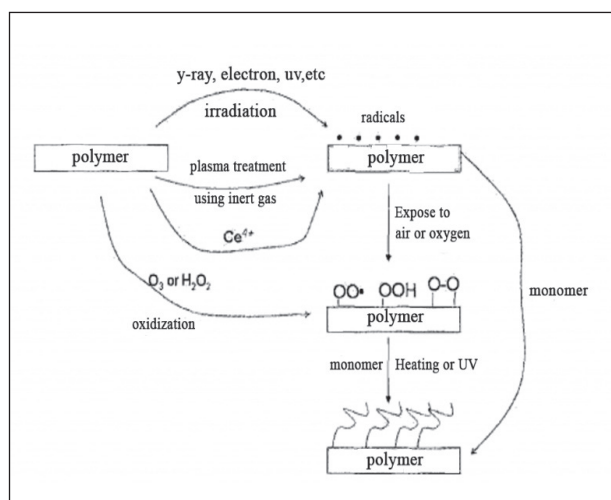
بزرگترین محدودیت این روش ناپایداری ترکیبی است که در سطح پلیمر قرار می‌گیرد. زیرا به مرور زمان مواد کاربردی از پلیمر جدا می‌شوند. اما اگر جداشدن به حدی آهسته باشد که بر روی کارایی مواد تأثیر منفی نگذارد، این روش همچنان مفید و مناسب است [۷]. شکل ۸ این سه روش را نمایش داده است:



شکل ۸ انواع روش‌های پوشش‌دهی فیزیکی

۶-۲ کوپلیمر کردن پیوندی

اساس این روش قرار دادن رادیکال‌ها یا گروه‌های عاملی مانند پروکسید در سطح پلیمر است. در واقع این روش سطحی برای اتصال مولکول‌های لیگاند و چسباندن پروتئین‌ها بر روی سطح نانوالیاف به کار می‌رود که به ترتیب می‌توان از آن‌ها به عنوان لایه جاذب و مهندسی بافت استفاده کرد. فعال کردن اولیه سطح پلیمرهای خنثی از طریق پرتوافکنی (اشعه گاما، اشعه‌های الکترونی، UV و ...)، عملیات پلاسما، اکسایش ازون یا آب اکسیژنه و اکسایش Ce^{+4} حاصل می‌شود [۱۱]. نمایی کلی پیوند خوردن به سطح پلیمر در شکل ۹ نشان داده شده است.

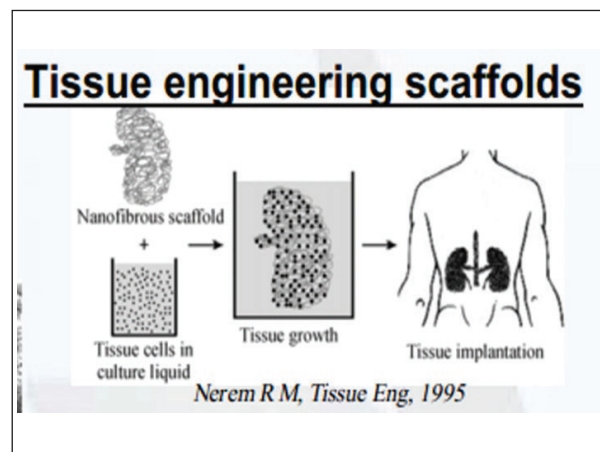


شکل ۹ کوپلیمر کردن پیوندی

۷ کاربردهای نانوالیاف پلیمری الکتروریسی شده

۱-۷ مهندسی پزشکی و مهندسی بافت

در مهندسی پزشکی، نانوالیاف در تهیه بافت‌های مهندسی، پوشش‌های زخم، لایه‌های جاذب و رهایش دارو به کار می‌روند. بافت‌های مهندسی و بافت‌های ترمیمی تهیه شده از نانوالیاف پلیمری قابلیت ترمیم بافت‌ها را داشته، به رشد و تکثیر سلول‌ها نیز کمک می‌کنند. چنانچه بافت‌های نانوالیافی حاوی سلول‌های کشت داده شده، به بدن بیمار پیوند زده شوند؛ باعث ترمیم بافت‌های آسیب دیده خواهند شد. در حقیقت غشاهای بدن مانند رگ‌های خون، غضروف، استخوان‌بندی، عصب و پوست از دیدگاه زیستی به شکل نانوالیاف هستند [۶]. شکل ۱۰ نمایی از کاربرد نانوالیاف در مهندسی بافت را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰ کاربرد نانوالیاف در مهندسی بافت

یکی از اهداف مهم در مهندسی بافت و غشایی، استفاده از مواد زیست تخریب پذیر به عنوان جایگزین پیوند استخوان به منظور بر طرف کردن معایب استخوان‌های بزرگ است. استحکام مکانیکی این مواد باید بهتر از حالت ترمیم شده آن باشد و نیز می‌بایست تخریب آن‌ها کنترل شده باشد تا فضای لازم برای شکل‌گیری استخوان‌های جدید را به وجود آورند.

چنانچه از لایه نانوالیاف برای پوشش زخم استفاده شود، تشکیل پوست در ناحیه آسیب‌دیده بهتر و سریع‌تر انجام می‌شود و به طور کلی شرایط مساعدتری برای بهبود زخم ایجاد می‌شود. در این پوشش‌های زخم‌بند، میزان تبخیر آب کنترل شده و نفوذپذیری اکسیژن، مناسب است. به دلیل تخلخل زیاد نانوالیاف و خاصیت ذاتی پلیمرهایی مانند

پلی‌یورتان، خاصیت ضد عفونی کردن نیز بهبود می‌یابد [۶].

۲-۷ رگ‌های خونی

رگ‌های خونی در انتقال خون از قلب به سمت دیگر اندام‌ها، نقش بسیار مهمی دارند. در صورت بروز مشکل، جراحان از بدن بیمار، قسمتی از رگ را برداشته، به محل موردنظر پیوند می‌زنند. این روش گران و زمان‌بر است. می‌توان با به کارگیری الکتروریسی و مهندسی بافت، رگ‌های مصنوعی در حجم زیاد تولید کرد. برای کشت و رشد سلول‌های داخلی رگ‌ها بر روی پلی‌یورتان یا سطح مواد زیستی دیگر، روش‌های گوناگونی مانند اصلاح سطح به وسیله عملیات پلاسما و ... توسعه یافته‌اند [۱۲].

۳-۷ تهیه حسگرها

حسگرها قطعاتی هستند که در برابر تحرک‌های فیزیکی یا شیمیایی از قبیل غلظت مولکول‌های زیستی، غلظت گاز، انرژی گرمایی، انرژی الکترومغناطیسی، انرژی صوتی، فشار، مغناطیس یا حرکت، عکس‌العمل نشان می‌دهند که به صورت علائم ساده و قابل شناسایی و عموماً به صورت الکتریکی یا نوری است.

با توجه به سطح مخصوص بالای نانوالیاف الکتروریسی شده می‌توان از آن‌ها به عنوان حسگر استفاده کرد.

سطح مخصوص، یکی از اساسی‌ترین عوامل حصول حساسیت مناسب فیلم‌های حسگر جریان‌سنج است. حسگر بر پایه اکسیدهای نیمه‌رسانا، نوعی حسگر ارزان قیمت است که برای احیای گاز به کار می‌رود. امکان کاربرد نانوالیاف پلیمری الکتروریسی شده به عنوان حسگرهای گاز، حسگرهای شیمیایی، حسگرهای نوری و زیست حسگرها مورد بررسی قرار گرفته است. به این دلیل که نسبت سطح به حجم نانوالیاف زیاد است، حساسیت حسگرها نیز افزایش می‌یابد. حسگرهای نانوالیافی علاوه بر حساسیت بالا، زمان پاسخگویی سریعی نیز دارند [۱۳].

۴-۷ سامانه رهایش دارو

نانوالیاف را می‌توان به عنوان حامل دارو در سامانه انتقال دارو به کار برد. در این مورد، لایه‌های نانوالیاف با ترکیبات دارویی آمیخته شده و به عنوان مثال می‌تواند زخم را ترمیم ببخشند (نقش بخیه). یا به صورت کپسول‌های محتوی دارو، مواد دارویی را از طریق سامانه گوارشی بیمار انتقال دهند [۱۵].

۷-۵ غشا

روش غربال کردن، به صورت انتخابی یا گزینشی است. علاوه بر مولکول‌های زیستی، لایه‌های جاذب قادر به جداسازی سلول‌های مرده، جامدهای معلق و کلوییدی و ذرات ویروسی از تعلیق‌های همگن سلول‌های باکتریایی هستند [۱۵].

۷-۸ تقویت‌کننده کامپوزیت

یکی از کاربردهای مهم نانوالیاف، ایفای نقش تقویت‌کنندگی در کامپوزیت‌ها است. به علت سطح مخصوص زیاد نانوالیاف، تنش اعمالی بر کامپوزیت به طور کامل به ایفای منتقل می‌شود. به غیر از بهبود خواص مکانیکی، کامپوزیت‌های پلیمری تقویت شده با نانوالیاف شفافیت خیلی خوبی دارند [۱۶].

۸ نتیجه گیری

الکتروریسی یکی از روش‌های ممکن در تولید نانوالیاف است. تحقیقات در زمینه الکتروریسی و بررسی هر چه دقیق‌تر عوامل موثر بر فرایند الکتروریسی باعث افزایش کارایی در تولید نانوالیاف پلیمری با قطر و ریخت‌شناسی دلخواه و قابل کنترل می‌شود. همچنین این روش منجر به کاربرد نانوالیاف در طیف وسیعی از حوزه‌های علوم شده است. نانوالیاف الکتروریسی شده ویژگی‌های مطلوبی را به نمایش می‌گذارند که امکان استفاده از آنها را در بسیاری از کاربردها از جمله مهندسی بافت، سامانه رهایش دارو، پوشش زخم، غشاها با قابلیت ویژه، حسگرها و ... فراهم می‌سازد. در هر کاربرد با انتخاب مواد مناسب و روش مورد استفاده و کنترل عوامل موثر بر الکتروریسی می‌توان شرایطی را فراهم کرد که محصول نهایی، بهترین عملکرد و کارایی را با توجه به کاربرد مورد نظر داشته باشد.

عملکرد لایه‌های نانوالیاف در کاربردهای محیط زیستی برای جداسازی غشایی رطوبت و گرد و خاک است. همچنین می‌توان هوای آلوده محتوی باکتری را با استفاده از لایه‌های ایفای در مقیاس نانو تصفیه کرد. اگر سطح نانوالیاف مانند غشای ضد باکتری با هدف از بین بردن باکتری‌ها اصلاح شیمیایی شود، در آن صورت استفاده از آن در محل سکونت و محیط کار بسیار مفید خواهد بود [۱۱].

۷-۶ پوشش محافظ

یکی از کاربردهای مهم نانوالیاف استفاده از آن به عنوان جداکننده‌های ذرات معلق در ماسک و البسه محافظ در برابر مواد جنگ‌افزاری شیمیایی و زیستی است.

نانوالیاف، سطح وسیعی را برای عمل کردن گروه‌های شیمیایی در دسترس قرار می‌دهند تا این گروه‌ها با مواد شیمیایی و گازهای سمی واکنش دهند.

پارچه‌های نانوالیافی به دلیل سطح مخصوص زیاد، قابلیت خنثی سازی مواد شیمیایی بدون کاهش نفوذپذیری پارچه در برابر هوا و بخار آب را دارند. لایه نانوالیاف حاصل از الکتروریسی خلل و فرج زیادی دارد و اندازه حفرات آن بسیار کوچک است و مقاومت خوبی در برابر نفوذ مواد شیمیایی مضر معلق در محیط را دارد [۱۰].

۷-۷ لایه‌های جاذب

لایه‌های جاذب با استفاده از لیگاندهای شیمیایی متصل بر سطح نانوالیاف، توانایی خالص سازی مولکول‌ها را از طریق به دام انداختن مولکول‌ها، بر پایه خواص فیزیکی یا شیمیایی یا عوامل زیستی دارند. جداسازی صرفاً بر اساس اندازه و وزن مولکول‌ها نیست. جداسازی بر خلاف

مراجع

1. Haung G., Dong F., Wang J., Jia Y., "Synthesis and Characterization of Block Terpolymer and Degradation Behavior of Their Nano-Structured Fibers Via Electrospinning", *Polymer Degradation and Stability*, 97, 1067-1073, **2012**.
2. Tiwari, S.K., Venkatraman, S.S., "Importance of Viscosity Parameters in Electrospinning: of Monolithic and Core-Shell Fibers", *Material Science and Engineering*, 32, 1037-1042, **2012**.
3. Kowalewski, T.A., Blonski, S., Barral, S., "Experiments and Modeling of Electrospinning Process", *Bull Polymer Academy Science*, 53/4, 385-394, **2005**.
4. Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J., Harris, D., "The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles", *Polymer*, 42, 261-272, **2001**.
5. Sonseca, A., Peponi, L., Sahuquillo, O., "Electrospinning of Biodegradable Polylactide/Hydroxyapatite Nanofibers: Study on the Morphology, Crystallinity Structure and Thermal Stability", *Polymer Degradation and Stability*, 97, 2052-2059, **2011**.
6. Karchin, A., Simonovsky, F.I., Ratner, B.D., Sanders, E.J., "Melt Electrospinning of Biodegradable Polyurethane Scaffolds", *Acta Biomaterialia*, 7, 3277-3284, **2011**.
7. Theron, J.P., Knoetze, J.H., Sanderson, R.D., Hunter, R., "Modification, Crosslinking and Reactive Electrospinning of a Thermoplastic Medical Polyurethane for Vascular Graft Applications", *Acta Biomaterialia*, 6, 2434-2447, **2010**.
8. Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Ramakrishna, S., Lim, C.T., "Electrospinning and Mechanical Characterization of Gelatin Nanofibers", *Polymer*, 45, 5361-5368, **2004**.
9. Shi, Q., Vitchuli, N., Nowak, J., Noar, J., Caldwell, J.M., Breidt, F., Bourham, M., McCord, M., Zhang, X.W., "One-step Synthesis of Silver Nanoparticle-Filled Nylon 6 Nanofibers and Their Antibacterial Properties", *Journal of Materials Chemistry*, 21, 10330-10335, **2011**.
10. Nataraji, S., Yang, K.S., Aminabhavi, T. M., "Polyacrylonitrile-Based Nanofibers-A state-of-the-art Review", *Progress in Polymer Science*, 37, 487-513, **2012**.
11. Berkland, C., Pack, D.W., Kim, K., "Controlling Surface Nano-Structure Using Flow-Limited Field-Injection Electrostatic Spraying (FFESS) of Poly (D,L-lactide-co-glycolide)", *Biomaterials*, 25, 5649-5658, **2004**.
12. Burger, C., Hsiao, B.S., "Nanofiberous Materials and Their Applications", *Annual Review of Materials Research*, 36, 333-368, **2006**.
13. Baumgarten, P.K., "Electrostatic Spinning of Acrylic Microfibers", *Journal of Colloid and Interface Science*, 36, 75-79, **1971**.
14. Subbiah, T., Bhat, G.S., Tock, R.W., Parameswaran, S., Ramkumar, S.S., "Electrospinning of Nanofibers", *Applied Polymer Science*, 96, 557-569, **2005**.
15. Bergshoef, M.M., Vancso, G.J., "Transparent Nanocomposites with Ultrathin, Electrospun Nylon-4,6 Fiber Reinforcement", *Advanced Materials*, 11, 1362-1365, **1999**.
16. Teo, W. E., Ramakrishna, S., "A Review on Electrospinning Design and Nanofibre Assemblies", *Nanotechnology*, 17, **2006**.

واژه‌های کلیدی:

ارگانوسیلان
پوشش
کامپوزیت
فناوری

کاربرد فناوری ارگانوسیلان در پوشش‌ها

احمد ربیعی^{۱*}، فریدون محمدی^۲، محمد ابراهیم زینالی^۲

۱ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم

۲ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده پتروشیمی

چکیده ...

با توجه به تقاضای فراوان و مستمر برای توسعه کارایی پوشش‌ها، متولیان تهیه فرمول‌بندی پوشش‌ها، مسئول حفظ مقررات زیست محیطی این گونه مواد هستند. ضرورت کاهش ترکیبات آلی فرار (VOCs) سنگین از جمله کروم و سایر مواد مضر در پوشش‌ها، فرصت‌ها و موقعیت‌هایی را برای عرضه‌کنندگان فناوری و ملزومات کارآمد، مطابق استانداردهای مربوط، مهیا کرده است. تحقیق حاضر توانایی فناوری ارگانوسیلان‌ها را در بهبود کارایی سامانه‌های پوشش شرح داده است. مولکول‌های ارگانوسیلانی قادر هستند تا پیوندی بین ترکیبات آلی و مواد معدنی به وجود آورند. با توجه به این که پیوندهای حاوی گروه‌های سیلوکسانی، پایدار و منعطف هستند بنابراین کاربرد آن در سامانه‌های پوشش ضروری است. این مقاله به بررسی مبانی شیمی ارگانوسیلان‌ها و کاربردهای پوششی مختلف آن‌ها در پرایمرها پرداخته است. از آنجا که ارگانوسیلان‌ها با محیط زیست سازگار هستند، می‌توانند جایگزینی برای ترکیبات حفظ خوردگی فلزات پایه کروم باشند. مولکول‌های ارگانوسیلانی این توانایی را دارند که در کنترل و تغییر خواص بین وجهی از جمله طراحی بین فازی، خواص چسبندگی و ویسکوالاستیک و همچنین خواصی مانند خراش، سایش، مقاومت خوردگی و نهایتاً در کارایی پوشش کامپوزیتی تأثیرگذار باشند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

a.rabbii@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

توسعه فناوری ارگانوسیلان و استفاده از سیلانها و سیلیکونها، خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه‌ای به مواد داده است [۱]. ارزش معرف‌های جفت‌کننده سیلانی در ارتباط با ساخت کامپوزیت‌های پلی‌استر-الیاف شیشه (Glass Fibre) شناخته شده است [۲]. اما استحکام آنها بعد از مدتی کاهش نشان می‌دهد که علت آن اتصال ضعیف بین رزین و شیشه است. محققان دریافتند که این ترکیبات، دارای دو بخش آلی و معدنی فعال بوده که باعث اتصال قوی بین گروه‌های عاملی رزین و شیشه شده، به عنوان عامل جفت‌کننده در کامپوزیت عمل می‌کند. نحوه عملکرد آلکوکسی سیلان به این صورت است که در حد فاصل بین شیشه و رزین واکنش داده، استحکام کامپوزیت را افزایش نمی‌دهد بلکه باعث حفظ آن استحکام در طولانی مدت می‌شود. سایر کاربردهای مواد سیلانی شناخته شده که بعدها شناسایی شدند عبارتند از طرز عمل مواد معدنی و پرکننده‌ها برای تقویت کامپوزیت‌ها [۳ و ۴]، چسبندگی پوشش‌ها، مواد مرکب و رنگ‌ها [۵-۷]، تقویت و شبکه کردن پلاستیک‌ها و رابرها [۸-۱۰]، شبکه‌ای کردن و چسبندگی درزگیرها و چسب‌ها [۱۱-۱۴] و همچنین توسعه مواد دافع آب و حفظ سطوح [۱۵].

۲ شیمی ارگانوسیلانها

ساختار شیمیایی ترکیب سیلانی که دارای سه نوع گروه عاملی فعال است به صورت $X-R-Si(OR)_3$ است [۱]. گروه X نماینده گروه‌های آلی شامل گروه‌های عاملی آمینی، وینیل، آلکیل و ... بوده، غیر قابل آبکافت است. این گروه عاملی نسبت به سایر گروه‌ها می‌تواند فعال عمل کند و با آنها ترکیب شود. گروه R می‌تواند آلکیل یا آریل باشد و گروه R' شامل متیل، اتیل و پروپیل است. در نتیجه گروه OR، گروه آبکافت شونده‌ای مانند متوکسی، اتوکسی، پروپوکسی یا استوکسی است که در اثر آبکافت به متانول، اتانول، پروپانول و اسید استیک تبدیل می‌شود. این گروه با گروه عاملی هیدروکسیل سایر ترکیبات، واکنش داده، باعث ایجاد اتصال به بستر آلی و معدنی می‌شود. ارگانوسیلانها با توجه به فعالیت دوگانه‌ای که دارند، به عنوان پلی بین بستر آلی و معدنی عمل کرده، باعث بهبود چسبندگی و تقویت اتصال فلزات، پرکننده‌ها، مواد معدنی و مواد آلی و پلیمری مانند لاستیک‌ها و پلاستیک‌ها اعم از گرمانرم و گرماسخت می‌شود.



شکل ۱ بریده‌های الیاف شیشه به همراه آمینوسیلان به عنوان عامل تقویت‌کننده گرمانرمها [۱۶]

۳ کاربردهای ارگانوسیلانها

۳-۱ توسعه‌دهنده چسبندگی

ارگانوسیلانها به عنوان توسعه‌دهنده چسبندگی در زمینه مرکب‌ها، پوشش‌ها، رنگ‌ها، چسب‌ها و درزگیرها عمل می‌کنند. این مواد به عنوان افزودنی کامل، باید به سطح مشترک لایه چسب و بستر انتقال یابند تا موثر عمل کنند. به عنوان پرایمر، ماده سیلانی ابتدا روی بستر معدنی به کار رفته، سپس محصول اصلی به آن متصل می‌شود. با استفاده از ارگانوسیلان، پوشش‌هایی از قبیل مرکب، رنگ یا درزگیری که به صورت ضعیف متصل شده را می‌توان به ماده‌ای تبدیل کرد که چسبندگی خودش را حتی در شرایط سخت محیطی مانند دمای بالا، غوطه‌وری در رطوبت و تابش اشعه ماورابنفش حفظ کند.

۳-۲ معرف آبگریزی / پراکندگی

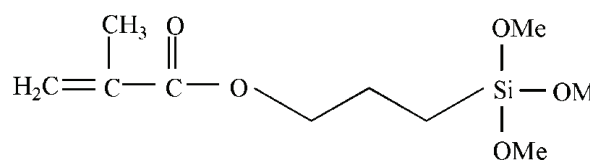
ارگانوسیلان آب‌گریز با داشتن گروه آلی متصل به عنصر سیلیکون، آبگریزی را به سطوح معدنی و آب‌دوست انتقال می‌دهد. این مواد سیلانی به عنوان معرف‌های دوام آب‌گریز در کاربردهای ساخت بتن مانند پل‌سازی و کف‌سازی سطوح به کار می‌روند. آنها همچنین برای آبگریز کردن پودرهای معدنی به منظور پراکنده شدن و سهولت جریان‌یابی در پلیمرهای آلی و مایعات مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مواد برای بهبود پخت و خواص الکتریکی نیز به کار می‌روند.

۳-۳ معرف شبکه‌کننده

ارگانوسیلان‌ها با داشتن گروه‌های آلی می‌توانند با پلیمرهای آلی ترکیب شده، از طریق گروه‌های فعال آلکوکسی به ساختار پلیمر متصل شوند. پلیمر سیلان‌دار شده از طریق گروه‌های سیلان با رطوبت هوا ترکیب شده، به صورت ساختار سیلوکسانی پایدار با شبکه سه بعدی در می‌آید. از این سازوکار می‌توان برای شبکه کردن پلی‌اتیلن و سایر رزین‌های آلی مانند آکریلیک رزین‌ها و یورتان‌ها استفاده کرد و باعث ایجاد دوام، مقاومت در برابر آب و پایداری حرارتی رنگ‌ها، پوشش‌ها و چسب‌ها شد.

۳-۴ نمونه ارگانوسیلان‌ها

یک نمونه از ارگانوسیلان وینیلی که در صنعت پوشش به کار می‌رود در شکل ۲ آورده شده، در بخش خوردگی نیز به تعدادی دیگر اشاره خواهد شد.



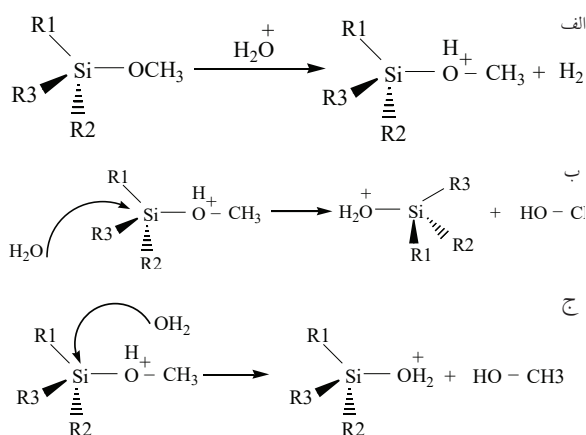
شکل ۲ گاما-متاکریلوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان

مطابقت گروه آلی (x) متصل به سیلیکون با نوع رزین پلیمری که باید با آن ایجاد اتصال کند، معرف سیلانی خاصی را تعیین می‌کند. گروه آلی موجود در ساختمان ارگانوسیلان می‌تواند فعال یا غیر فعال باشد. چنانچه گروه آلی (x) غیر فعال باشد کاربرد ماده سیلانی، منحصر به آب‌گریز کردن و پراکنده‌سازی خواهد بود و در این حالت ارگانوسیلان از طریق گروه‌های آلکوکسی (اتوکسی، متوکسی و استوکسی) با بستر آلی یا معدنی واکنش داده، خواص مورد نظر را ایجاد می‌کند. ارگانوسیلان‌های فعال دارای گروه‌های عاملی آمینی، وینیلی، اپوکسی، گلاسیدوکسی، بیس-ارگانوسیلان‌ها و گروه‌های هالوژن‌دار، معرف‌هایی هستند که از هر دو انتهای مولکول می‌توانند واکنش بدهند و در نتیجه برای بهبود چسبندگی انواع پوشش‌ها مفید هستند.

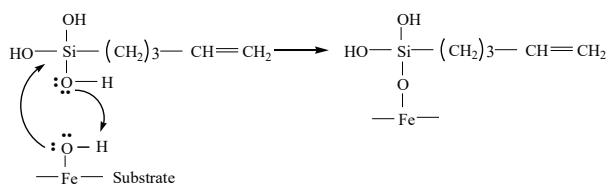
۴ واکنش‌های کلیدی

لازمه کاربرد ارگانوسیلان انجام واکنش آبکافت و تراکم است. بر خلاف پیوند کربن-هیدروژن، پیوند سیلیسیوم-

هیدروژن فعال است به طوری که با آب واکنش داده، گروه سیلانول (Si-OH) را به وجود می‌آورد. برای مثال وجود گروه متوکسی متصل به عنصر سیلیسیوم (Si-OCH₃) تشکیل ساختار متوکسی سیلیل داده که گروهی فعال است و در اثر واکنش با آب، آبکافت می‌شود. گروه آلی متصل به عنصر سیلیسیوم بر فعالیت ارگانوسیلان تأثیر دارد و با توجه به این که در حد پروپیل یا گروه‌های آلکیلی بزرگ‌تر باشد میزان فعالیت ارگانوسیلان تغییر خواهد کرد. گروه‌های آبکافت شونده سیلان‌ها، بر حسب طبیعت می‌توانند کلروسیلان‌ها، سیلان‌ها، الکوکسی سیلان‌ها و اسیلوکسی سیلان‌ها باشند که هر کدام فعالیت شیمیایی ویژه‌ای دارند. این مولکول‌ها با جذب رطوبت هوا یا آب جذب شده بر روی سطح واکنش داده، به سیلانول تبدیل می‌شوند و محصول جانبی آن‌ها نیز آب، اسیدکلریدریک، آمونیاک، الکل و کربوکسیلیک اسید است. این سیلانول‌ها می‌توانند با سایر سیلانول‌ها ترکیب و پیوند سیلوکسانی تشکیل دهند. در حضور گروه‌های هیدروکسی موجود بر روی سطوح شیشه، فلزات و مواد معدنی (مانند آهن، آلومینیوم، روی)، سیلانول‌ها با گروه‌های عاملی سطوح، تشکیل پیوند پایدار از نوع فلز-اکسیژن-سیلیسیوم (M-O-Si) می‌دهند. از آن‌جا که ارگانوسیلان‌ها قبل از آن‌که با یکدیگر یا با سایر گروه‌های هیدروکسی موجود بر روی سطح، واکنش دهند، آبکافت می‌شوند، لازم است با سینتیک آن‌ها آشنا شویم. واکنش آبکافت، با اسید و قلیا کاتالیز می‌شود [۱۷]. آبکافت در شرایط اسیدی: آبکافت اسیدی شامل پروتونه شدن گروه ترک‌کننده OR و به دنبال آن جابه‌جایی گروه ترک‌کننده دو مولکولی از نوع SN₂ با مولکول آب است (شکل ۳).

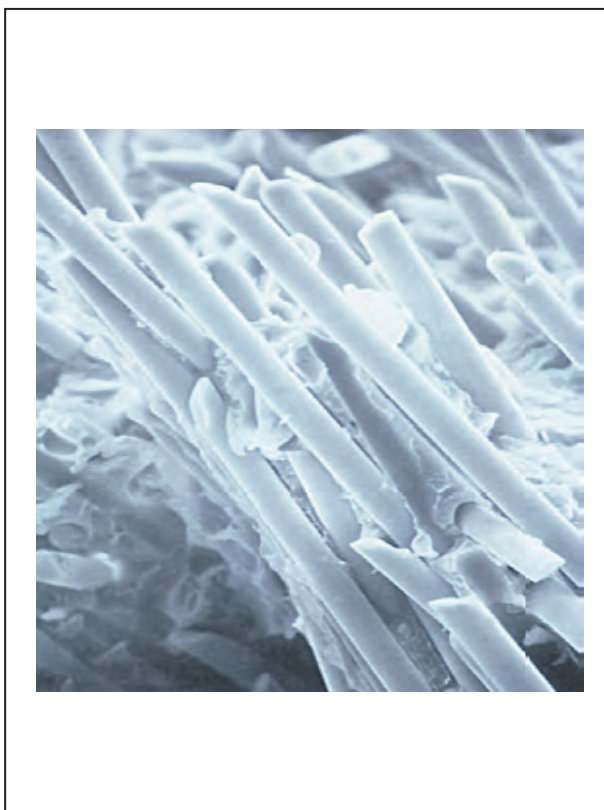


شکل ۳ سازوکار آبکافت در شرایط اسیدی الف: پروتونه شدن گروه OR ب: حمله مولکول آب از طریق سازوکار SN₂ ج: حمله مولکول آب از طریق سازوکار SN₂ و بیرون رفتن مولکول متانول



شکل ۵ نحوه ایجاد پیوند بین سطح و ارگانوسیلان

در حدفاصل، سیلان با خود و پلیمر واکنش می‌دهد. شبکه شدن و درهم تنیدن مکانیکی با پلیمر نیز صورت می‌گیرد. پدیده نفوذ درونی و شبکه نیمه نفوذی هم در حد فاصل بین دو سطح صورت می‌گیرد که همه این‌ها بر کارایی کامپوزیت حاصل تأثیرگذارند [۱۸ و ۱۹].

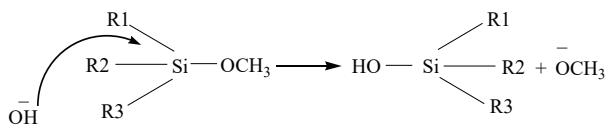


شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی از محل شکست کامپوزیت الیاف شیشه-استال پیوند نشده، که نشان دهنده شکست از محل الیاف است [۱۶]

عوامل کلیدی کنترل‌کننده شبکه عبارتند از سرعت واکنش آبکافت/تراکم، حلالیت، مشخصات ساختاری هر دو ماده و پایداری حرارتی آن‌ها [۲۰].

روش سوم برای اتصال ارگانوسیلان‌ها به سطح به کیفیت تقویت ماده بر می‌گردد. پرکننده فراوری شده با ماده سیلانی به شکل مخلوط، توسط اتصال فیزیکی

آبکافت در شرایط قلیایی: آبکافت در شرایط قلیایی شامل حمله گروه هیدروکسیل به عنصر سیلیسیوم بوده که منجر به تولید حدواسط پنج کوردینه و به دنبال آن جابه‌جایی گروه هیدروکسیل با گروه آلکوکسی می‌شود. در شرایط قلیایی هر گروه پذیرنده الکترون در مجاورت عنصر سیلیسیوم باعث افزایش سرعت آبکافت خواهد شد.

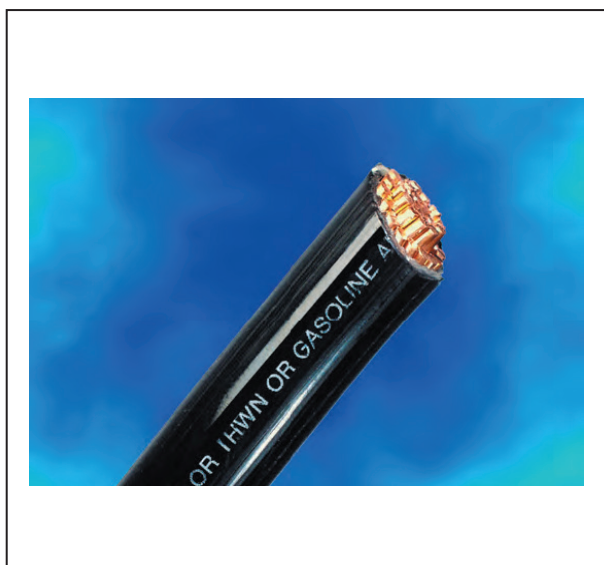


شکل ۴ واکنش آبکافت در شرایط قلیایی

سرعت آبکافت: سرعت آبکافت در هر دو شرایط اسیدی و قلیایی به طبیعت گروه آلی متصل به عنصر سیلیسیوم و گروه آلکوکسی به عنوان ترک‌کننده و میزان اسیدی بودن محیط بستگی دارد. به طوری که با تغییر pH محیط، سرعت واکنش تغییر می‌کند. به محض این‌که گروه آلکوکسی شروع به آبکافت کند، واکنش تراکمی آغاز شده، به سمت محصول با جرم بالا پیش می‌رود.

موازنه واکنش تراکم/آبکافت: سرعت واکنش‌های تراکم و آبکافت، متأثر از تغییر pH است. البته pH بهینه برای واکنش آبکافت لزوماً برای واکنش تراکمی مناسب نیست. بنابراین برای هر کاربردی، استفاده صحیح از شیمی ارگانوسیلان برای دستیابی به نقطه توازن بین واکنش‌های آبکافت و تراکم، نکته کلیدی محسوب می‌شود.

طراحی وجه مشترک و علم مواد: مفهوم «سطح» معانی مختلفی دارد. برای مثال سطح می‌تواند از صفحات پلاستیکی و فلزی، قطعه شیشه، پوست، چوب، بتن تا الیاف، پرکننده‌ها و رنگدانه‌ها تا شکل‌های میکروسکوپی نانوذرات سل-ژل با ابعادی در حدود نانو متغیر باشد. ارگانوسیلان‌ها به چند طریق می‌توانند به این سطوح متصل شوند. اتصال ارگانوسیلان به سطح، باعث ایجاد شبکه پلیمری از سیلوکسان روی سطح شده که به درون پوشش ثانوی نفوذ کرده، سطح اندود شده را تشکیل می‌دهد. لازم به ذکر است که اپوکسی سیلان و آمینوسیلان می‌توانند به اپوکسی رزین متصل شده و آمینوسیلان قادر است با فنولیک رزین اتصال ایجاد کند. همچنین خانواده آکریلات سیلان و متاکریلات سیلان از طریق شبکه کننده استایرنی با رزین پلی‌استر غیر اشباع اتصال برقرار می‌کنند. شکل ۵ نحوه ایجاد پیوند بین سطح و سیلان را نشان می‌دهد.



شکل ۸ کاربرد ارگانوسیلان‌ها در کابل عایق‌بندی شده با PE و EPDM [۱۶]

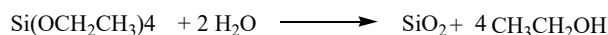
۵-۱ پرایمرها

بخشی از صنعت پوشش که ارگانوسیلان‌ها در آن اثر قطعی و عملی دارند، سامانه‌های پرایمری هستند که در آن عامل سیلانی برای پیش‌فراوری بستر به کار می‌رود یا به عنوان عامل اصلی چسبندگی در فرمول‌بندی پوشش مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابراین آلکوکسی‌سیلان‌ها کاربرد وسیعی در فرموله کردن پوشش‌ها و پرایمرها برای تعدادی از بسترهای سیلیسی و فلزی دارند.

طیف وسیع ارگانوسیلان‌های مذکور اعم از فعال و غیر فعال که باعث می‌شود فرمول‌های سازگار با نیازهای کاربردی و ویژه تهیه شوند برای متخصصان رنگ و پوشش از جاذبه ویژه‌ای برخوردار هستند. اگر چه ارگانوسیلان‌ها عامل اصلی چسبندگی هستند؛ اما پرایمرهای آن‌ها نیز برای کنترل آب‌گریزی، پایداری عالی در برابر اشعه ماورابنفش و حرارت، فعالیت سطح، مقاوم شیمیایی و حفظ خوردگی پیشنهاد می‌شوند.

نمونه‌ای از کاربرد فناوری این مواد برای ایجاد پرایمرهایی با کارایی بالا استفاده از پرایمرهای غنی از روی برای حفظ گالوانیک بسترهای فلزی است. روال کار به این صورت است که تترااتوکسی‌سیلان (TEOS) را آبکافت نموده، با پودر فلزی روی ترکیب می‌کنند. ترنس-استری شدن آلکیل‌ارتوسیلیکات باعث پایداری محلول می‌شود [۲۱]. ارگانوسیلان‌های دارای گروه عاملی آمینی و اپوکسی برای بهبود چسبندگی به بسترهای سیلیسی و فلزی مناسب هستند.

منطقه فاز میانی را تشکیل می‌دهد که خواص فیزیکی خاصی دارد. ادغام این دو با وجود بخش پرکننده شیشه‌ای و سخت با زمینه نرم و الاستیک پلیمر باعث ایجاد منطقه انتقالی نرم و قالب‌پذیر می‌شود. روش چهارم ایجاد اتصال از طریق فرایند سل-ژل است.



شکل ۷ واکنش اصلی سل-ژل

محصول فرایند افزودن مولکول آب به سیلان، دی‌اکسیدسیلیکون جامد است و محصول جانبی هم الکل خواهد بود. با کنترل آبکافت و شرایط واکنش‌های تراکمی، مانند pH، حضور و عدم حضور نمک و زمان می‌توان ریخت‌شناسی محصول را تغییر داد و بر حسب مسیر واکنش به سل و یا ژل با شبکه سه بعدی رسید. با استفاده از این فناوری می‌توان نانوذراتی تهیه کرد که باعث شفافیت، سبکی، سختی مناسب و عامل‌دار شدن سطح پوشش شوند.

۵ فناوری ارگانوسیلان در رنگ‌ها و پوشش‌ها

سخت‌گیری قوانین مربوط به مواد فرار آلی، افزایش سلامتی و مسائل زیست محیطی در مورد استفاده از فلزات سنگین از جمله کروم، کبالت، روی، سرب، جیوه و امثال آن در صنعت پوشش و هم زمان با آن افزایش تقاضا برای بهبود خواص فیزیکی، استفاده از ارگانوسیلان‌ها را در صنعت دو چندان کرده است. ظرفیت منحصر به فرد برای ایجاد پیوند اشتراکی بین مواد معدنی و ترکیبات آلی و پایداری ذاتی پیوند سیلوکسان این فناوری را به نکته‌ای کلیدی برای رنگ‌ها و روکش‌های کارآمد تبدیل کرده است. این خواص ناشی از مقاومت این مواد در تخریب فیزیکی، شیمیایی، حرارتی و اثر هوا قرار دارد. بنابراین، کاربرد ارگانوسیلان‌ها در صنعت پوشش، باعث بهبود پخش مواد معدنی، مقاومت در برابر آب، مواد شیمیایی، سایش و اشعه ماورابنفش، چسبندگی و خواص جریان می‌شود.

کاربردهای رنگ و پوشش که می‌توانند از فناوری ارگانوسیلان بهره ببرند شامل پرایمرها، پوشش‌های مقاوم حرارتی، پوشش‌های محافظ صنعتی، پوشش‌های بهداشتی، کنترل آلودگی زیستی، پوشش‌های مقاوم به سایش، پوشش‌های اتومبیل و ساختمانی می‌شود.

۵-۲ رنگ‌ها و پوشش‌ها

عینک استفاده می‌شود. سیلیکا نسبت به سایش بسیار مقاوم است. با به کارگیری فناوری سل-ژل می‌توان ذرات بسیار ریزی از سیلیکا تهیه کرد که نامرئی بوده، برای این منظور مفید هستند. بنابراین با به کارگیری فناوری سل-ژل، لایه‌ای از سیلیکا بر روی لنزهای عینک پوشش داده می‌شود. با این شیوه لنز با خاصیت ضد سایش و خراش تولید می‌شود.

۶ چشم‌اندازهای جدید

امروزه شیمی ارگانوسیلان قادر به توسعه فناوری‌های جدیدی است که در قبال حفظ خوردگی و ایجاد سطوح هوشمند با خاصیت خودتمیزشوندگی نسبت به مسائل زیست محیطی مسئولیت‌پذیرتر هستند. متولیان رنگ و پوشش به کمک این فناوری قادر خواهند بود خود را با چالش‌های پیش رو مانند قوانین مربوط به ترکیبات فرار در تبدیل پوشش‌های پایه حلال به پایه آبی تطبیق دهند.

۷ حفظ خوردگی فلز

تفاوت ضریب حرارتی فلز/پوشش می‌تواند منجر به تنش‌های حرارتی شده، باعث ایجاد شکاف‌های ریز شود و اجازه نفوذ آب و الکترولیت‌ها را به فلز داده، در نهایت پیوند بین فلز و پوشش سست و شکسته شود. در نتیجه ایجاد شبکه‌ای از ماده سیلانی بین فلز و لایه‌های پوشش آلی مزیت‌هایی ایجاد خواهد شد که عبارتند از:

- به علت داشتن چگالی بالای شبکه، به عنوان سد عمل کرده، مانعی در برابر آلودگی‌ها و الکترولیت‌ها خواهد بود.
- به علت آب‌گریز بودن ارگانوسیلان‌ها، مانع ورود آب به فزیمانی خواهد شد.

- ارگانوسیلان‌هایی از نوع گلاسیدوکسی پروپیل تری‌الکوکسی سیلان با گروه‌های هیدروکسیل سطح فلز پیوند داده، به سطح فلز می‌چسبند.

- به علت پایین بودن دمای انتقال شیشه‌ای، باعث بهبود اتلاف تنش ایجاد شده در اثر شرایط چرخه هوازگی می‌شود.

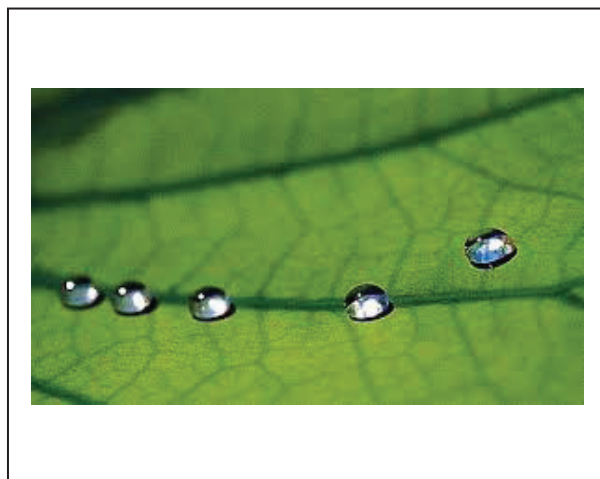
- این امکان را فراهم می‌کند تا کروم که عنصری مقاوم در برابر خوردگی است بتواند جایگزین شود.

- ارگانوسیلان‌های با دو گروه عاملی از حیث خاصیت مانعیت به نفوذ، برتری ویژه‌ای نسبت به ارگانوسیلان‌های با عامل آمینی دارند. ارگانوسیلان‌های با دو گروه عاملی بعد از شبکه شدن (تشکیل فیلم) دارای مقاومت پلیمره شدن بالایی خواهند شد.

از ترکیبات سیلوکسان-آلکید، سیلوکسان-اپوکسی و سیلوکسان-آکرلیک می‌توان برای بهبود خواص پوشش‌های صنعتی، ساختمانی و ضد رسوب دریایی استفاده کرد. از ترکیب سیلان‌ها و رزین‌های آلی و با انجام ماهرانه موازنه واکنش آبکافت/تراکم می‌توان پوشش‌هایی با خواص ممتاز ساخت. از این خواص برجسته می‌توان به گرانبوی پایین، محتوای جامد بالا، مواد فرار پایین، چسبندگی به سطوح سیمان، کوارتز و فلزات، قابلیت اشتعال پایین، مقاوم به حرارت و اشعه، با حفظ جلای مناسب اشاره کرد.

۵-۳ آغشته‌سازی

در کاربردهای مصالح ساختمانی از سیلان‌هایی که دارای گروه‌های آب‌گریز هستند مانند ایزو-بوتیل سیلان، نرمال-اکتیل و ایزو-اکتیل سیلان برای کنترل رطوبت و جذب آب استفاده می‌شود. علاوه بر این فنیل سیلان‌ها و سیلان‌های فلورینه شده برای بهبود مقاومت بستر به مواد شیمیایی، شامل پاک‌کننده‌ها و ضد عفونی‌کننده‌ها استفاده می‌شوند. این مواد سطح بستر را آب‌گریز کرده، باعث تماس کمتر مواد شیمیایی با سطح می‌شوند. این اصلاح قابل مقایسه با اثر آب‌گریزی برگ نیلوفر آبی که خیس نشده، قطرات آب را از خود دور می‌کند، است (شکل ۹) [۲۲].



شکل ۹ خاصیت آب‌گریز برگ نیلوفر [۲۲]

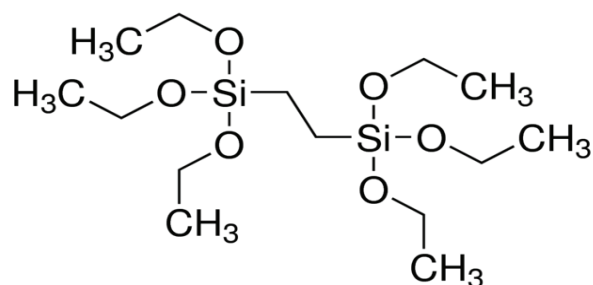
۵-۴ پوشش‌های مقاوم به سایش

از پوشش‌هایی که فناوری سل-ژل در آن‌ها به کار گرفته می‌شود برای اصلاح مقاومت سایشی لنزهای پلاستیکی در

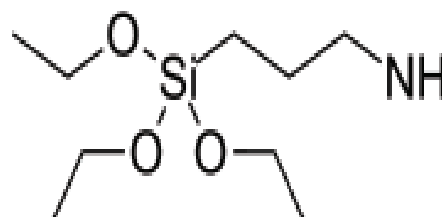
شبکه کننده شامل گروه‌های تری‌آلکوکسی سیلیل فراوری می‌شود. سپس کاملاً خشک می‌شود تا گروه‌های عاملی سیلان پخت شده، لایه‌ای نامحلول با اتصال محکم روی بستر فلز تشکیل شود. با ادغام خاصیت پخت و خواص نفوذناپذیری رزین‌های آلی با پایداری سیلان‌ها نسبت به حرارت و اشعه ماورابنفش، پوشش‌هایی با کارایی بالا ساخته شده، که مقاوم به خوردگی و حملات شیمیایی مانند تخریب در برابر حرارت و اشعه بودند.

از اختلاط اپوکسی رزین، عامل پخت آن، آلکوکسی سیلان با گروه عاملی آلی و کاتالیزور پلیمری شدن تراکمی ماده سیلانی می‌توان به مقاومت حرارتی بالا و استحکام مکانیکی عالی رسید [۲۷]. به طور مشابه، از آبکافت ناقص یا کامل آلکیل/فنیل آلکوکسی سیلان و تشکیل سیلانول و سیلوکسان رزین با گروه‌های عاملی آلکوکسی و متعاقب آن واکنش با اپوکسی رزین می‌توان کوپلیمرهایی مقاوم به آب، رطوبت تولید کرد [۲۸]. محققین با استفاده از گروه‌های سیلیکونی با عوامل آمینی و اپوکسی ساخته‌اند که برای اصلاح رزین اپوکسی به کار می‌روند [۲۹-۳۱].

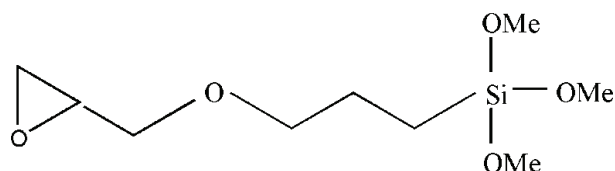
محققان نشان دادند که BTSE با فلز آلومینیوم پیوند داده و سرعت آبکافت و خوردگی را در فصل مشترک فلز-چسب به علت خاصیت آب‌گریزی کاهش می‌دهد. در صورتی که APTES تنها استحکام اولیه پیوند چسبندگی را افزایش می‌دهد و می‌توان از مزیت این دو همزمان استفاده کرد [۳۲ و ۳۳]. ترکیب بیس (تری‌متوکسی سیلیل پروپیل) آمین و بیس (تری‌اتوکسی سیلیل پروپیل) تتراسولفید با نسبت مناسب برای رسیدن به تشکیل فیلم مطلوب و حفظ بستر آلومینیومی و فولاد گالوانیزه شده در برابر نفوذ الکترولیت مفید است [۳۳]. وریکن [۳۲] و همکارانش ریخت‌شناسی فیلم‌ها را به عنوان تابعی از نوع سیلان‌ها، نوع غلظت، سرعت آبکافت و واکنش تراکمی، زمان فرآیند و درجه آب‌پوشی فلزها قبل از پوشش‌دهی نیز مورد بررسی قرار دادند [۳۴]. نتیجه بررسی این بود که نفوذپذیری فیلم سیلانی کاهش یافته، مقاومت ظاهری افزایش یافته، در مجموع اثرناپذیری فلز بهبود می‌یابد. وایتینگ و همکارانش [۳۵] نشان دادند زمانی که گاما-گلاسیدوکسی پروپیل تری-متوکسی سیلان (GPS) در دمای بالا روی صفحه آلومینیومی صیقل شده پخت می‌شود، اکسید آلومینیوم زیاد شده و باعث ایجاد فاز میانی Al/O/Si می‌شود [۳۵ و ۳۶]. این نشان می‌دهد که عمل‌آوری فلز آلومینیوم با سیلان از نوع



شکل ۱۰- بیس (تری‌اتوکسی سیلیل اتان) (BTSE)



شکل ۱۱- گاما-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان (APTES)



شکل ۱۲- گاما-گلاسیدوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان (GPS)

۸ تعویض کروم

فناوری جدید تهیه سطح برای چسبندگی، شامل فرآیندهای شستشو (حکاکی) و آندی کردن است که از اسیدهای غلیظ استفاده می‌شود. بخش اعظم سطح شامل کروم (VI) است. عملیات سطح با به کارگیری چسب پرایمر ضدخوردگی که شامل نمک‌های کروم و مقادیر زیادی ترکیبات قابل تبخیر است بررسی شده است. پس از سال ۱۹۸۰ که قوانین به نفع حفظ محیط زیست و ممانعت از تولید ضایعات سمی موجود تصویب شد، صنایع به سمت جایگزینی عنصر کروم سوق داده شدند [۲۳ و ۲۴].

در سال ۱۹۸۰ دریافت شد که پرایمری متشکل از کوپلیمر آکرلیک، اپوکسی رزین، سیلیکاسل و تری-آلکوکسی سیلان می‌تواند قابلیت رنگ‌آمیزی ممتازی داشته، بعد از پوشش دادن در برابر گریس و خوردگی مقاوم باشد [۲۵]. بعدها متوجه شدند که پرایمر شستشو بدون کوپلیمر آکرلیک یا اپوکسی رزین می‌تواند همین نتایج را ایجاد کند [۲۶]. برای این منظور فلز ابتدا با محلول قلیایی حاوی سیلیکات معدنی، ترکیب معدنی آلومیناتی، ارگانوسیلان و معرف

در شکل ۱۳، ترکیب سیلانی حاصل از امولسیون پلی ال آکرلیکی در سه مرحله تولید می شود. ابتدا پلی ال آکرلیکی با ماده حدواسط سیلانی حاوی گروه آلوکسی واکنش می دهد. واکنش آبکافت توسط قلیا کاتالیز می شود. در پایان واکنش تراکمی سیلانولها با پلی ال آکرلیکی به سیلانول شبکه شده آکرلیکی منتهی می شود. نتایج نشان داده است که پوشش پایه آبی آکرلیکی حاوی ۱۰٪ امولسیون پلی ال آکرلیکی-سیلان در شرایط طبیعی و هوازگی شدید دارای جلا و براقیت آلی و ایجاد کمترین سفیدک است. دو چالش خیس کردن سطح با انرژی پایین و حفظ تعادل بین زمان ماندگاری کالا و فعالیت ماده برای کاربرد فرمول بندی پایه آبی باقی مانده است.

۱۱ ملاحظات کاربردی فرمول بندی پایه آبی

موضوع مهم در فرمول بندی پایه آبی پایداری ارگانوسیلانها است [۳۹]. اگر ارگانوسیلان با آب واکنش دهد چگونه می تواند در پوششهای پایه آبی به کار رود. به منظور ایجاد توانایی چسبندگی و شبکه ای شدن سیلانها، واکنش آبکافت مرحله ای در این فرآیند لازم است [۱]. تغییر گروه عاملی سیلان از متوکسی به گروه های بزرگتر مانند ایزوپروپوکسی می تواند واکنش آبکافت را کندتر کند. با وجود این که عمل آبکافت و واکنش تراکمی متعاقب آن در ارگانوسیلانها اجتنابناپذیر است، محققان با به کارگیری شیمی ارگانوسیلان این محدودیت آشکار را معکوس کردند تا کارایی بسیاری از پوششهای پایه آبی را بهبود بخشند. به علت خصوصیت ویژه آلی-معدنی ارگانوسیلانها، آنها می توانند با تشکیل پیوندهای اشتراکی باعث بهبود چسبندگی پوششها به فلز و بستر سیلیسی شده، چگالی به هم پیوستگی بین پوشش و بستر را افزایش دهند. علاوه بر این با انتخاب مناسب ساختار ارگانوسیلان، آبگریزی فازی را می توان بهبود داد که در نتیجه منجر به پایداری پایه ای در مجاورت آب در طول عمر محصول خواهد شد. افزایش آلوکسیها به فرمول بندی رنگ امکان ایجاد فیلم آبگریز با شبکه محکم و مقاوم به نفوذ آب را فراهم می کند [۱]. فرآوری رنگدانه ها و پرکننده های معدنی مانند سیلیکا، اکسید تیتانیوم با ارگانوسیلانها در صنعت پوشش کاملاً شناخته شده است. حضور آب در محیط قلیایی باعث

GPS کارایی پیوند و چسبندگی را در مقایسه با پوشش دهی با الکترولیز در حضور اسید کرومیک و فسفریک بهبود می دهد. می توان نتیجه گرفت که عملیات شیمیایی برای تشکیل لایه محافظی از اکسید آلومینیوم و اکسید سیلیسیوم روی سطح فلز به کمک مواد سیلانی مانند، TEOS، BTSE، APTES و GPS همراه با همجواری روش جایگزین مناسب برای روش های متداول است [۳۷ و ۳۸].

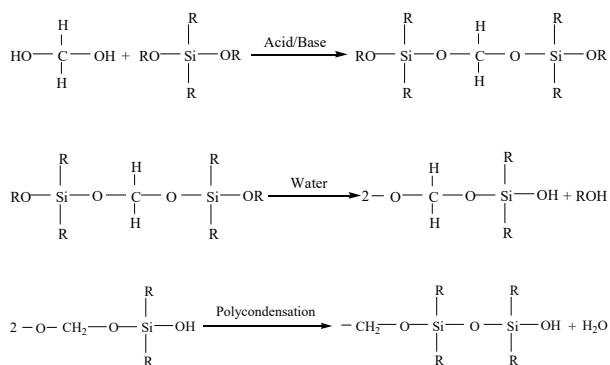
۹ سطوح هوشمند

کاربرد دیگر ارگانوسیلانها توسعه سطوح هوشمند (یعنی سطوح آبگریز یا آلی دوست) است. استفاده از اکتامیل سیکلوتتراسیلوکسان برای ایجاد سطح ابرآب گریز که خاصیت دفع آب و خود تمیز شوندگی دارد مقدور است. همچنین از تترامیل سیکلوتتراسیلوکسان می توان برای ایجاد خاصیت آب دوستی روی پلی پروپیلن و پلی اتیلن ترفتالات استفاده کرد. نتیجه این که با نشان دادن گروه های SiOx می توان سطحی کاملاً رطوبت پذیر ساخت.

۱۰ سامانه های پایه آبی

کاربرد پوششهای پایه آبی به دلیل مسائل زیست محیطی و سادگی رو به رشد است. تهیه محلول مورد استفاده این مواد که در رنگهای پایه آبی به کار می روند شامل مراحل ذیل است (شکل ۱۳):

- ترکیب سیلانی حاصل از امولسیون پلی ال آکرلیکی
- ایجاد سیلانهایی که با سامانه های کاتالیزوری پیش-آبکافت تراکم یافته اند.
- جایگزینی گروه های ترک کننده متوکسی و اتوکسی با گروه های هیدروکسیل، گلیکل و الکل های سنگین واکنش شیمیایی انجام شده که در آن گروه R می تواند فنیل باشد:



شکل ۱۳ مراحل تشکیل سیلوکسان آکرلیکی شبکه شده

۱۲ نتیجه گیری

شیمی ارگانوسیلان‌ها منافع زیادی از جمله چسبندگی به بستریهای سخت، ایجاد پیوند محکم به مراکز فعال آب‌دوست از طریق پیوند اشتراکی، ایجاد شبکه‌های درهم نفوذی، جذب اندک رطوبت، پایداری حرارتی، مقاومت در برابر اشعه ماورابنفش، کشش سطحی پایین، کنترل دمای انتقال شیشه‌ای، کاهش تنش، افزایش سختی سطح، کاهش آلودگی و خواص ضد سایه را برای پوشش سطوح به ارمغان آورده است.

آبکافت ارگانوسیلان و واکنش تراکمی در اطراف ذرات جامد خواهد شد. تاثیر خالص استفاده از ارگانوسیلان‌ها، پراکنش بهتر، مشارکت کامل ذرات معدنی در زمینه رزین و بهبود خواص فیزیکی خواهد بود. لازمه استفاده موفق سیلان‌ها در پوشش‌های پایه آبی پراکنش خوب سیلان قبل از آبکافت کامل و هر نوع واکنش تراکمی خواهد بود. اختلاط خوب همراه با هم زدن، رقیق کردن سیلان با حلال یا روان‌ساز قبل از افزودن به لاتکس واکنش‌های تراکمی بین مونومرهای سیلانی را به حداقل رسانده، باعث واکنش ماده سیلانی با دیگر اجزای فرمول‌بندی پوشش خواهد شد.

مراجع

1. Plueddemann E. P., *Silane Coupling Agents*, 2nd edition, Plenum Press, New York, **1991**.
2. Drown E. K., Al Moussawi H., and Drzal L., "Glass Fiber Sizing and Their Role in Fiber-Matrix Adhesion," *Silanes and Other Coupling Agents*, Ed. K.L. Mittal, VSP Utrecht, Netherlands, 513-529, **1992**.
3. Ansarifard M. A., Chong L. K., Zhang J. Bel A., and Ellis R. J., "Effect of Bifunctional Organosilane on the Joint Strength of Some Natural Rubber Compounds to Nylon 6,6," *Int. J. of Adhesion and Adhesives*, 23, 177-188, **2003**.
4. Miller A. C., and Berg J. C., "Predicting Adhesion Between a Crystalline Polymer and Silane-Treated Glass Surfaces in Filled Composites," *J. of Adhes. Sci. and Tech.*, 16, 1949-1956, **2002**.
5. Witucki G. L., "A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy-silanes," *J. of Coatings Technology*, 65, 57-60, **1993**.
6. Sathyanarayana M. N., and Yaseen M., "Role of Promoters in Improving Adhesion of Organic Coatings to a Substrate," *Progress in Organic Coatings*, 26, 275-313, **1995**.
7. Guichenuy M., Abel M. L., Audenaert M., Vineer A. and Watts J. F., "Mechanism of Delamination of a Thick Coating on Untreated Steel," *Proceedings of the 27th Annual Meeting of the Adhesion Society, Inc.*, 200-201, **2004**.
8. Boerio F. J., and Shah P., "Adhesion of Injection Molded PVC to Steel Substrates," *J. of Adhesion*, 81, 645-675, **2005**.
9. Scott H., and Humphries J., "Novel Cross-linking Method for Polyethylene," *Modern Plastic*, 50, 82, **1973**.
10. Hearn M. S., Baird J. D., Nethsinghe L. P. and Gilbert M., "Silane Cross-linking of Plasticized Polyvinyl Chloride," *Polymer Communications*, 31, 194-197, **1990**.

11. De Buyl F. "Silicone Sealants and Structural Adhesives," *Int. J. Adhesives and Adhesion*, 21, 411-422, **2001**.
12. Comyn J., de Buyl F., Shephard N. E. and Subramaniam C., "Kinetics of Cure, Crosslink Density and Adhesion of Water-reactive Alkoxysilicone Sealants," *Int. J. of Adhesion and Adhesives*, 22, 385-393, **2002**.
13. Sautrot M., Abel M. L., Watts J. F., and Powell J., "Incorporation of an Adhesion Promoter in a Structural Adhesive: Aspects of Durability and Interface Chemistry," *J. of Adhesion*, 81, 163-187, **2005**.
14. Abel M. L., Watts J. F., Ottenwelter A., and Powell J., "The Use of an Epoxy Silane Within an Adhesive Formulation," *Proceedings of the 28th Annual Meeting of the Adhesion Society, Inc.*, 155-157, **2005**.
15. Cuthbert R. L., and Plueddemann E. P., Dow Corning Corporation, *US Pat.*, 5,073,195, **1991**.
16. Arkles B., Maddox A., Singh M. Zazyczny J. and Matisons J., *Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries*, 3rd Edition, Gelest Inc., Morrisville, USA, 1-76, **2014**.
17. Osterholtz F. D., and Pohl E. R., "Kinetics of The Hydrolysis and Condensation of Organofunctional Alkoxysilanes: a Review," *J. Adhesion Sci. Technol.*, 6, 127-149, **1992**.
18. Gellman A. J., Naasz B. M., Schmidt R. G., Chaudhury M. K. and Gentle T. M., "Secondary Neutral Mass Spectrometry Studies of Germaniumsilane Coupling Agent Polymer Interphases," *J. Adhes. Sci. Technol.*, 4, 597-601, **1990**.
19. Plueddemann E. P., "Reminiscing on Silane Coupling Agents," in *Silanes and Other Coupling Agents*, Ed. K. L. Mittal, VSP Utrecht, Netherlands, 3-19, **1992**.
20. Plueddemann E. P., "Adhesion Through Silane Coupling Agents," *J. of Adhesion*, 2, 184, **1970**.
21. Mcleod G., Galvanic Coating Compositions Comprising Polyol Silcates and Zinc Dust., *US Pat.* 3, 917, 648, **1975**.
- 22- Nosonovsky M. and Bhushan B., Chapter 2. Lotus Versus Rose: Biomimetic Surface Effects, in: M. Nosonovsky, B., Bhushan (Eds.) *Green Tribology, Green Energy and Technology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 25-40, **2012**.
23. Saas B., "Chrome PEL Issue Taints Otherwise Bright Business Outlook," *Metal Finishing*, 103, 14, **2005**.
24. Bjerklie S., A Pox on Hexavalent Chromium, *Metal Finishing*, 103,3, 8-12, **2005**.
25. Hara T., Ogawa M. Masahiro Y. Masaaki M. and Tajiri Y., Nippon Kokan Kabushiki Kaisha; *US Pat.* 4,407,899, **1983**.
26. Van O. Wim J., and Sabata A., Armco Inc.; *US Pat.* 5,433,976, **1995**.
27. Murata Y., Ochi M., Tohriiwa N., Epoxy Resin Composition and Cured Composite Product., *US Patent* 6005060., **1999**.
28. Mikami R., Siloxane-Modified Epoxy Resin Composition., *US Pat.* 4283513., **1981**.
29. Decker G.T., Gornowicz G.A., Tobukuro K., High modulus silicones as toughening agents for epoxy resins., *US Pat.* 5135993., **1992**.
30. Witucki G., Epoxy Functional Silicone Resin., *US Pat.* 5280098., **1994**.
31. Wheat N., "New Polysiloxane Hybrids," *Metal Finishing*, 6, **2005**.
32. Tilset B. G., Simensen C. J., Lapique F., and Bjorgum A., "Properties of Thin BTSE and APS Layers used as Pre-treatments for Structural Adhesive Bonding of Aluminum," *SINTEF Materials Technology, Strategic Institute Program*, http://www.sintef.no/static/mt/norlight/ICEPAM/02_Tilset_SINTEF.pdf, **2005**.
33. Van O., "Replacement of Chromates by Silanes: An Overview," *Proceedings of ICEPAM 2004*, Oslo, Norway, June 16-18, **2004**.
34. Franquet T., Van Schaftinghen I., De Graeve P., Laha C., Le Pen H. Terryn and Vereecken J., "Silane Coatings of Metal Substrates," *Proceedings of ICEPAM 2004*, Oslo, Norway, June 16-18, **2004**.
35. Whiting M. J., Stolojan V., Rattana A., and Watts

- J. F., "Direct Observation and Characterization of the Oxide Nanostructured Interface Resulting from Organosilane Pre-treatment of Aluminum," *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 734, 27-32, **2002**.
36. Rattana A. Abel M. L., and Watts J. F., "A Study of the Interfacial Chemistry of Adhesives on Hydrated Aluminum Treated with GPS," *Proceedings of the 27th Annual Meeting of the Adhesion Society, Inc.*, 513-515, **2004**.
37. Wang H. M., Akid R. and Metcalf J. E. P., "Sol-Gel Al₂O₃-Based Thick Two Step Coatings on Metals for the Replacement of Cr," *Proceedings of ICEPAM*, Oslo, Norway, 16-18, **2004**.
38. Chou T. P., Chandrasekaran C., Limmer S., Nguyen C. and Cao G. Z. "Organic-Inorganic Sol-Gel Coating for Corrosion Protection of Stainless Steel," *J. of Materials Science Letters*, 21, 251-255, **2002**.
39. Arkles B., Steinmetz J. R., Zazyczny J. and Metha P., "Factors Contributing to the Stability of Alkoxysilanes in Aqueous Solution," *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6, 91-104, **1992**.

نانوکامپوزیت‌های هوشمند پلیمری حافظه‌شکلی

مریم حیدرشناس*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

نانوکامپوزیت‌های هوشمند پلیمری حافظه‌شکلی در درجه نخست، به منظور ارتقای خواص مکانیکی و افزایش نیروی بازیابی شکلی پلیمرهای حافظه‌شکلی مطرح شدند. در حال حاضر تلاش‌های گسترده‌ای با هدف جایگزینی آلیاژهای فلزی حافظه‌شکلی به خصوص در کاربردهای زیست‌پزشکی با این نانوکامپوزیت‌ها در جریان است. در این تحقیق ضمن معرفی نانوکامپوزیت‌های هوشمند پلیمری حافظه‌شکلی، با مرور تلاش‌های تحقیقاتی صورت گرفته در این زمینه به بررسی روش‌های ساخت، مشخصه‌یابی و ارزیابی کارایی آن‌ها پرداخته می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

پلیمر حافظه‌شکلی
نانوکامپوزیت هوشمند
نانوذرات
بازیابی شکلی
اثر حافظه‌شکلی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

maryam.heidarshenas@modares.ac.ir

۱ مقدمه

هوشمندی (Smartness) به معنای وجود هوشیاری و درک سریع، سرعت پاسخگویی بالا و توانایی محاسبات آگاهانه‌ی سامانه است. مواد هوشمند دسته‌ای از مواد هستند که دارای هوشمندی ذاتی بوده، قابلیت خودتطبیقی با تحریکات خارجی را دارند. این مواد کاربردهای وسیعی در صنایع خودروسازی، هوافضا، دفاعی، تجهیزات زیست‌پزشکی، ربائیک، ماشین‌سازی، وسایل ورزشی، ابزار دقیق، ساختمان‌سازی و پل‌سازی دارند [۱]. اگر مواد به گونه‌ای مهندسی شوند که بتوانند پاسخ مشخصی به مجموعه‌ای از تحریکات ورودی داشته باشند، به عنوان مواد بسیار هوشمند دسته‌بندی می‌شوند. مواد باحافظه‌شکلی به دسته مواد بسیار هوشمند تعلق دارند که می‌توانند شکل اولیه خود را به خاطر بسپارند. این مواد شامل آلیاژهای حافظه‌شکلی ((Shape Memory Alloy (SMA)، سرامیک‌های حافظه‌شکلی، ژل‌های حافظه‌شکلی و پلیمرهای حافظه‌شکلی ((Shape Memory Polymer (SMP) هستند [۲]. اثر حافظه‌شکلی در پلیمرهای حافظه‌شکلی در دمای پاسخ پایین امکان‌پذیر است، بنابراین در کاربردهای پزشکی و زیستی که استفاده از دمای بالا مجاز نیست، اهمیت به سزایی دارند [۳].

ساختار پلیمرهای حافظه‌شکلی متشکل از دو قسمت سخت و نرم است و اسلوب حافظه‌شکلی حرارتی در پلیمرها، برپایه‌ی این نوع ساختار است. ناحیه سخت می‌تواند شامل ساختار بلوری، اتصالات عرضی فیزیکی (مانند گره‌خوردگی‌ها) و اتصالات عرضی شیمیایی باشد. قسمت نرم نیز می‌تواند متشکل از نواحی بلوری یا بی‌شکل (آمورف) باشد که مانند نوعی کلید عمل می‌کند و عامل اصلی ایجاد اثر حافظه‌شکلی است. در صورتی که دما به بالاتر از دمای انتقال بخش‌های کلید (نرم) افزایش یابد، این بخش‌ها منعطف خواهند شد و پلیمر به صورت الاستیک تغییر شکل خواهد داد. در دماهای بالاتر از دمای انتقال فاز نرم، با اعمال نیرو، پلیمر می‌تواند به راحتی دچار تغییر شکل شود و به شکل ثانویه درآید. با کاهش دما و اعمال نیروی لازم برای حفظ تغییر شکل اعمال شده، تحرک زنجیره‌ها کاهش یافته، بلورینگی در آن القا می‌شود و شکل ثانویه در نمونه تثبیت می‌شود. یعنی حتی با حذف نیرو، نمونه شکل ثانویه‌ی خود را حفظ می‌کند. با افزایش مجدد دما به بالاتر از دمای انتقال بخش نرم، تحرک زنجیره‌ها افزایش می‌یابد و

زنجیره‌ها تمایل به بازگشت به حالت اولیه (مارپیچ) پیدا می‌کنند، بنابراین شکل اولیه‌ی نمونه بازیابی می‌شود [۲]. سامانه‌های SMP مرسوم عبارتند از: کopolymerهای پیوندخورده PE/Nylon6 و PE شبکه‌ای شده، پلی ایزوپرن ترانس (TPI)، کopolymer اتیلن وینیل استات شبکه‌ای شده، پلیمرهای برپایه استایرن، پلیمرهای برپایه اکریلات، پلی نوبورنن، پلی سیکلواکتن شبکه‌ای شده، پلیمرهای برپایه اپوکسی، پلیمرهای برپایه Thio-ene، پلی یورتان، زیست-پلیمرهایی مثل پلی ۳-هیدروکسی آلکانوات‌ها (PHAs)، کopolymerهای تشکیل شده از مونومرهای اسیدسباسیک یا (dodecanedioic acid) و پلی‌استرهای برپایه اسید [۴]. پلیمرهای حافظه‌شکلی، استحکام و سفتی کمی دارند و سفتی کم منجر به نیروی بازیابی کوچک می‌شود. به عنوان مثال استحکام مکانیکی برای آلیاژ حافظه‌شکلی بر پایه مس حدود ۸۰۰ MPa است، در حالی که برای پلیمر حافظه‌شکلی در محدوده ۱۰۰-۵ MPa است [۵]. استفاده از مواد تقویت‌کننده و ساخت نانوکامپوزیت راه حلی برای رفع این مشکل است. به طور کلی هدف از ساخت نانوکامپوزیت‌های حافظه‌شکلی پلیمری (SMPNC) (Shape Memory Polymer Nanocomposites) عبارت است از:

- بهبود خواص مکانیکی و نیروی بازیابی شکلی
- ایجاد حالت‌های جدید اثرات حافظه‌شکلی نظیر داشتن دو شکل موقت
- ایجاد عملکرد حافظه‌شکلی در کامپوزیت با استفاده از مواد فاقد حافظه‌شکلی
- افزودن کلیدهایی مثل الکتروسیسته، میدان مغناطیسی، نور (مادون قرمز، UV، مرئی) و رطوبت (آب) به پلیمرهای حافظه‌شکلی دارای کلید گرما
- ارتقای خواص حافظه‌شکلی نظیر نرخ ثابت، نرخ بازیابی کرنش، تنش بازیابی شکلی و سرعت بازیابی
- تنظیم دمای کلید و گسترش دامنه آن [۴ و ۵]

۲ روش‌های ساخت نانوکامپوزیت‌های حافظه‌شکلی

برای پیش‌پلیمرهای فعال گرماسخت مایع یا پلیمرهای گرمانرم حاوی نانوذرات جامد روش‌های محلولی، مذاب و آمیزه‌سازی روش‌های پلیمره شدن درجا، پلیمره شدن امولسیون و اختلاط با اعمال برش زیاد مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶].

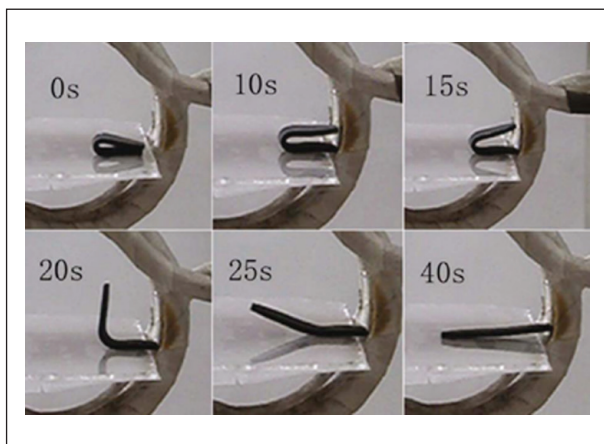
۳ مشخصه یابی و توصیف فیزیکی

۳-۱ ریخت‌شناسی

کارایی نانوکامپوزیت‌ها بستگی به نوع، نحوه‌ی پخش و میزان نانوپرکننده‌ها، میزان برهمکنش‌های بین سطحی بین آن‌ها و زمینه پلیمری و توانایی انتقال تنش بین سطحی دارد [۷]. بنابراین میزان پراکندگی نانوذرات و ریخت‌شناسی حاصل، موضوعی حائز اهمیت است. یکی از راه‌های بهبود پراکندگی نانوذرات در زمینه به کارگیری پلیمره شدن درجا است. به عنوان مثال Jana و Jimenez [۵] برای بهبود پخش نانوالیاف کربن (Carbon Nanofibers (CNF)) در زمینه پلی-یورتان، کامپوزیت CNF-SMPU را به روش پلیمره شدن درجا در مخلوط‌کن بی‌نظم، به وسیله اختلاط دو بعدی ساختند. راه دیگر، اکسایش یا عامل‌دار کردن شیمیایی سطح نانولوله‌های کربنی (Carbon Nanotubes (CNT)) یا نانوالیاف کربن (Carbon Nanofiber (CNF)) است که به طور گسترده به منظور بهبود کیفیت پخش و انتقال تنش بین نانوذره و زمینه پلیمر مورد استفاده قرار گرفته است. استفاده از اکسترودر دوماردون در مقیاس میکرو و نیز عوامل سطح فعال راه‌های دیگری برای بهبود پراکندگی این تقویت‌کننده‌ها هستند.

اثر حافظه‌شکلی القاشده به صورت الکترومغناطیسی یا گرمامغناطیسی در نانوکامپوزیت‌های بر پایه SMP می‌تواند با استفاده از تقویت‌کننده‌های فلزی یا اکسید فلزی نظیر اکسید آهن (III)، ذرات فرومغناطیس، ذرات NdFeB، تک بلورهای Ni-Mn-Ga و پودر نیکل حاصل شود. توزیع همگن این تقویت‌کننده‌ها در زمینه SMP برای دست یافتن به اثر حافظه‌شکلی مطلوب القاشده با مغناطیس، ضروری است. روش‌های مختلفی برای ارتقای سازگاری بین دو جز در این نانوکامپوزیت‌ها وجود دارد. به عنوان مثال ذرات اکسید آهن (III) قبل از استفاده در شبکه SMP در زمینه سیلیکا قرار داده می‌شوند تا تغییر شکل خوشه‌های میکرونی را کاهش دهند و سامانه همگن شکل گیرد. اصلاح نانوذرات با عامل جفت‌کننده سیلانی نیز روش دیگری است [۴]. فرآیند بازیابی شکلی نانوکامپوزیت CNT-PU پر شده با ۵۰٪ وزنی پودر Fe در میدان مغناطیسی متناوب (فرکانس ۴۵kHz و شدت میدان مغناطیسی ۶۷۰kA/m) در شکل ۱ نشان داده شده است. این فرآیند، ۴۰ s طول می‌کشد و بازیابی شکلی ۹۷/۴۱٪ حاصل می‌شود. وقتی نمونه در معرض میدان مغناطیس متناوب قرار می‌گیرد، مدت زمانی

طول می‌کشد تا دمای نانوکامپوزیت به دمای انتقال برسد. در طول این مدت هیچ‌گونه تغییر شکلی مشاهده نمی‌شود، اما به محض رسیدن به دمای انتقال، شکل نانوکامپوزیت به سرعت تغییر می‌کند [۸].



شکل ۱ فرآیند بازیابی شکلی نانوکامپوزیت CNT-PU پر شده با ۵۰٪ وزنی پودر Fe در میدان مغناطیسی [۸].

هنگامی که میزان پرکننده از حد خاصی تجاوز کند، خواص نانوکامپوزیت‌ها به دلیل برهم‌کنش ضعیف بین پرکننده و زمینه تنزل می‌یابد. در مورد SMPU تقویت شده با CNT این پدیده مشاهده شده است. برای رفع این مشکل Poulin و همکاران [۴] زمینه PVA را انتخاب کردند که برهم‌کنش قوی‌تری با CNT دارد. آن‌ها روش ریسندگی انعقادی خاصی با مقدار ۲۰٪ وزنی CNT برای ساخت الیاف نانوکامپوزیتی CNT-PVA به کار گرفتند. تنش بیشینه الیاف نانوکامپوزیتی حاصل یکی دو مرتبه بزرگ‌تر از SMP خالص و نزدیک تنش بیشینه SMA بود.

۳-۲ خواص مکانیکی

SMP توانایی بازیابی کرنش‌های زیادی را دارد. کرنش‌های قابل بازیابی نامحدود در مواد SMP در حدود ۱۰۰٪ است در حالی که در فلزات یا سرامیک‌های حافظه‌شکلی به ترتیب کرنش‌های حدود ۱۰٪ و ۱٪ قابل بازیابی هستند. با افزودن نانوذرات به زمینه پلیمری حافظه‌شکلی، خواص مکانیکی نظیر مدول الاستیک، مدول ذخیره، سفتی، تنش بازیابی و... بهبود می‌یابد. Meng و همکاران [۴] تأثیر میزان نانولوله‌های کربنی چند دیواره‌ای (MWCNT) را روی خواص الیاف نانوکامپوزیتی SMPU بررسی کردند و دریافتند که نیروی بازیابی و نرخ بازیابی شکلی الیاف با افزودن مقدار اندکی

۳-۳ خواص الکتریکی

تقاضا برای رهایی از گرم کردن مستقیم سامانه منجر به ساخت SMP های پر شده با پرکننده‌های رسانا نظیر نانولوله‌های کربن، نانوذرات کربن و ... شده است. Goo و همکارانش [۱۱] در دانشگاه Konkuk اولین کسانی بودند که بازیابی شکلی کامپوزیت SMP رسانا را با استفاده از نانولوله‌های کربنی و اعمال جریان الکتریکی به جای اعمال گرمای مستقیم مشاهده کردند. این دستاورد منجر به عملکرد SMP به عنوان محرک فعال الکتریکی نیز شد، که در بسیاری کاربردهای عملی نظیر محرک‌های هوشمند برای کنترل میکرو ابزارهای فضایی اهمیت دارد. آن‌ها برای بهبود پیوندهای فصل مشترک پلیمر و پرکننده و بهبود خواص مکانیکی، MWCNT را پس از اصلاح شیمیایی سطح با حلال‌های اسیدنیتریک و اسیدسولفوریک مورد استفاده قرار دادند. اما هدایت الکتریکی کامپوزیت‌های حاوی MWCNT اصلاح شده کمتر از هدایت الکتریکی کامپوزیت‌هایی بود که از MWCNT اصلاح نشده با همان میزان پرکننده استفاده کرده بودند. این رفتار می‌تواند به دلیل افزایش نقص‌ها در ساختار شبکه پیوندهای کربن موجود در سطح نانولوله‌های فراوری شده با اسید باشد. در عمل، اصلاح بیشتر سطح نانولوله‌ها هدایت الکتریکی را به طور چشم‌گیری کاهش می‌دهد [۱۱].

به طور کلی افزودن نانوذرات رسانا به زمینه SMP های مختلف روشی آسان برای ساخت مواد حساس به الکتریسیته است. با رسیدن میزان این پرکننده‌ها به آستانه مشخصی، شبکه‌ای ایجاد می‌شود که رسانایی الکتریکی کامپوزیت را به طرز آشکاری بهبود می‌بخشد. وقتی نانوکامپوزیت در معرض میدان الکتریکی مناسبی قرار می‌گیرد، جریان الکتریکی از شبکه ایجاد شده، عبور می‌کند و گرمای ژول تولید شده باعث انتقال ذوب یا شیشه سگمنت‌های پلیمری می‌شود و در نهایت نانوکامپوزیت، بازیابی شکلی نشان می‌دهد [۷]. نسبت طول به قطر بالاتر باعث می‌شود هم‌پوشی الکتریکی در میزان پرکننده کم‌تری شکل بگیرد، به عنوان مثال این شبکه می‌تواند حتی وقتی که درصد وزنی MWCNT کم‌تر از ۱٪ است، شکل گیرد [۹]. ارتباط گرمای ژول با ولتاژ و مقاومت در رابطه ۳ بیان شده است، که در آن Q گرمای ژول، V ولتاژ و R مقاومت است. با اعمال ولتاژهای مختلف، دما تغییر می‌کند و بر فرآیند بازیابی فعال الکتریکی شامل میزان و سرعت بازیابی اثر خواهد داشت.

MWCNT بهبود می‌یابد.

مهم‌ترین نانوذرات استفاده شده در سامانه‌های حافظه شکلی پلیمری با هدف بهبود خواص مکانیکی عبارتند از: نانوساختارهای کربن، نانوسلولز، اکسید آهن (III) و نانورس. به عنوان مثال در کامپوزیت‌های PVA-MWCNT حافظه شکلی فعال الکتریکی با میزان ۲۰٪ وزنی MWCNT تنش بازیابی مطلوبی حاصل شده، با اعمال ولتاژ ثابت ۶۰ ولت در زمان ۳۵ ثانیه بازیابی شکلی به صورت کامل محقق شده است. این یافته می‌تواند برای تحریک سریع در مدارهای الکتریکی سودمند باشد [۹].

رفتار مکانیکی به عنوان تابعی از دما با استفاده از تحلیل دینامیکی مکانیکی گرمایی قابل مشخصه‌یابی است. این آزمون شامل ایجاد شکل موقت حین برنامه دهی و بازیابی تنش آزاد شکل دائمی است. برنامه‌دهی در شرایط کرنش کنترل در ۴ مرحله انجام می‌شود. ابتدا پیش از آن که نیروی لازم برای رساندن کرنش تا ۳۰٪ اعمال شود، نمونه در دمای بالای Tg نگه داشته می‌شود. سپس نمونه‌ها در تنش ثابت تا زیر Tg سرد می‌شوند. در مرحله بعد تنش برداشته می‌شود و نمونه در دمایی زیر Tg نگه داشته می‌شود تا شکل موقت تثبیت شود. در مرحله آخر نمونه دوباره تا بالای Tg گرم می‌شود و شکل اولیه بازیابی می‌شود. این آزمون برای ۳-۴ چرخه تکرار می‌شود. توانایی ثبات شکل موقت (R_p) در زیر Tg و توانایی بازیابی شکل اصلی (R_r) در بالای Tg از روابط ۱ و ۲ بدست می‌آید. در این روابط ε_m حداکثر کرنش در چرخه N ام بعد از خنک کردن و قبل از برداشتن تنش، ε_u کرنش تثبیت شده پس از برداشتن تنش نمونه در زیر Tg در همان چرخه و ε_f کرنش باقیمانده نمونه پس از بازیابی است [۱۰].

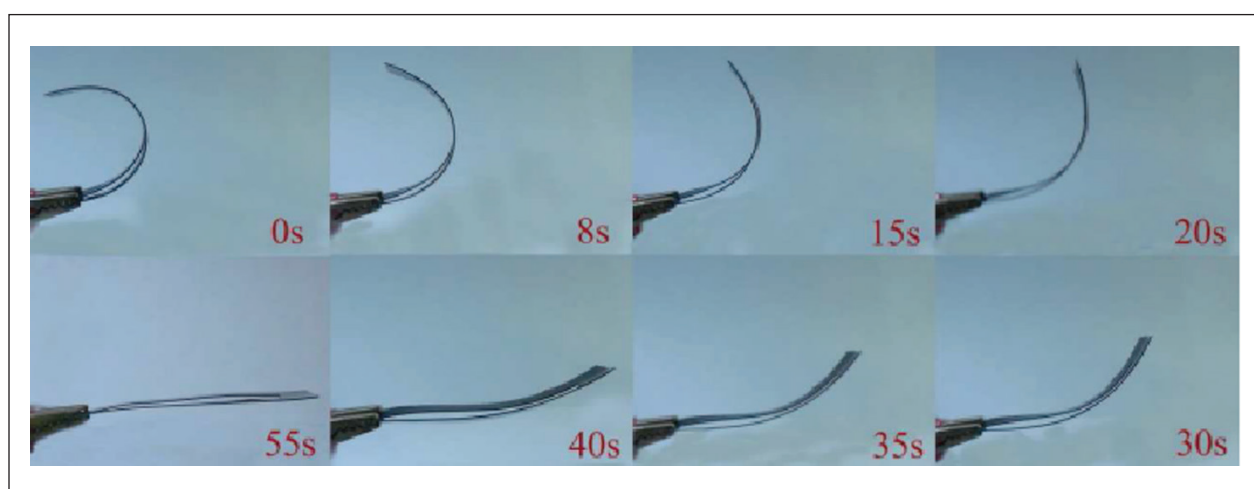
$$R_r(N) = \frac{\varepsilon_u(N)}{\varepsilon_m(N)} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_r(N) = \frac{\varepsilon_m(N) - \varepsilon_f(N)}{\varepsilon_m(N) - \varepsilon_f(N-1)} \times 100\% \quad (2)$$

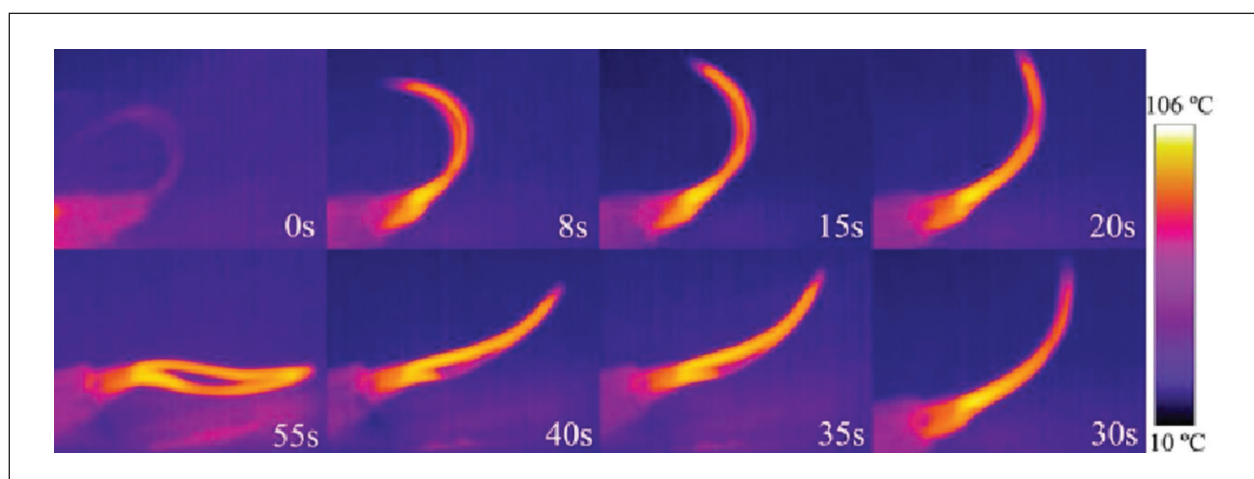
$$Q=V^2/R \quad (۳)$$

با میزان بازیابی و ثبات شکل بالایی برخوردارند. در واقع میزان بازیابی و سرعت آن بستگی به مقاومت یا رسانایی مواد دارد و نمونه‌های با رسانایی بیشتر، بازیابی سریع‌تری دارند، درحالی‌که وقتی رسانایی کافی نیست، فرآیند بازیابی نمی‌تواند به طور کامل صورت گیرد. از آنجایی‌که سگمنت سخت تعیین‌کننده فرآیند بازیابی است با کاهش میزان آن و نیز طول زنجیر سگمنت، زمان بازیابی افزایش می‌یابد. در این نانوکامپوزیت‌ها با افزایش سگمنت نرم یعنی پلی اتیلن گلایکول از ۳۸٪ وزنی به ۶۰٪ وزنی زمان بازیابی از ۵۷s به ۶۸s افزایش می‌یابد. بنابراین می‌توان با کنترل میزان سگمنت، طول زنجیر و میزان پرکننده، نانوکامپوزیت حافظه‌شکلی با سرعت بازیابی مشخص طراحی کرد.

شکل ۲ (الف) و (ب) فرآیند بازیابی را برای فیلم نانوکامپوزیتی کوپلیمر بلاک پلی اتیلن گلایکول و پلی بوتیلن سوسینات حاوی ۱٪ وزنی (PBSEG/CNT)CNT تحت ولتاژ ۶۰V نشان می‌دهد که به ترتیب با دوربین معمولی و دوربین فیلم برداری گرمایی مادون قرمز ثبت شده است. با توجه به شکل ۲ (ب) دمای نانوکامپوزیت با اعمال ولتاژ به سرعت تا بالای دمای انتقال افزایش می‌یابد که با اعمال ولتاژ زیاد، شاهد بازیابی شکلی حدود ۹۷٪ در ۵۵ ثانیه هستیم. به طور کلی این نانوکامپوزیت‌ها با میزان ۰/۵ درصدوزنی CNT یا بیشتر، از عملکرد حافظه‌شکلی خوب



(الف)



(ب)

شکل ۲ فرآیند بازیابی فیلم نانوکامپوزیتی PBSEG/CNT تحت ولتاژ ۶۰V ثبت شده با (الف) دوربین معمولی (ب) دوربین فیلم برداری گرمایی مادون قرمز [۱۲].

نانوویسکرهای سلولز (CNW) نیز به دلیل حساس بودن به آب، منجر به نوع جدیدی از نانوکامپوزیت‌های SMP می‌شوند. نانوکامپوزیت CNW-SMPU با دو کلید ناهمسان توسط Hu و همکاران [۴] سنتز شد. این نانوکامپوزیت وقتی در معرض عوامل تحریک آب و گرما قرار می‌گیرد، اثر حافظه‌شکلی با دو شکل موقت نشان می‌دهد. این تحقیق نشان داد که CNW ها در SMPU بلوری نه تنها کامپوزیت را قادر به حفظ اثر حافظه‌شکلی با گرمای القاشده خود که ذاتاً در زمینه پلیمر وجود دارد، می‌سازد، بلکه اثر حافظه شکلی القاشده با آب هم ایجاد می‌کند و دلیل آن شبکه همپوشی CNW، است. توانایی CNW برای عمل کردن به عنوان کلیدهای حساس به آب، راهبرد جدیدی برای تعبیه انواع مختلف کلیدها در ماده با روش کامپوزیت کردن فراهم می‌کند. علاوه بر این نانوکامپوزیت‌ها در حالت خشک بسته به میزان CNW بازیابی شکلی تنظیم‌پذیر نشان می‌دهند. این یافته‌ها روش‌های احتمالی برای تنظیم اثر حافظه شکلی، متناسب با کاربردهای مختلف مورد تقاضا ایجاد می‌کند.

۴-۲ کاربرد نانوکامپوزیت‌های حافظه شکلی در هوافضا

امروزه محققان بسیاری روی کارایی نانوکامپوزیت‌ها و کامپوزیت‌های پلیمری حافظه شکلی در هوافضا متمرکز شده‌اند. محیط فضا به گونه‌ای است که عوامل مهم بسیاری نظیر خلأ زیاد، اثر چرخه دمای بسیار کم یا بسیار زیاد، تابش فرابنفش و ... باید در انتخاب مواد سازه‌ای فضایی در نظر گرفته شوند. سازه‌های قدیمی معایبی همچون وزن زیاد، هزینه بالا و اثر شوک زیاد ناشی از گستردگی داشتند. این سازه‌ها فضای زیادی در فضاپیما می‌گرفتند و بازده مأموریت فضایی را پایین می‌آوردند. نانوکامپوزیت‌ها و کامپوزیت‌های حافظه شکلی خودگسترش‌دهنده به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فردی نظیر وزن کم، قیمت پایین، چگالی پایین، نسبت استحکام به وزن بالا، تعداد قسمت‌های کم و طراحی ساده، قابلیت ساخت و تولید خوب و شکل‌پذیری بالا یکی از بهترین مواد در مهندسی هوافضا هستند.

سامانه پیچیده لولاهای مکانیکی و اثر شوک زیاد در لولاهای فنری فولادی مانع گسترش موفقیت‌آمیز سازه‌ها در فضا می‌شود. برای رفع این مشکل از لولاهای SMPC در سازه‌های خودگسترش‌دهنده استفاده می‌شود. این لولاهای تنوع زیادی دارد که یکی از انواع آن لولاهای کامپوزیتی حافظه الاستیک (EMC) است. Leng و همکارانش [۱۴] نوعی لولای SMPC تقویت شده با الیاف کربن ساختند که شامل

برخلاف مواد حافظه‌شکلی بازیابی شده به روش تحریک مستقیم گرمایی در آن یا حلال، فرآیند بازیابی فعال الکتریکی می‌تواند شکل نمونه را در هر مرحله‌ای از بازیابی کنترل کند زیرا با قطع ولتاژ، دما سریعاً پایین می‌آید. در واقع هر مرحله از تغییر شکل را قبل از بازیابی کامل می‌توان رصد کرد. بنابراین می‌توان ابزار را با اثر حافظه‌شکلی چندگانه طراحی کرد. در حالی که، در پلیمرهای تحریک شده با گرما برای درک اثر حافظه شکلی چندگانه لازم است پلیمرهایی با دمای انتقال چندگانه یا دمای انتقال شیشه‌ای گسترده در اختیار داشت [۱۲].

۳-۴ خواص نوری

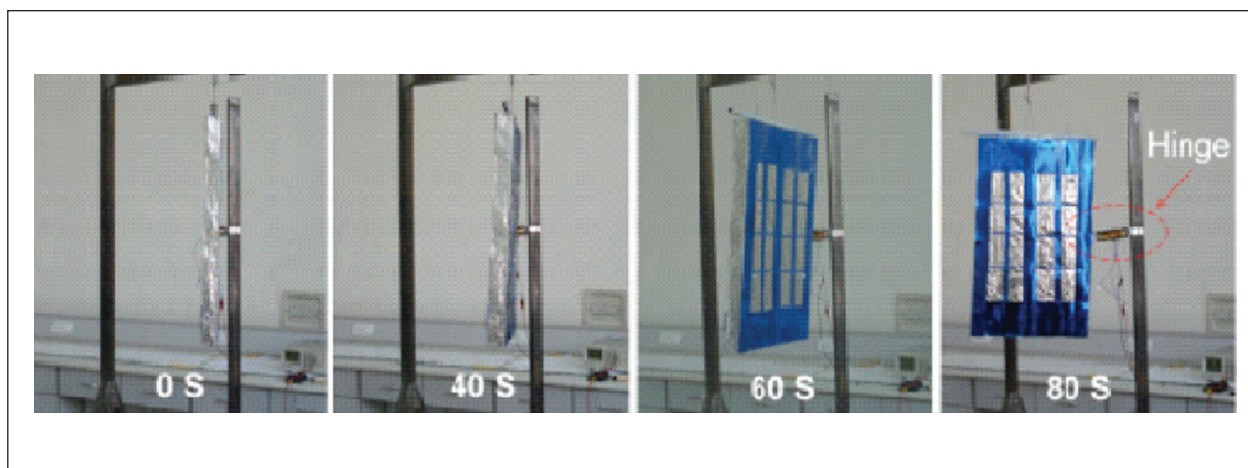
تحریک نانوکامپوزیت‌های SMP از راه دور به دلیل کاربردهای بالقوه فراوان مورد توجه قرار گرفته است. افزودن CNT و گرافن به زمینه پلیمر، روشی عملی برای به دام انداختن فوتون‌های مادون قرمز و تبدیل انرژی نور به گرما و در نتیجه انتقال گرمایی است. Leng و همکاران [۴] دریافتند که SMP گرماسخت پر شده با ذرات نانوکربن با قرارگیری در معرض نور مادون قرمز در خلأ، توانایی بازیابی شکلی و سرعت بازیابی بالاتری نسبت به SMP خالص دارد. Liang و همکاران [۴] از گرافن به عنوان جاذب نوری و واحد انتقال انرژی در مقیاس نانو استفاده کردند. آن‌ها نانوکامپوزیت گرافن-TPU را با استفاده از ۱٪ وزنی گرافن سولفون‌دار شده ساختند که با نور مادون قرمز تحریک می‌شد.

SMP‌های تقویت شده با CNT خواص محافظت UV خوبی نیز دارند که دلیل آن امکان جذب UV در CNT است. نانوکامپوزیت‌های حساس به نور در ابزار درمانی درون عروقی فعال شده با لیزر قابل استفاده‌اند. این مواد می‌توانند به صورت مکانیکی لخته را بازیابی کنند و جریان خون را بازگردانند [۵].

۴ کارایی

۴-۱ نانوکامپوزیت‌های حافظه شکلی پاسخگو به دو عامل تحریک

برخی نانوکامپوزیت‌ها نظیر نانوکامپوزیت‌های حافظه‌شکلی حاوی CNT، توانایی پاسخ‌گویی به دو نوع عامل تحریک متفاوت یعنی الکتریسیته و آب را دارند. در واقع استفاده از CNT نه تنها رسانایی را در کامپوزیت‌ها القا می‌کند بلکه آب-دوستی را نیز بهبود می‌بخشد [۱۳].



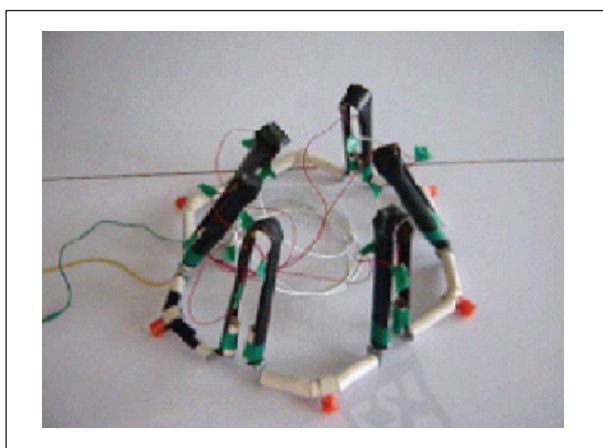
شکل ۳ فرآیند حافظه‌شکلی با استفاده از لولاهای SMPC در پیکان خورشیدی [۱۴]

زیاد، سفتی محسوس و سبکی وزن بستگی دارد. Lan و همکاران [۱۴] نوعی لولای SMPC تقویت شده با الیاف کربن برای تحریک پیکان خورشیدی و گسترده‌سازی آن تولید و فرایند گسترده‌سازی آن را در محیط بدون جاذبه شبیه سازی کردند. پیکان خورشیدی تا بالای دمای انتقال گرم شده، با اعمال نیروی خارجی خم می‌شود، سپس با حفظ نیرو تا دمای اتاق خنک می‌شود. با اعمال ولتاژ و رسیدن به دمای انتقال، شکل اصلی در ۸۰ s بازیابی می‌شود. فرایند گسترده شدن در شکل ۳ به تصویر کشیده شده است.

ماهواره و زمین هستند و می‌توانند اطلاعات مهمی در مورد فضا بدهند، از دیگر سازه‌های فضایی هستند که با SMPC ها ساخته می‌شوند. دو عامل دقت و روزنه انعکاس‌دهنده در مورد آنتن‌ها حائز اهمیت است. مطلوب بودن هم‌زمان این دو عامل، سازه آنتن را بسیار پیچیده می‌کند. علاوه بر این وزن و حجم فشرده آنتن‌های خودگسترش‌دهنده نیز در طراحی مهم است. SMPCها در اینجا نیز نگرانی در مورد وزن، دقت سطح و روزنه انعکاس‌دهنده را برطرف کرده، نقش مهمی در آنتن‌های خودگسترش‌دهنده ایفا می‌کنند. Yang و همکاران [۱۴] نوع جدیدی از آنتن‌ها با سطح مش‌بندی شده را تولید کرده‌اند که با نوارهای SMPC، همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، گسترش می‌یابد. این سازه شامل ۶ قطعه نوار پوسته نازک SMPC، ۶ اتصال‌دهنده نواری، ۶ دنده هدایتی، تکیه‌گاهی فولادی و ۶ گرم‌کننده مقاومتی است. آزمایش گسترده شدن با استفاده از گرمای حاصل از جریان الکتریکی انجام گرفت. نتایج حاکی از آن بود که آنتن‌های SMPC می‌توانند در حجم کوچکی

دو پوسته نازک لوله‌ای در جهت مخالف، دو وسیله برای ثابت نگه داشتن در انتها و دو گرم‌کننده مقاومتی چسبیده به سطح پوسته‌های نازک در جهت محوری برای تحریک الکتریکی می‌شود. در این لولاهای سرعت در طول فرایند گسترده شدن تغییر می‌کند به نحوی که سرعت در مراحل اول و مراحل پایانی کمتر از سرعت مراحل میانی است. این روند به کاهش اثر شوک در سازه‌های خودگسترش‌دهنده کمک می‌کند. کارایی پیکان‌های خورشیدی که سامانه‌های اصلی تولید انرژی در سازه‌های خودگسترش‌دهنده برای دریافت انرژی در فضا هستند، به مساحت گسترده‌سازی آزمایش‌هایی نظیر آزمون گسترده شدن بدون حضور جاذبه و آزمون ارتعاش نامنظم برای تعیین امکان‌سنجی استفاده از لولاهای EMC برای باز شدن بدون آسیب پیکان خورشیدی انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد که لولاهای EMC می‌توانند جایگزین مواد فلزی مرسوم در برخی بخش‌های خودگسترش‌دهنده نه چندان مهم در ماهواره‌ها شوند.

لولاهای EMC همچنین در بدنه قابل گسترش ماهواره هوشمند عملیاتی Nanosat به کار رفته‌اند که با همکاری مشترک شرکت‌های JPL و CTD ساخته شده‌اند. این لولاهای برای ایجاد ارتباط میان بخش‌های اصلی ماهواره و دو بال بدنه قابل گسترش در دو انتها طراحی شده‌اند. بال‌ها می‌توانند جهت انحراف ماهواره را با باز و بسته شدن لولاهای EMC کنترل کنند. در باز شدن بدنه‌ها و پیکان‌های خورشیدی که با استفاده از لولاهای SMPC تحریک می‌شوند، سلول‌های گسترش‌یابنده محدود و نسبتاً کوچک هستند، بنابراین میزان از دست رفتن انرژی به مأموریت فضایی لطمه نمی‌زند. آنتن‌ها نیز که ابزار ارتباطی مهمی بین



(ب)

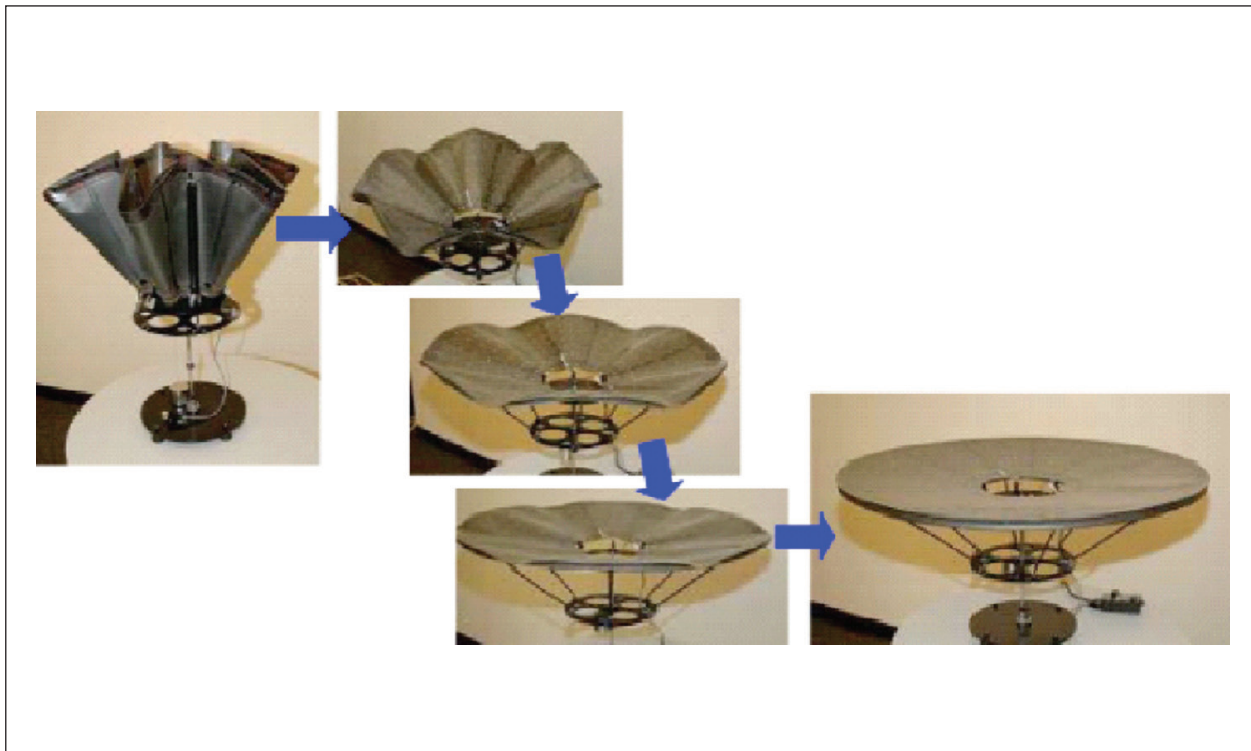


(الف)

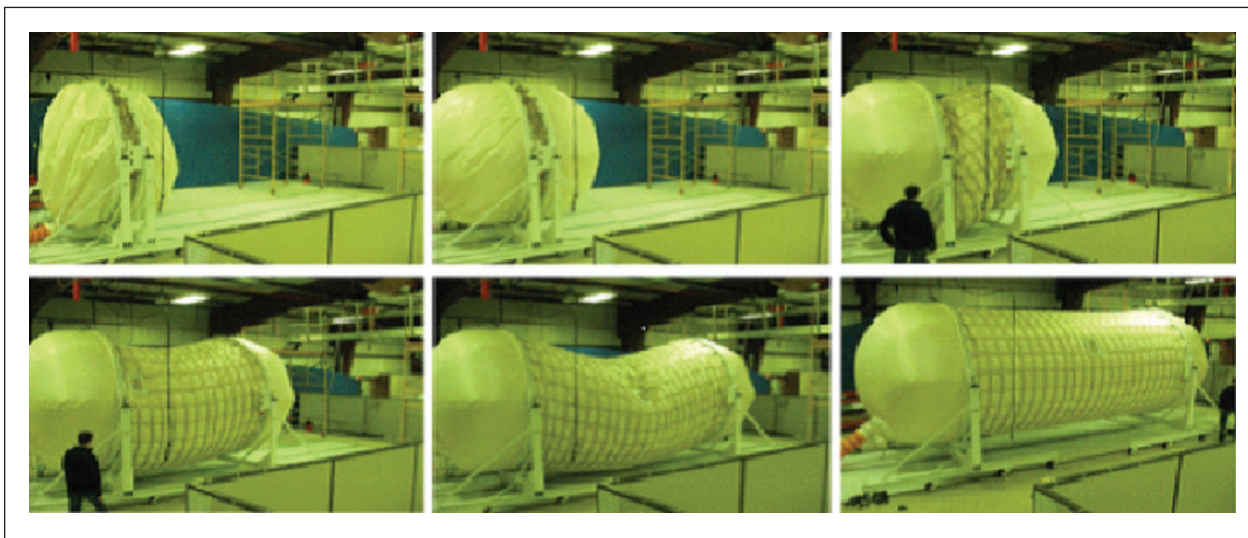
شکل ۴ مدل آنتن خودگسترش دهنده با سطح مش بندی الف) آنتن SMPC باز شده ب) پوسته‌های نازک SMPC فشرده شده [۱۴]

بهره‌گیری از مفهوم SMPCها، نوع جدیدی از منعکس‌کننده‌های قابل‌گسترش هوشمند با سطح یکپارچه را طراحی کرده است که انعکاس دهنده منعطف دقیق (FRP) نامیده می‌شود. این سازه فشرده همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، با تحریک نوری یا گرمایی گسترده می‌شود.

فشرده شوند و با گرما دادن کاملاً باز شوند. این سازه‌ها در مقایسه با آنتن‌هایی که به صورت مکانیکی گسترش می‌یابند و آلیاژهای حافظه‌شکلی مرسوم، بسیار سبک‌تر هستند. اگرچه دقت سطح در این آنتن‌ها در حد قابل ملاحظه‌ای بهبود نیافته است. شرکت Harris با



شکل ۵ مراحل گسترش FPR [۱۴]



شکل ۶ آزمون گسترده شدن پناهگاه فضایی [۱۴]

است. فرایند گسترش یافتن این سازه خودگسترش‌دهنده همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، در آزمایش‌های زمینی بررسی شده است. نتایج حاکی از آن است که این مواد خواص بازیابی خوبی تحت فشار هوا دارند [۱۴].

ازهم‌گسیختگی با چند عامل تحریک را نشان می‌دهد. اما ماده‌ای رایج برای استفاده‌ی تولیدکنندگان الکترونیک نیست. پلی(متیل متاکریلات) (PMMA) و اکریلونیتریل بوتادی ان استایرن/پلی کربنات (ABS/PC) برای استفاده در محصولات الکترونیکی معمول‌تر هستند و خواص حافظه‌شکلی نیز نشان می‌دهند [۱۵].

۵ نتیجه‌گیری

در این مطالعه علاوه بر معرفی و لزوم ساخت نانوکامپوزیت‌های هوشمند پلیمری حافظه‌شکلی، به بررسی روش ساخت، مشخصه‌یابی و کارایی این مواد پرداخته شد. با مرور مطالعات انجام شده و با توجه به خواصی که برای نانوکامپوزیت پلیمری حافظه‌شکلی گزارش شد، از جمله خواص مکانیکی و الکتریکی بهتر نسبت به پلیمر حافظه‌شکلی و نیز کارایی بالای این مواد در زمینه‌های مختلف، می‌توان نتیجه گرفت که این مواد می‌توانند جایگزین مناسبی برای آلیاژهای حافظه‌شکلی به خصوص در کاربردهای زیست‌پزشکی باشند.

قدردانی

این مقاله برگرفته از سمینار کارشناسی ارشد اینجانب است که باراهنمایی و ویرایش استادراهنما، آقای دکتر مهرداد کوکبی ارائه شده است و لازم می‌داند مراتب قدردانی خود را ابراز نماید.

اگر اکتشاف در فضا به طول انجامد، پناهگاهی خوب برای زندگی و دور ماندن از آسیب تابش فرابنفش ضروری است. شرکت Dover ILC با همکاری مرکز تحقیقات ناسا پناهگاهی قابل گسترش از SMPC ها در فضا ساخته

۴-۳ فرآیند ازهم‌گسیختن فعال

یکی دیگر از کاربردهای نانوکامپوزیت‌های حافظه‌شکلی، استفاده از آن‌ها در فرآیند ازهم‌گسیختگی فعال (Active Disassembly (AD)) است. این فرآیند که در سال‌های اخیر مطرح شده است، در مقایسه با ازهم‌گسیختگی معمولی مزیت‌های زیادی دارد. به عنوان مثال نیاز به ماشین‌آلات، هزینه و کارگر کمتری دارد. اما مشکلاتی هم دارد که می‌توان به ازهم‌گسیختگی تصادفی اشاره کرد. در فرآیند AD جدید از نانوکامپوزیت‌های SMP استفاده شده است. این فرآیند جدید نیاز به تحریک چفت و بست‌های نانوکامپوزیت SMP با چند میدان (میدان مغناطیسی و گرمایی) دارد. تحریک با چند میدان، احتمال ازهم‌گسیختگی تصادفی را محدود خواهد کرد و می‌تواند راهی برای اقتصادی‌تر کردن این فرآیند برای تولیدکنندگان باشد. ساخت ماده‌ی هوشمند با چند عامل تحریک، راهی جدید برای ایجاد و به کارگیری مواد هوشمند گشوده است. چفت و بست‌های قابل رها شدن جدید با چند عامل تحریک، شیوه‌ی رایج ازهم‌گسیختگی را تغییر خواهند داد و فرآیند ازهم‌گسیختگی کارآمدتری برای شماری از محصولات نظیر ابزار الکترونیکی کوچک که فروپاشی دشوار و گران قیمت دارند ایجاد می‌کنند. نانوکامپوزیت Diaplex SMP سازوکار

مراجع

1. Rezanezhad S., Smart Shape Memory Nanocomposites MSc Seminar, Tarbiat Modares University, February **2005**.
2. Golbang A., Smart Nanocomposite Systems, based on Shape Memory Polymers., MSc Seminar, Tarbiat Modares University, February **2009**.
3. Ebrahimi A., Shape Memory Polymers., MSc Seminar , Tarbiat Modares University, February **2003**.
4. Hu J., zhu Y., Huang H., Lu J., “Recent Advances in Shape Memory Polymers: Structure, Mechanism, Functionality, Modeling and Applications”, *Progress in Polymer Science*, 37, 1720– 1763, **2012**.
5. Meng Q., Hu J., “A Rreview of Shape Memory Polymer Composites and Blends”. *Applied Science and Manufacturing*, 40, 1661–1672, **2009**.
6. Koo J., Polymer Nanocomposites, The McGraw-Hill Companies, USA, **2005**.
7. Kalita H., Karak N., “Bio-based Hyperbranched Polyurethane/Fe₃O₄ Nanocomposites as Shape Memory Materials”, *Polymers Advanced Technologies*, 24, 819-823, **2013**.
8. Cai Y., Feng X., Jiang J., “Novel Kind of Functional Gradient Poly (ε-caprolactone) Polyurethane Nanocomposite: A Shape-Memory Effect Induced in Three Ways”, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 1-8, **2014**.
9. Du F., Ye E., Yang W., “Electroactive Shape Memory Polymer Based on Optimized Multi-Walled Carbon Nanotubes/Polyvinyl Alcohol Nanocomposites”, *Materials Letters*, 68, 170–175, **2015**.
10. Sonseca A. , Camarero S., Peponi L., “ Mechanical and Shape-Memory Properties of Poly(Mannitol Sebacate)/Cellulose Nanocrystal Nanocomposites”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 52, 3123-3133, **2014**.
11. Yanju L., Haibao L., Xin L., “Review of Electro-active Shape-memory Polymer Composite”,- *Composites Science and Technology*, 69, 2064-2068, **2009**.
12. Huang C., He M., Huo M., “A Facile Method to Produce Pbs-Peg/Cnts Nanocomposites with Controllable Electro-Induced Shape Memory Effect”, *Polymer Chemistry*, 4, 3987-3997, **2013**
- 13 . Luo H., Li Z., Yi G., “Multi-Stimuli Responsive Carbonnanotube Shape Memory Polymeric Composites”, *Materials Letters*, 137, 385-388, **2014**.
14. Liu Y., Du H., Liu L., Leng J., “Shape Memory Polymers and Their Composites in Aerospace Applications: a Review”, *Smart Materials and Structures*, 23, 023001, **2014**.
15. Carrell J., Zhang H., Wang Sh., “Shape Memory Polymer Nanocomposites for Application of Multiple-Field Active Disassembly: Experiment and Simulation”, *Environmental Science and Technology*, 47, 13053-13059, **2013**.

واژه‌های کلیدی:

سیکلودکستری
نانواسفنج
ساختار متخلخل
داروسانی
درون پوشانی

نانواسفنج‌های سیکلودکستری: حامل‌های مناسب دارو

سماحه السادات سجادی *

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده پتروشیمی، گروه تبدیل گاز

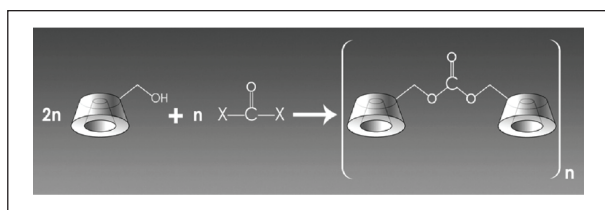
چکیده ...

نانواسفنج‌های سیکلودکستری ساختارهای سه بعدی و متخلخلی هستند که از پلیمره شدن تراکمی منومرهای سیکلودکستری با عامل اتصال عرضی مناسب به دست می‌آیند. در این ترکیبات دو دسته حفره وجود دارد: (الف) حفرات منومرهای سیکلودکستری و (ب) حفرات ناشی از تشکیل شبکه سه بعدی. نانواسفنج‌های سیکلودکستری با داشتن حفره‌های آب‌گریز و شاخه‌های عامل‌دار، قابلیت درون‌پوشانی مولکول‌های آب‌گریز و آب‌دوست را دارند. از این ویژگی می‌توان برای حذف مواد آلاینده در آب استفاده کرد. جذاب‌ترین کاربرد این دسته از نانواسفنج‌ها که نشأت گرفته از ماهیت زیست‌سازگار آنها است، کاربرد آنها به عنوان حامل‌های دارویی است. گزارش‌های متعددی در زمینه بارگذاری انواع داروها در این سامانه‌های حامل منتشر شده است. درون‌پوشانی در این حامل‌ها به عوامل متعددی از جمله ماهیت عامل اتصال عرضی بستگی دارد. همچنین درون‌پوشانی دارو در این سامانه باعث ایجاد خواصی مطلوب مانند افزایش پایداری، رهایش مستمر، بهبود حلالیت و ... می‌شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

samahesadjadi@yahoo.com

۱ مقدمه



شکل ۲ تصویر نمادین سنتز نانواسفنج‌های سیکلودکسترین [۸]

۲ روش‌های تهیه نانواسفنج‌های سیکلودکسترین

از واکنش منومرهای سیکلودکسترین با عامل اتصال عرضی، ساختارهای متخلخل سه بعدی با حفرات نانومقیاس تولید می‌شوند. بر اساس ماهیت عامل اتصال عرضی، ساختارهای اسفنجی قابل حل و غیرقابل حل تولید می‌شوند. با تنظیم عامل اتصال عرضی و اجزای آب‌دوست و آب‌گریز می‌توان نانواسفنج‌هایی را طراحی کرد که می‌توانند ترکیبات هدف (میهمان) را به تله اندازند. در ادامه به برخی از معمول‌ترین روش‌های تولید این ترکیبات اشاره می‌شود.

۲-۱ روش حلال

همان‌طور که از نام این روش مشخص است، برای سنتز نانواسفنج‌های سیکلودکسترین از حلالی مناسب مانند دی‌متیل‌فرم‌آمید یا دی‌متیل‌سولفید استفاده می‌شود. در این روش، عامل اتصال عرضی به مقدار اضافی (اغلب نسبت عامل اتصال عرضی به سیکلودکسترین ۴ الی ۱۶ است). به کار می‌رود و واکنش در نقطه جوش حلال و به مدت زمان ۱ الی ۴۸ ساعت انجام می‌شود. در این روش عوامل اتصال عرضی مناسب، ترکیبات کربونیلی مانند دی‌متیل‌کربنات و کربونیل‌ایمیدازول هستند [۱۰ و ۱۱].

۲-۲ سنتز با استفاده از امواج مافوق صوت

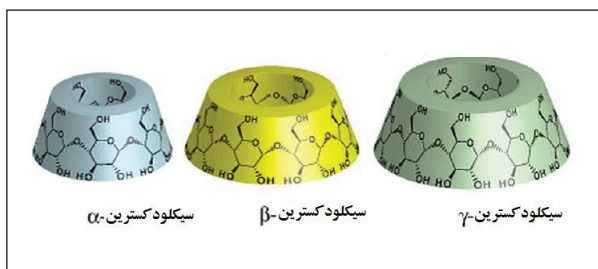
در این روش با استفاده از امواج مافوق صوت و بهره بردن از پدیده حفره‌زایی (Cavitation)، نانواسفنج‌های سیکلودکسترین در غیاب حلال از واکنش سیکلودکسترین با عامل اتصال عرضی به دست می‌آیند. نانواسفنج‌های به دست آمده از این روش توزیع اندازه یکنواخت‌تری نسبت به اسفنج‌های تولید شده به روش حلال دارند [۱۲].

۲-۳ استفاده از امواج مایکروویو

استفاده از امواج مایکروویو در سنتز پلیمرهای متخلخل نه تنها باعث کاهش زمان واکنش به طور چشمگیری شده بلکه امکان سنتز این ترکیبات را

نانواسفنج‌ها طبقه جدیدی از ساختارهای کلونیدی بر پایه پلیمرهای با اتصالات عرضی زیادند که دارای حفرات نانومقیاس بوده، قابلیت درون‌پوشانی مواد مختلف مانند داروها را دارند [۲ و ۱]. از آنجایی که این ترکیبات دارای حفرات آب‌گریز و شاخه‌های بیرونی آب‌دوست هستند، می‌توانند مولکول‌های آب‌دوست و آب‌گریز را در خود جای دهند [۳-۶].

سیکلودکسترین‌ها الیگوساکاریدهای حلقوی هستند که از پیوندهای α -(۱-۴) واحدهای گلوکوپیرانوز به دست می‌آیند. سه دسته مهم از این ترکیبات عبارتند از: α -سیکلودکسترین (که مولکول حلقوی قندی ۶ عضوی است) β -سیکلودکسترین (که مولکول حلقوی قندی ۷ عضوی است) و γ -سیکلودکسترین (که مولکول حلقوی قندی ۸ عضوی است) (شکل ۱) [۷ و ۸]. برهمکنش‌های میهمان-میزبان سیکلودکسترین، آن را به گزینه مناسبی برای ایجاد کمپلکس و درون‌پوشانی ترکیبات مختلف تبدیل کرده است.



شکل ۱ تصویر نمادین انواع سیکلودکسترین‌ها [۷]

نانواسفنج‌های سیکلودکسترین، نانوذرات زیست‌سازگار سه بعدی و کروی هستند که از واکنش پلیمره شدن تراکمی منومر سیکلودکسترین با عامل اتصال عرضی مناسب مانند عوامل کربناتی، استری، کرباماتی و ... به دست می‌آیند (شکل ۲). از میان انواع سیکلودکسترین‌ها، β -سیکلودکسترین به دلیل اندازه حفره مناسب و اقتصادی بودن، بیش از همه برای تولید نانواسفنج‌های سیکلودکسترین مورد توجه قرار گرفته است [۹]. در ساختار نانواسفنج‌های سیکلودکسترین دو دسته حفره وجود دارد: (الف) حفرات منومرهای سیکلودکسترین و (ب) حفرات ناشی از تشکیل شبکه سه بعدی که هر دو قابلیت جای دادن گونه‌های میهمان را در خود دارند. نانواسفنج‌های سیکلودکسترین کاربردهای متنوعی از جمله انتقال دارو دارند.

پیریدین واکنش می‌دهند. از آنجایی که این دسته از نانواسفنج‌ها دارای گروه اسیدی کربوکسیلیک اسید آزاد هستند، می‌توانند به طور همزمان مولکول‌های آلی و کاتیون‌ها را در خود جای دهند [۱۱].

۳-۳ نانواسفنج‌های سیکلودکسترین پلی آمید و آمین

سنتز این دسته از نانواسفنج‌ها با انجام واکنش در آب صورت می‌گیرد. سیکلودکسترین با ۲،۲-بیس (آکریل آمید) اسید استیک در مدت زمان طولانی (۹۴ ساعت) و در دمای اتاق پلیمره می‌شود. این نانواسفنج‌ها دارای پایه‌های اسیدی و بازی بوده، در آب متورم می‌شوند و رفتار آن‌ها به pH وابسته است و در تماس با آب به سرعت، ژل ماتی را تشکیل می‌دهند.

۳-۴ نانواسفنج‌های سیکلودکسترین کربامات

در این دسته از نانواسفنج‌ها، منومرهای سیکلودکسترین در محلول دی‌متیل‌فرم‌آمید در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد برای ۱۶ الی ۲۴ ساعت در جو نیتروژن در ایزوسیانات‌های مناسب مانند هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات و تولوئن-۲،۴-دی‌ایزوسیانات واکنش می‌دهند. دی‌متیل‌فرم‌آمید باقی‌مانده از طریق شستشو با استن حذف شده، پلیمر شبکه‌ای شده پودری به دست می‌آید. این نانواسفنج می‌تواند با مولکول‌های آلی اتصال برقرار کند و به این دلیل برای تصفیه آب مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۱].

۴ کاربردهای نانواسفنج‌های سیکلودکسترین

نانواسفنج‌های سیکلودکسترین دارای ساختار متخلخل و سطح تماس بالایی هستند و می‌توانند با قدرت با مولکول‌های آلی پیوند دهند. بنابراین می‌توان از این مواد برای حذف مواد آلی یا مواد ایجادکننده طعم و بو در آب استفاده کرد. قابلیت به تله انداختن مولکول‌های آلی به وجود حفرات ایجاد شده طی واکنش پلیمری شدن، حفرات سیکلودکسترین و ویژگی‌های متورم شدن در تماس با آب نسبت داده می‌شود. از جمله مهم‌ترین کاربردهای نانواسفنج‌های سیکلودکسترین استفاده از آن‌ها به عنوان سامانه‌های حامل است [۸، ۱۰-۱۵]. این سامانه‌ها برای تثبیت آنزیم، دارورسانی، انتقال

با توزیع اندازه یکنواخت فراهم می‌آورد. به علاوه گزارش‌هایی مبنی بر کارایی این روش برای سنتز نانواسفنج‌های سیکلودکسترین با درجه بلوری بالا در مقیاس زیاد وجود دارد [۱۳].

۲-۴ استفاده از روش ذوب

در این روش از حلال استفاده نمی‌شود بلکه عامل اتصال عرضی با حرارت‌دهی ذوب شده، سیکلودکسترین با نسبت مشخص به آن افزوده می‌شود. این روش در دمای ذوب عامل اتصال عرضی در مدت حدود ۹ ساعت انجام می‌گیرد. برای خلص‌سازی محصول نهایی می‌توان به ترتیب از شستشو با حلال‌های آلی و آبی برای جداسازی عامل اتصال عرضی واکنش نکرده و سیکلودکسترین باقی‌مانده استفاده کرد [۱۴].

۳ انواع نانواسفنج‌های سیکلودکسترین

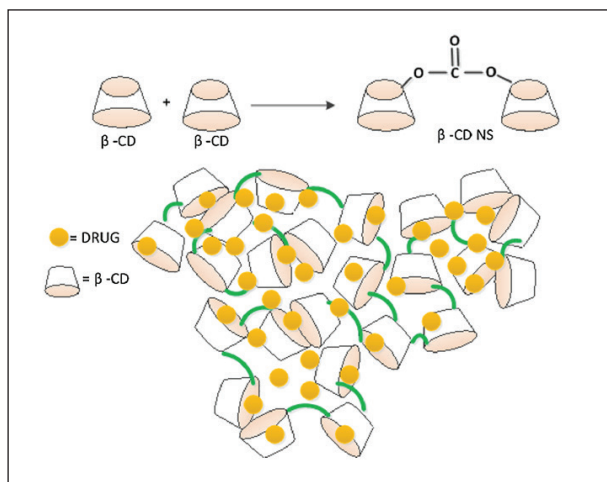
۳-۱ نانواسفنج‌های سیکلودکسترین کربناتی

اصلی‌ترین عامل اتصال عرضی دهنده برای تولید این نانواسفنج‌ها، ترکیبات کربونیلی مانند دی‌فنیل‌کربنات و تری‌فسژن است. نانواسفنج تولید شده دارای پیوندهای کربناتی بین دو منومر سیکلودکسترین است. تولید این دسته از نانواسفنج‌ها می‌تواند در دمای محیط یا دماهای بالاتر (۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) و در حضور یا غیاب حلال صورت گیرد. برخی از مهم‌ترین ویژگی‌های نانواسفنج‌های سیکلودکسترین کربناتی، قطبیت و ابعاد قابل تنظیم حفره است. این سامانه‌ها می‌توانند به شکل‌های مختلف مانند پلیمر شبکه‌ای آمورف (بی‌شکل) یا محصول بلوری باشند.

۳-۲ نانواسفنج‌های سیکلودکسترین استری

در این روش، دی‌انیدرید مناسبی مانند پیروملیتیک-انیدرید می‌تواند برای ایجاد اتصال عرضی و تولید نانو اسفنج‌های سیکلودکسترین به کار رود. واکنش گرمازای ایجاد اتصال عرضی بسیار سریع در مقیاس چند دقیقه بوده و در دمای اتاق پیش می‌رود. در این فرایند سیکلودکسترین و دی‌انیدرید در حلالی مناسب مانند دی‌متیل‌سولفید و در حضور بازی آلی مانند

در جدول ۱ برخی از داروهای بارگذاری شده در نانواسفنج‌ها خلاصه شده‌اند.



شکل ۳ تصویر نمادین برهمکنش نانواسفنج‌های سیکلودکسترین با دارو [۱۹]

پروتئین و ... مورد استفاده قرار گرفته‌اند (شکل ۳) [۱۶-۲۱]. از مزایای نانواسفنج‌ها به عنوان حامل‌های دارو می‌توان به موارد زیر اشاره نمود [۲۲ و ۲۳]:

- پایداری بهتر
- رهایش طولانی‌تر با عملکرد پیوسته تا ۱۲-۲۴ ساعت
- کاهش اثرات جانبی
- بهبود انعطاف‌پذیری فرمول‌بندی
- امکان جای دادن مایعات امتزاج ناپذیر
- بهبود فرایندسازی مواد زیرا مایعات ممکن است به پودر تبدیل شوند.
- عدم سمیت
- عدم حلالیت در حلال‌های آلی
- پایداری در دماهای بالا (۳۰۰ درجه سانتی‌گراد)
- پایداری در گستره pH ۱ الی ۱۱

جدول ۱ داروهای کمپلکس شده با استفاده از نانواسفنج‌ها [۱۲]

دارو	فعالیت درمانی	سامانه نانواسفنجی	خاصیت
ایتراکونازول	ضد قارچ	β -سیکلودکسترین-کوپلی ویدنوم	افزایش حلالیت دارو
دکسامتازون	ضد التهاب	β -سیکلودکسترین-دی فنیل کربنات	افزایش حلالیت دارو
فلوربپروفن	ضد التهاب	β -سیکلودکسترین-دی فنیل کربنات	رهایش داروی مستمر
دوکسوروبیسین	آنتی نئوپلاستیک	β -سیکلودکسترین-دی فنیل کربنات	رهایش داروی مستمر
نلفیناویر متاسیلات	ضد ویروس	β -سیکلودکسترین-دی فنیل کربنات	افزایش انحلال پذیری
گاما-اریزانول	آنتی اکسیدان	β -سیکلودکسترین-دی فنیل کربنات	افزایش پایداری و حلالیت دارو
۵-فلولواوراسیل	آنتی نئوپلاستیک	β -سیکلودکسترین	افزایش پایداری دارو
تاموکسیفن	آنتی استروژن	β -سیکلودکسترین-کربونیل دی ایمیدازول	افزایش حلالیت و فعالیت زیستی
رزوراترول	آنتی اکسیدان	β -سیکلودکسترین-کربونیل دی ایمیدازول	رهایش کنترل شده دارو
استیل سالیسیک اسید	ضد التهاب	β -سیکلودکسترین-پیروملیتیک‌دی انیدرید	رهایش داروی ممتد
کورکومین	آنتی-نئوپلاستیک	β -سیکلودکسترین-دی متیل کربنات	افزایش فعالیت

۵ بارگذاری دارو در نانواسفنج‌های سیکلودکسترین

میهمان می‌توانند با واحدهای بیشتر سیکلودکسترین برهمکنش داشته باشد. به علاوه، وجود شبکه اتصال عرضی شده، ممکن است به ایجاد نانوکناال‌هایی منجر

مولکول‌های دارو می‌توانند در نانوحفرات سیکلودکسترین بارگذاری شوند و به دلیل اتصالات عرضی، مولکول‌های

ریخت‌شناسی ذرات معلق در محلول به کار می‌رود.

۷-۳ تحلیل گرماوزن‌سنجی TGA

این تحلیل برای بررسی پایداری حرارتی انجام می‌شود. نشان داده شده است که در جو نیتروژن، β -سیکلودکسترین در یک مرحله تخریب می‌شود و باقی مانده‌ای کربنی را به جا می‌گذارد که از نظر حرارتی پایدار است و در دماهای بالاتر، با سرعت کمی تجزیه می‌شود. در حرارت دهی در هوا، در کمتر از ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، ذغال به محصولات فرار اکسید می‌شود و باقی مانده‌ای را که در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار است به جا می‌گذارد [۱۱].

به طور مشابهی، در هر دو جو، نانو اسفنج‌های سیکلودکسترین در یک مرحله با بیشینه نرخ اتلاف وزن در ۳۲۰ درجه سانتی‌گراد تخریب می‌شوند و ذغالی که در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار است ایجاد می‌کنند.

۷-۴ طیف‌سنجی رامان

از آنجایی که در طیف‌سنجی رامان پهنای شدت و طول موج به تغییرات صورت‌بندی و محیطی و برهمکنش‌های بین مولکولی حساس است، این روش طیف‌سنجی روشی مفید برای مطالعه ساختارهای مولکولی است. این امر امکان تفسیر رفتار نانو اسفنج سیکلودکسترین را در گذر از حالت خشک به متورم فراهم می‌کند.

۷-۵ تحلیل تفرق اشعه ایکس پودری

پیک‌های تفرق اشعه ایکس برای مخلوط ترکیبات برای تعیین تشکیل کمپلکس و تجزیه شیمیایی مفید است. تشکیل کمپلکس دارو با نانو اسفنج باعث تغییر الگوهای پراش شده، ماهیت بلوری دارو را تغییر می‌دهد. الگوی XRD نمونه به عنوان تابع زاویه پراش تعیین می‌شود. تشکیل کمپلکس به تیز شدن پیک‌های موجود، ظهور/حذف پیک‌های جدید و جابه‌جایی برخی از پیک‌ها منجر می‌شود. این روش برای آشکارسازی کمپلکس شدن در حالت جامد به کار می‌رود. وقتی دارو مایع باشد، (یعنی دارو به خودی خود الگوی پراشی نداشته باشد) الگوی پراش ترکیب ایجاد شده به وضوح از نانو اسفنج کمپلکس نشده متمایز است. وقتی دارو جامد باشد، مقایسه بین الگوهای پراش صورت می‌گیرد [۱۲].

شود. این نظم ساختاری خاص می‌تواند مسئول ظرفیت حفاظتی بیشتر نانو اسفنج در مقایسه با سیکلودکسترین تنها باشد. نانو اسفنج‌ها در (محلول) دارو تعلیق یافته یا به همراه داروی مدنظر به روش انجمادی، خشک (Freeze Drying) می‌شوند. بارگذاری دارو همچنین می‌تواند به روش تبخیر حلال نیز صورت گیرد. در این روش، دارو در حلال مناسب آلی حل می‌شود. سپس، نانو اسفنج‌ها به دارو افزوده و ساییده می‌شوند تا زمانی که حلال تبخیر شود. در آخر، جامد به دست آمده در آن خشک می‌شود [۱۱].

تاکنون گونه‌های دارویی مختلف با خواص ضد اکسنده، ضد استروژن، ضد نوپلاستیک، ضد التهاب، ضد ویروس و ضد قارچ (جدول ۱) در نانو اسفنج‌های سیکلودکسترین درون‌پوشانی شده‌اند.

۶ بازده بارگذاری

بازده بارگذاری نانو اسفنج‌ها می‌تواند با تخمین کمی داروی بارگذاری شده در نانو اسفنج تعیین شود. این امر با طیف‌سنجی UV و کرماتوگرافی HPLC صورت می‌گیرد. بازده بارگذاری (%) نانو اسفنج را می‌توان با معادله زیر محاسبه نمود:

بازده بارگذاری = محتوای واقعی دارو در نانو اسفنج / محتوای نظری دارو $\times 100$

۷ روش‌های شناسایی برهمکنش نانو اسفنج‌های سیکلودکسترین و داروی بارگذاری شده

۷-۱ مطالعات حلالیت

روشی که به طور گسترده برای مطالعه کمپلکس شدن به کار می‌رود، روش حلالیت فازی است که در آن اثر نانو اسفنج بر روی حلالیت ماده درون‌پوشانی شده (دارو) بررسی می‌شود. نمودارهای حلالیت فاز، درجه کمپلکس شدن را نشان می‌دهند.

۷-۲ مطالعات میکروسکوپی

روش‌هایی مانند SEM و TEM برای ارزیابی اندازه و شکل ذرات و همچنین به دست آوردن اطلاعات ریخت‌شناسی (Morphology) مربوط به سامانه دارورسانی به کار می‌رود. وقتی نمونه‌های مرطوب مدنظر باشند می‌توان از FESEM بهره برد. TEM برای بررسی

۷-۶ طیف‌سنجی مادون قرمز

پهن‌شدگی، جابه‌جایی و ظهور پیک‌های جدید یا از بین رفتن برخی پیک‌ها مشاهده شود [۱۱].

تحلیل حرارتی که با DSC انجام می‌شود برای بررسی الگوی برهمکنش، بلوریت و ماهیت نانواسفنج به کار می‌رود.

۷-۹ کرماتوگرافی لایه نازک

در کرماتوگرافی لایه نازک، مقادیر Rf مولکول درون-پوشانی شده (دارو) تا حد قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. این امر به تشخیص تشکیل کمپلکس بین دارو و نانواسفنج کمک می‌کند.

۸ نتیجه گیری

نانواسفنج‌های سیکلودکستین، طبقه‌ای از شبکه‌های پلیمری متخلخل زیست‌سازگار با اتصالات عرضی زیاد هستند که از طریق پلیمری شدن تراکمی منومرهای سیکلودکستین تهیه می‌شوند و قابلیت درون‌پوشانی ترکیبات مختلف مانند مولکول‌های آلی و داروها را دارند. از این سامانه‌ها به طور گسترده‌ای برای دارورسانی استفاده شده است. تشکیل کمپلکس دارو-نانواسفنج سیکلودکستین را می‌توان با روش‌های تحلیلی مختلف مانند طیف‌سنجی مادون قرمز، رامان، TEM، SEM و ... شناسایی کرد. درون‌پوشانی دارو تحت تأثیر عوامل مختلف از جمله نوع اتصال‌دهنده عرضی مورد استفاده است. همچنین این امر به ایجاد خواص جدید مانند رهایش مستمر، بهبود پایداری و حلالیت، منتهی می‌شود.

طیف‌سنجی مادون قرمز روشی برای تعیین گروه‌های عاملی است. پس از سنتز پلیمر، ظهور پیک‌های گروه‌های عاملی در طیف مادون قرمز، نشان دهنده تشکیل پیوند بین دو واحد منومری پلیمر است. در طیف مادون قرمز برای ساختاری بلوری، طیفی ارتعاشی به دست می‌آید. طیف مادون قرمز نانواسفنج‌های خشک شده، داروی خالص و نانواسفنج بارگذاری شده با دارو برای درک برهمکنش‌ها لازم است. این طیف‌ها در گستره $4000-650\text{ cm}^{-1}$ ثبت می‌شوند. این روش همچنین به تعیین قسمت‌های آب‌دوست و آب‌گریز سامانه کمک می‌کند [۱۲].

۷-۷ پتانسیل زتا

پتانسیل زتا مقیاسی از بار سطحی است که می‌تواند با استفاده از الکتروود اضافی در تعیین اندازه ذرات به کار رود. برای تعیین پتانسیل زتا؛ نمونه نانواسفنج با 0.1 mol/L KCl رقیق شده، در سل الکتروفورتیک قرار می‌گیرد که در آن میدان الکتریکی 15 V/cm به کار می‌رود.

۷-۸ DSC

روش‌های تحلیل گرمایی مشخص‌کننده تغییرات متحمل شده توسط دارو قبل از تجزیه حرارتی سامانه حامل است. تغییر در دارو ممکن است به شکل ذوب شدن، تبخیر، تجزیه، اکسیدشدن و یا گذار چندشکل باشد. نمودار حرارتی به دست آمده با DTA و DSC می‌تواند به صورت

مراجع

1. Castiglione F., Crupi V., Majolino D., Mele A., Melone L., Panzeri W., Punta C., Rossi B., Trotta F., and Venuti V., Gel-sol Evolution of Cyclodextrin-Based Nanosponges: Role of the Macrocyclic Size. *J. Incl. Phenom. Macrocy. Chem.* 80, 77-83, **2014**.
2. Swaminathan S., Vavia P. R., Trotta F., and Torne S., Formulation of Betacyclodextrin Based Nanosponges of Itraconazole. *J. Incl. Phenom. Macrocy. Chem.* 57, 89-94, **2007**.
3. Boscolo B., Trotta F., and Ghibaudi E., High Catalytic Performances of Pseudomonas Fluorescens Iipase Adsorbed on a New Type of Cyclodextrin-Based Nanosponges. *J. Mol. Cat. B* 62, 155-161, **2010**.
4. Deshpande A., Patel P., Preparation and Evaluation of Cyclodextrin Based Atorvastatin Nanosponges. *Am. J. PharmTech Res.* 4, 2249-3387, **2014**.
5. Swaminathan S., Paſtero L., Serpe L., Trotta F., Vavia P., Aquilano D., Trotta M., Zara G. P., and Cavalli R., Cyclodextrin-Based Nanosponges Encapsulating Camptothecin: Physicochemical Characterization, Stability and Cytotoxicity. *Erup. J. Pharm. Biopharm.* 74, 193-201, **2010**.
6. Shende P. K., Gaud R. S., Bakal R., and Patil D., Effect of Inclusion Complexation of Meloxicam with β -cyclodextrin- and β -cyclodextrin-Based Nanosponges on Solubility, in Vitro Release and Stability Studies. *Colloid Surf. Biointerfaces.* 136, 105-110, **2015**.
7. Gunay M., Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing, InTech, *European Union*, **2013**.
8. Olteanu A. A., Arama C. C., Radu C., Mihaescu C., and Monciu C. M., Effect of β -Cyclodextrins Based Nanosponges on the Solubility of Lipophilic Pharmacological Active Substances (Repaglinide). *J. Incl. Phenom. Macrocy. Chem.* 80, 17-24, **2014**.
9. Swaminathan S., Vavia P. R., Trotta F., Cavalli R., Tumbiolo S., Bertinetti L., and Coluccia S., Structural Evidence of Differential Forms of Nanosponges of Beta-cyclodextrin and Its Effect on Solubilization of a Model Drug. *J. Incl. Phenom. Macrocy. Chem.* 76, 201-211, **2013**.
10. Cavalli R., Akhter A. K., Bisazza A., Giustetto P., Trotta F., and Vavia P., Nanosponge Formulations as Oxygen Delivery Systems. *Int. J. Pharm.* 402, 254-257, **2010**.
11. Shende P., Deshmukh K., Trotta F., and Caldera F., Novel Cyclodextrin Nanosponges for Delivery of Calcium in Hyperphosphatemia. *Int. J. Pharm.* 456, 95-100, **2013**.
12. Tejashril G., Amrita B., and Darshana J., Cyclodextrin Based Nanosponges for Pharmaceutical Use: A Review *Acta Pharm.* 63, 335-358, **2013**.
13. Shringirishi M., Prajapati S. K., Mahor A., Alok S., Yadav P., and Verma A., Nanosponges: A Potential Nanocarrier for Novel Drug Delivery-a Review. *Asian. Pac. J. Trop. Dis.* 4, S519-S526, **2014**.
14. Anandam S., and Selvamuthukumar S., Optimization of Microwave-Assisted Synthesis of Cyclodextrin Nanosponges Using Response Surface Methodology. *J. Porous Mater.* 21, 1015-1023, **2014**.
15. Rao M., Bajaj A., Khole I., Munjapara G., and Trotta F., In Vitro and in Vivo Evaluation of β -cyclodextrin-based Nanosponges of Telmisartan *J. Incl. Phenom. Macrocy. Chem.* 77, 135-145, **2013**.
16. Ansari K. A., Vavia P. R., Trotta F., and Cavalli R., Cyclodextrin-Based Nanosponges for Delivery of Resveratrol: In Vitro Characterisation, Stability, Cytotoxicity and Permeation Study. *AAPS Pharm. Sci. Tech.* 12, 279-286, **2011**.
17. Cavalli R., Trotta F., and Tumiatti W., Cyclodextrin-Based Nanosponges for Drug Delivery. *J. Incl. Phenom. Macrocy. Chem.* 56, 209-213, **2006**.
18. Darandale S. S., and Vavia P. R., Cyclodextrin-Based Nanosponges of Curcumin: Formulation and Physicochemical Characterization. *J. Incl. Phenom. Macrocy. Chem.* 75, 315-322, **2013**.

19. Anandam S., and Selvamuthukumar S., Fabrication of Cyclodextrin Nanosponges for Quercetin Delivery: Physicochemical Characterization, Photostability, and Antioxidant Effects. *J. Mater. Sci.* 49, 8140-8153, **2014**.
20. Seglie L., Martina K., Devecchi M., Roggero C., Trotta F., and Scariot V., β -Cyclodextrin-Based Nanosponges as Carriers for 1-MCP in Extending the Postharvest Longevity of Carnation Cut Flowers: an Evaluation of Different Degrees of Cross-Linking. *Plant Growth Regul.* 65, 505-511, **2011**.
21. Seglie L., Devecchi M., Trotta F., and Scariot V., β -Cyclodextrin-Based Nanosponges Improve 1-MCP Efficacy in Extending the Postharvest Quality of Cut Flowers. *Sci. Horticulturae*, 159, 162-165, **2013**.
22. Torne S., Darandale S., Vavia P., Trotta F., and Cavalli R., Cyclodextrin-Based Nanosponges: Effective Nanocarrier, for Tamoxifen Delivery, *Pharm. Dev. Technol.* 18, 619-625, **2013**.
23. Mognetti B., Barberis A., Marino S., Berta G., De Francia S., Trotta F., and Cavalli R., In Vitro Enhancement of Anticancer Activity of Paclitaxel by a Cremophor Free Cyclodextrin-Based Nanosponge Formulation, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 74, 201-210, **2012**.

واژه‌های کلیدی:

الکترولیت
پیل سوختی
غشای پلیمری
Nafion
کامپوزیت

غشاهای پلیمری پیل‌های سوختی

پدرام ملائکه *

مشهد، شرکت صنایع پلاستیک جهاد زمزم مشهد، واحد آزمایشگاه

چکیده ...

الکترولیت موجود در پیل‌های سوختی الکترولیت پلیمری یا غشاهای تبادل کننده پروتون (PEMFC) در پیل‌های سوختی، رسانای بسیار خوب پروتون است. الکترولیتی که بیشتر در این نوع پیل سوختی به کار می‌رود Nafion است. در حال حاضر، تحقیقات برای جایگزینی آن با سه روش مختلف دنبال شده است. این روش‌ها شامل اصلاح غشاهای یونومر پیش فلئورزنی شده؛ قابل استفاده نمودن غشاها/پلیمرهای هیدروکربنی آروماتیک و غشاهای کامپوزیتی بر پایه مواد معدنی جامد رسانای پروتون و زمینه پلیمر آلی است. گرایش فعلی غالب به غشاهای کامپوزیتی و هیبریدی معطوف است. پلیمری که به طور گسترده پس از Nafion مورد مطالعه قرار گرفته پلی اتر- اتر کتون سولفوناته (SPEEK) است. در این مقاله کارایی غشاهای پلیمری مذکور از نقطه نظر طول عمر، پایداری و دمای عملکرد بررسی می‌شود. همچنین در مورد پیشرفت‌های حاصل در مواد پیشرفته بالارد (Ballard) (BAM) و تعدادی از پروژه‌های تحقیقاتی با پلیمر SPEEK که در حال حاضر در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی در حال انجام است، بحث می‌شود.

* پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

pedrammalaekch@yahoo.com

۱ مقدمه

است. از لحاظ تاریخی، پیشرفت در عملکرد PEMFC از نظر بهره‌وری و طول عمر مربوط به توسعه غشاهای رسانای پروتون است. در حال حاضر، تلاش‌ها بر توسعه غشاهای جدید پلیمری رسانای پروتون متمرکز شده است. اگر چه تعداد زیادی از همکاری‌های علمی هنوز هم با غشاهای Nafion سروکار دارند.

۲ سیر تحولات غشاهای پلیمری

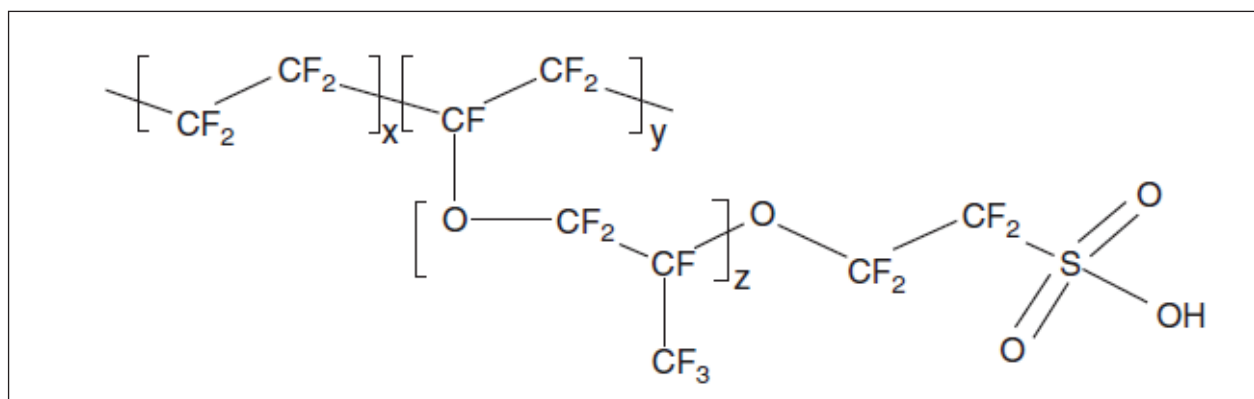
غشاهای پلیمری GE که در اواسط دهه ۱۹۶۰ به عنوان الکترولیت استفاده می‌شدند بر پایه پلی(استایرن-سولفونیک اسید) بودند. این غشاها در حالت خشک، شکننده بودند و بعدها با غشاهای پلی استایرن-دی‌وینیل-بنزن اسیدسولفونیک شبکه‌ای شده جایگزین شدند. این ماده نیز فاقد ثبات بوده، دچار تخریب می‌شد. مشکل اصلی این غشاها آن بود که هدایت پروتونی به اندازه کافی برای رسیدن به چگالی نیروی کمینه (100 mW/cm^2) نیز نبود. بنابراین، در سال ۱۹۶۶ توسط غشای PFI Nafion جایگزین شدند که پیشرفت غیرمنتظره واقعی در تحولات غشاهای پیل‌های سوختی PEM بود [۶ و ۵]. Nafion متشکل از ساختار فلئوئوروپلیمری و شبیه تفلون است که بر روی آن گروه‌های اسیدسولفونیک به صورت شیمیایی پیوند خورده‌اند (شکل ۱). غشاهای Nafion عمر طولانی را در کاربردهای انتخابی، شرایط کاری و کاربردهای الکتروشیمیایی به نمایش گذاشته‌اند. در مرحله اولیه توسعه، غشاهای بهبود یافته طول عمرهایی تا ۳۰۰۰ ساعت در چگالی جریان‌های پایین و دمای 50°C را نشان داده‌اند. درآزمون‌های انتخابی پیل سوختی و سامانه‌های برق‌کافت آب، طول عمرهای بیش از ۵۰۰۰۰ ساعت مشاهده شده است [۸ و ۷].

در شکل ۲ عمر پیل به عنوان تابعی از درجه حرارت غشاهای مختلف نشان داده شده است.

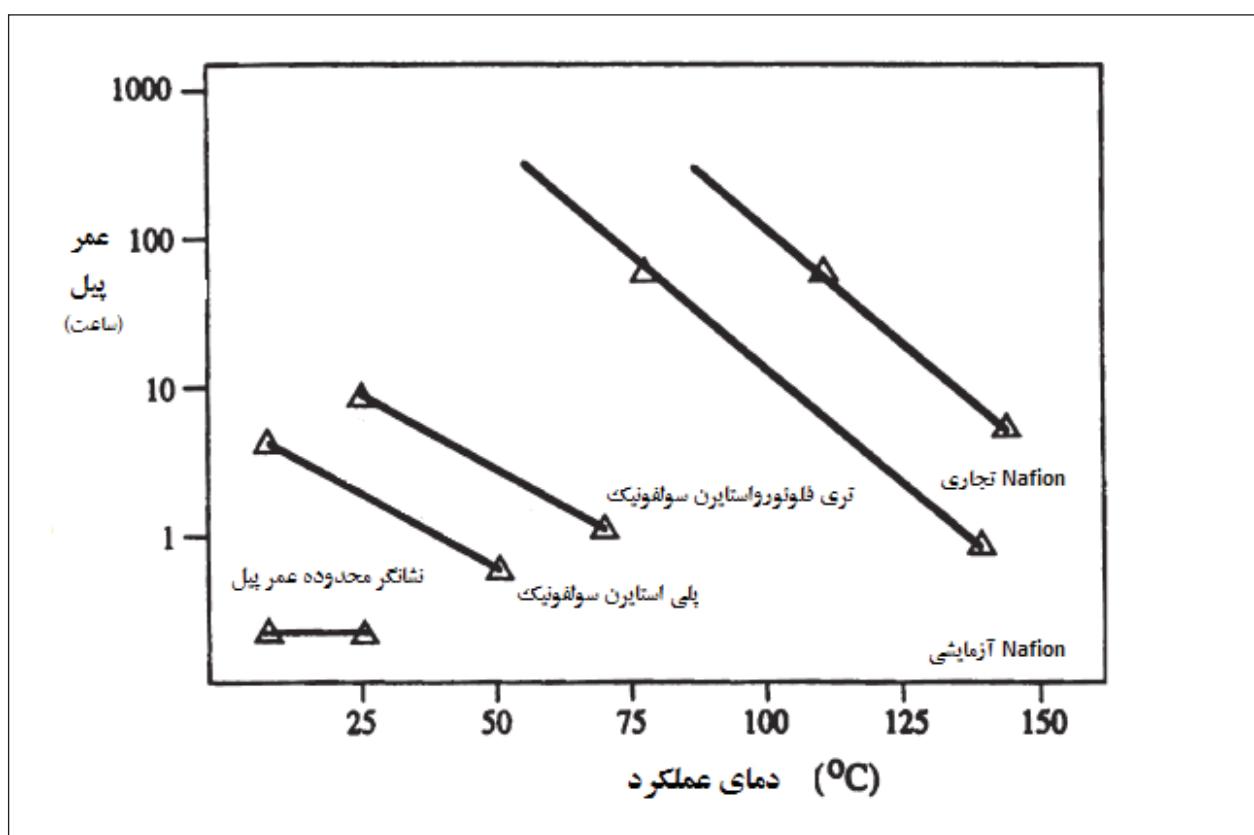
مرکز پیل سوختی، غشای الکترولیت پلیمری است. غشای الکترولیت پلیمری خواص مورد نیاز برای دیگر اجزای پیل سوختی را تعیین می‌کند. بازده و چگالی نیروی پیل‌های سوختی به شدت به رسانش غشای الکترولیت بستگی دارد. وظیفه غشا، فراهم کردن مسیر رسانا و به طور همزمان جداسازی گازهای واکنش‌دهنده است. با توجه به عایق بودن پلیمر، هدایت یونی در غشای پلیمری از طریق گروه‌های یونی موجود در ساختار پلیمر اتفاق می‌افتد. نقل و انتقال یون در چنین مکان‌هایی به شدت به حدود و آب آزاد همراه با آن وابسته است [۱].

استفاده از غشاهای تبادل یونی به عنوان الکترولیت‌ها برای اولین بار توسط شرکت جنرال الکتریک (GE) در سال ۱۹۵۵ انجام شد. William T. Grubb برای اولین بار در سال ۱۹۵۹، غشاهای تبادل کاتیونی با پایه آلی در پیل‌های سوختی را مورد بررسی قرار داد و ایده استفاده از غشاهای تبادل کاتیون آلی به عنوان الکترولیت‌های جامد، توسط او و Lee Niedrach در همان سال بیان شد. تلاش‌های اولیه در نهایت منجر به توسعه پلیمر پرفلوئوروسولفونیک اسید شد که در سامانه‌های امروزی استفاده می‌شود. علاقه ناسا به پیل‌های سوختی به عنوان منابع قدرت در کاربردهای فضایی، انگیزه زیادی برای توسعه پیل سوختی پلیمری با آزمون غشاهای فنولی ایجاد کرد [۳ و ۲]. پس از آن، GE چگالی نیروی پیل را با استفاده از غشاهای پلی استایرن سولفونیک اسید به طور جزئی سولفونات شده بهبود داد. مقدار چگالی نیروی بهبود یافته در بازه $0.4-0.6 \text{ kW/m}^2$ بود. اولین PEMFC مورد استفاده در سامانه عملیاتی توسط GE به عنوان قدرت اولیه برای فضاپیماهای سری GEMINI در اواسط دهه ۱۹۶۰ ساخته شد [۴].

کارایی پیل‌های سوختی الکترولیت پلیمری به شدت به کارایی مجموعه غشای الکتروود وابسته



شکل ۱ ساختار شیمیایی غشا Nafion [۵].



شکل ۲ ظرفیت عمر پیل سوختی PEM [۵].

پلیمر غیر یونی به فاز یونی قابل استفاده در پیل سوختی، قبل از مرحله حلالیت انجام می‌شود.

۳ بهبود و اصلاح غشاهای ابتدایی

تلاش‌های اولیه به منظور اصلاح در ریخت‌شناسی غشاهای Nafion با استفاده از فرآیندهای مختلف مانند حکاکی توسط پلاسما و بیرون‌اندازی پالادیومی برای ایجاد تغییر در غشاهای Nafion انجام شده است. حکاکی پلاسما غشاهای

با توجه به هزینه Nafion و دیگر مسائل مهندسی، غشاهای جایگزین جدید توسعه یافته است و در روش‌های ساخت پیشرفت‌هایی صورت گرفته است. اگر چه فیلم‌های مذاب اکستروژن شده، عادی و مناسب بودند؛ اما پیشرفت صنعتی در حال حرکت به سمت فرآیند تولید مقرون به صرفه با بازدهی و بهره‌وری بالا است. در این فرآیند، پلیمر به صورت یونی در محلول الکلی مانند پروپانول حل می‌شود و سپس به فیلمی با ضخامت دلخواه تبدیل می‌شود. تبدیل

اشکال متفاوت پیل سوختی آزمایش شده است. مرکز مواد پیشرفته بالارد (BAM) غشاهایی را توسعه داده و آنها را با عناوین BAM1G، BAM2G و BAM3G نام‌گذاری کرده است که به ترتیب نخستین، دومین و سومین نسل غشاهای BAM هستند. غشاهای BAM1G بر پایه پلیمرهای پلی (فنیل کوینوکزالن) (PPQ) بودند [۶ و ۵].

در ارزیابی طول عمر BAM1G، متوسط زمان منجر به شکست ۳۵۰ ساعت بود. این در مقایسه با غشاهای Nafion که طول عمری بیش از ۱۰۰۰۰ ساعت را نشان می‌دهند، بسیار کم بود [۱۹].

برای غلبه بر این مشکل، نسل دوم غشای پلیمری با عنوان BAM2G، توسعه یافت که بر پایه پلی (۲ و ۶ دی فنیل - ۴ - فنیل اکسید) بود. آن‌ها خواص مکانیکی خوبی در حالت بی‌آب نشان می‌دادند، اما برای غشاهای کمتر از EW ۴۵۰ غشا آب‌دار مقاومت کمتر از مقدار بهینه نسبت به پاره شدن و خواص استحکام کششی نشان داد. اگر چه طول عمر عملیاتی این غشاها به ۵۰۰ تا ۶۰۰ ساعت محدود شده بود اما علت اصلی شکست آن‌ها مربوط به انتقال داخلی گازهای واکنش‌دهنده در سراسر مجموعه غشای الکتروود بود. با استفاده از آلفا، بتا و بتا-تری فلئورواستایرن (TFS)، خانواده جدیدی از کوپلیمرهای سولفوناته با ترکیب TFS و کومونومرهای جایگزین TFS گروهی از مواد را فراهم آوردند که از آن‌ها با عنوان BAM3G یاد می‌شود. این غشاها بازدهی بالاتر و طول عمری افزایش‌یافته‌تر نسبت به BAM2G داشتند. طول عمر غشاهای جدید بیش از ۱۵۰۰۰ ساعت است. غشاهای BAM3G هنوز در مرحله آزمون قرار دارند و به عنوان غشاهای کم‌هزینه تجاری نشده‌اند. بنابراین اطلاعاتی درمورد هزینه تولید آن‌ها در دسترس نیست و تنها برخی پیش‌بینی‌ها وجود دارد.

۵ غشاهای هیبرید و کامپوزیت

ساخت غشاهای هیبریدی تهیه شده از اصلاح زمینه پلیمری با مواد معدنی با توجه به موفق بودن آزمایش‌های مربوط به نمونه این غشاها، به تازگی شتاب یافته است. به دلیل این که مشخصات دلخواه از دو جزء می‌توانند در محصول کامپوزیتی ترکیب شوند، روش غشای کامپوزیتی به یکی از روش‌های بهبود خواص غشاهای الکتروولت پلیمری تبدیل شده است. پلیمرهای گوناگونی در این روش با مواد مختلف معدنی ترکیب شده است. یکی از پلیمرهای مهم که توجه زیادی را به خود جلب کرده است پلیمر پلی اتر-اترکتون

Nafion، زبری سطح غشا را افزایش و نفوذ متانول را کاهش می‌دهد. ترکیب پلیمر Nafion با مواد مختلف معدنی مانند فسفات زیرکونیوم، فسفات بور و پلی اسیدهای نامشابه در دماهای بالا، آزموده و گزارش شده است. در نتیجه غشاهای کامپوزیتی در دماهای عملکردی تا حدود 150°C با اکسیدان خشک، تحت شرایط پیش گرمایش خفیف (85°C) عملکرد بهتری نشان داده‌اند [۹-۱۱].

غشاهای کامپوزیتی Nafion با اکسید سیلیکون برای استفاده در پیل سوختی با دمای عملکرد 140°C - 80°C نیز گزارش شده است. این غشاها نگهداری آب بهتر و هدایت پروتونی در دماهای بالاتر را نشان دادند و ثبات حرارتی و مکانیکی آن‌ها نیز در مقایسه با غشاهای Nafion اصلاح نشده بهبود یافته بود [۱۲-۱۴].

علاوه بر این، غشاهای هیبریدی سیلیکا-Nafion تخدیر شده با پلی اسیدهای نامشابه برای استفاده در پیل‌های سوختی متانول مستقیم نیز گزارش شده است. غشاهای هیبریدی سیلیکا-Nafion تدخیر شده با اسیدهای فسفوتنگستیک و سیلیکوتنگستیک عملکرد بهتری در دماهای بالاتر (145°C) نشان دادند. این غشاها افزایش قابل توجهی در محدوده عملکردی پیل سوختی متانول مستقیم نشان دادند. همچنین، سینتیک اکسایش متانول به دلیل درجه حرارت عملیاتی بالا بهبود یافته بود [۱۵].

ترکیب پلیمر Nafion با دیگر مواد پلیمری نیز توسط برخی از محققان آزمایش شده است. در یکی از این مطالعات، پلی (۱ متیل پیرول) با غشای Nafion تجاری در پلیمر شدن درجا آغشته شد. کاهش بیش از ۹۰ درصدی نفوذپذیری غشا نسبت به متانول گزارش شد. اگر چه مقاومت یونی چنین غشاهای به شدت اشیاع شده برای پیل‌های سوختی با توان بالا بسیار زیاد بود [۱۶].

در تحقیق دیگری غشای Nafion/پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE) با استفاده از غشای متخلخل PTFE آغشته شده با محلول‌های Nafion به عنوان ماده پشتیبان ساخته شده است. غشاهای حاصل از لحاظ مکانیکی و حرارتی پایدار شده بودند. غشاهای کامپوزیتی تهیه شده از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه بودند [۱۷ و ۱۸].

۴ غشاهای بالارد (Ballard)

تلاش‌های پژوهشی در سامانه‌های توان بالارد برای توسعه غشاهای PEM کم‌هزینه برای پیل سوختی دلگرم‌کننده بوده است. این غشاها تنها مورد تحقیقات توسعه‌ای است که در

تراوایی متانول و آب و در نهایت، رسانایی پروتونی را تحت تأثیر قرار داد. بسته به میزان مولفه معدنی در غشا، تعادل خوب بین رسانایی پروتون بالا، پایداری شیمیایی خوب و تراوایی متانول کم می‌تواند حاصل شود [۲۴].

غشاهای کامپوزیتی آلی و معدنی بر پایه پلی‌اترکتون سولفوناته (SPEK) و SPEEK با TiO_2 ، SiO_2 و ZrO_2 سنتز شدند. علاوه بر تراوایی آب و متانول و آزمون‌های رسانایی پروتون، تراوش پلی‌اسیدهای نامشابه از غشاها نیز اندازه‌گیری شد. حضور ZrO_2 تراوایی آب و متانول و تراوش پلی‌اسیدهای نامشابه را کاهش داد [۲۵].

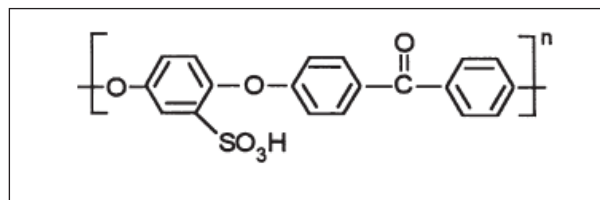
۶ مطالعات اخیر

مطالعات متعددی برای تهیه غشا برای پیل‌های سوختی PEM با روش پیوند از طریق تابش صورت پذیرفته است. بسیاری از این مطالعات شامل پیوند استایرن یا آلفا، بتا و بتاتری فلئورواستایرن بر پلیمر حاوی فلئور، پس از سولفون کردن فیلم پیوند زده شده است. با این وجود غشاها تا حدی فلئوردار هستند و با محیط زیست سازگار نیستند، به هر حال نتایج به دست آمده رضایت‌بخش بوده است. این غشاها عملکرد خوبی در پیل‌های سوختی هیدروژنی نشان داده‌اند. اما هیچ اطلاعاتی پیرامون پیل سوختی متانول در دسترس نیست. داده‌های مربوط به پایداری این غشاها در دسترس نیست و در پیل‌های سوختی واقعی مورد آزمایش قرار نگرفته‌اند. بنابراین نمی‌توان در مورد استحکام دراز مدت و تراوایی متانول در آن‌ها نتیجه‌گیری کرد [۲۶].

غشاهای دارای پلی‌استایرن سولفونیک‌اسید (پیوندخورده با سه ساختار مختلف پلیمری و پلی‌استایرن با چگالی کم، پلی‌تترافلئورواتیلن)، و کوپلیمری از تترافلئورواتیلن و هگزافلئورواتیلن رسانایی مشابه غشاهای Nafion و Dow از خود نشان داده‌اند [۲۷].

پایداری اکسایش این غشاها ضعیف است و فقط پلی‌تترافلئورواتیلن) برخی از انتظارات غشای جایگزین را برآورده کرده است. ثبات این غشاها در سامانه‌های پیل سوختی برای دماهای بالای 70°C – 60°C مورد بررسی قرار نگرفته است. چندین نوع ماده دیگر نیز از جمله غشاهای بر پایه PBI، غشاهای پلی‌استایرن، پلی‌امید سولفوناته، پلی‌(وینیل‌الکل) شبکه‌ای شده و فسفات‌بزن، پلی‌(آریل‌اترکتون) سولفوناته با هدف تولید مقرون به صرفه مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۲۸ و ۲۹].

سولفوناته (SPEEK) است که ساختار آن در شکل ۳ نشان داده شده است. SPEEK به گروه پلیمرهای آروماتیک اسید سولفونیک تعلق دارد.



شکل ۳ ساختار شیمیایی SPEEK [۲۰].

مزایای آن شامل نفوذ کم متانول، رسانایی بالا و خواص مکانیکی بسیار خوب است. پایداری مکانیکی خوب، انعطاف‌پذیری مناسب غشا را فراهم می‌کند و در نتیجه غشا را به اندازه کافی نازک می‌سازد تا از مقاومت‌های ایجاد شده به دلیل ضخامت غشا کاسته شود [۲۰].

پلیمر SPEEK همان‌طور که کاربرد آن در DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) نیز ملاک است، پس از اصلاح خواص معینی قابلیت جایگزینی با غشاهای Nafion را دارد. این خواص شامل رسانایی پروتونی غشاهای SPEEK در مقایسه با غشاهای Nafion است و از طرف دیگر SPEEK نفوذپذیری قابل مقایسه متانول، پایداری در درجه حرارت بالا و هزینه کم در مقایسه با غشاهای Nafion تجاری را دارد. خواص الکتروشیمیایی غشاهای کامپوزیتی تهیه شده از پرکننده فسفات بور در زمینه پلیمری SPEEK مورد مطالعه قرار گرفته است. رسانایی پروتون کامپوزیت‌ها از SPEEK خالص بالاتر است. پایداری مکانیکی نیز برای استفاده در DMFC در درجه حرارت‌های تقریباً بالا رضایت‌بخش است [۲۰ و ۲۱].

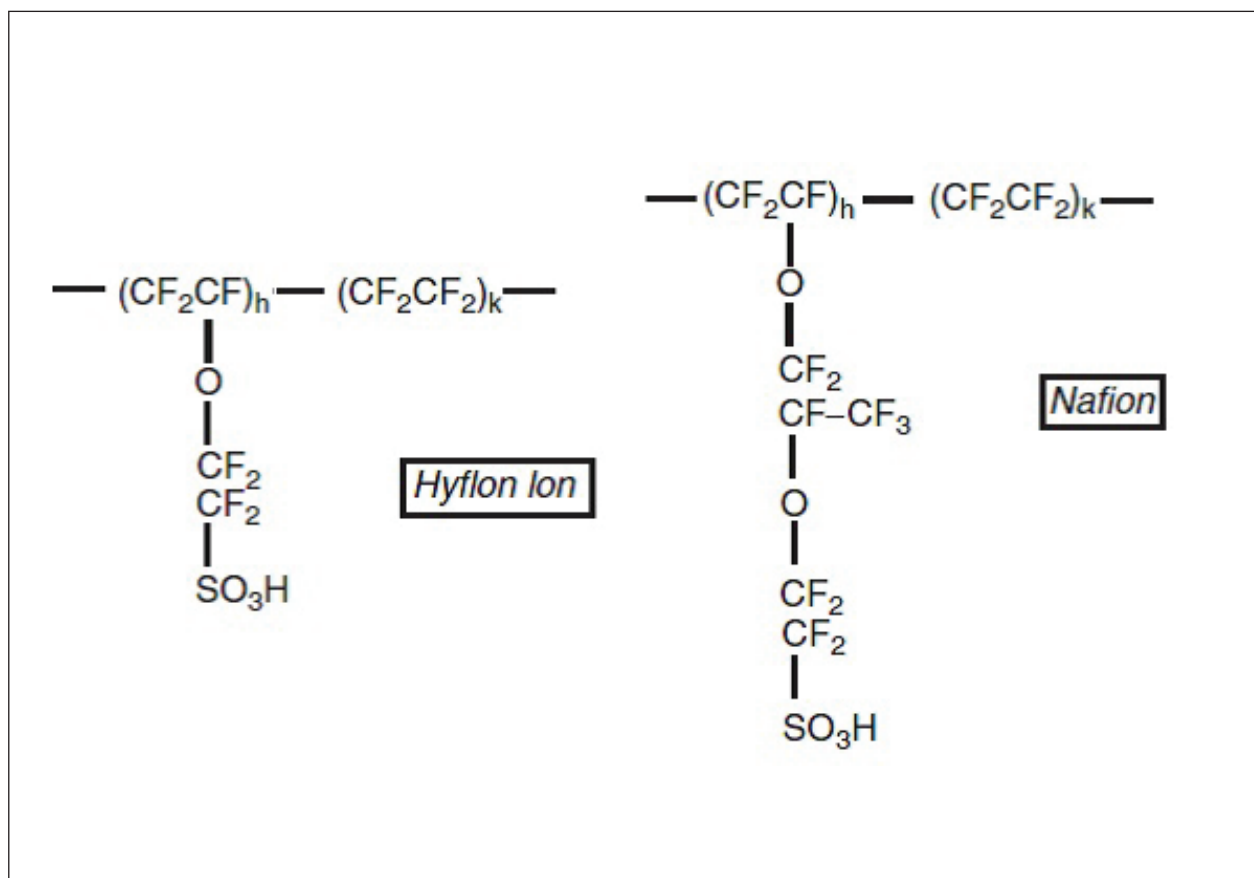
برای به دست آوردن راه‌حل بهتر برای مشکل DMFC، SPEEK با پلی‌اتریمید (PEI) مخلوط و سپس با HCl و H_3PO_4 تدخیر شد. نتایج این غشاهای مخلوط موفقیت‌آمیز بود. تغلیظ با HCl از H_3PO_4 مهم‌تر بود [۲۲].

هدایت پروتونی با فسفات‌بور و PEI به طور خفیف افزایش یافت. اما تلفیق پلی‌اسیدهای نامشابه به درون ساختار SPEEK رسانایی پروتون را به طور چشمگیری افزایش داد. غشاهای کامپوزیتی تا درجه حرارت 250°C پایدار بودند [۲۳].

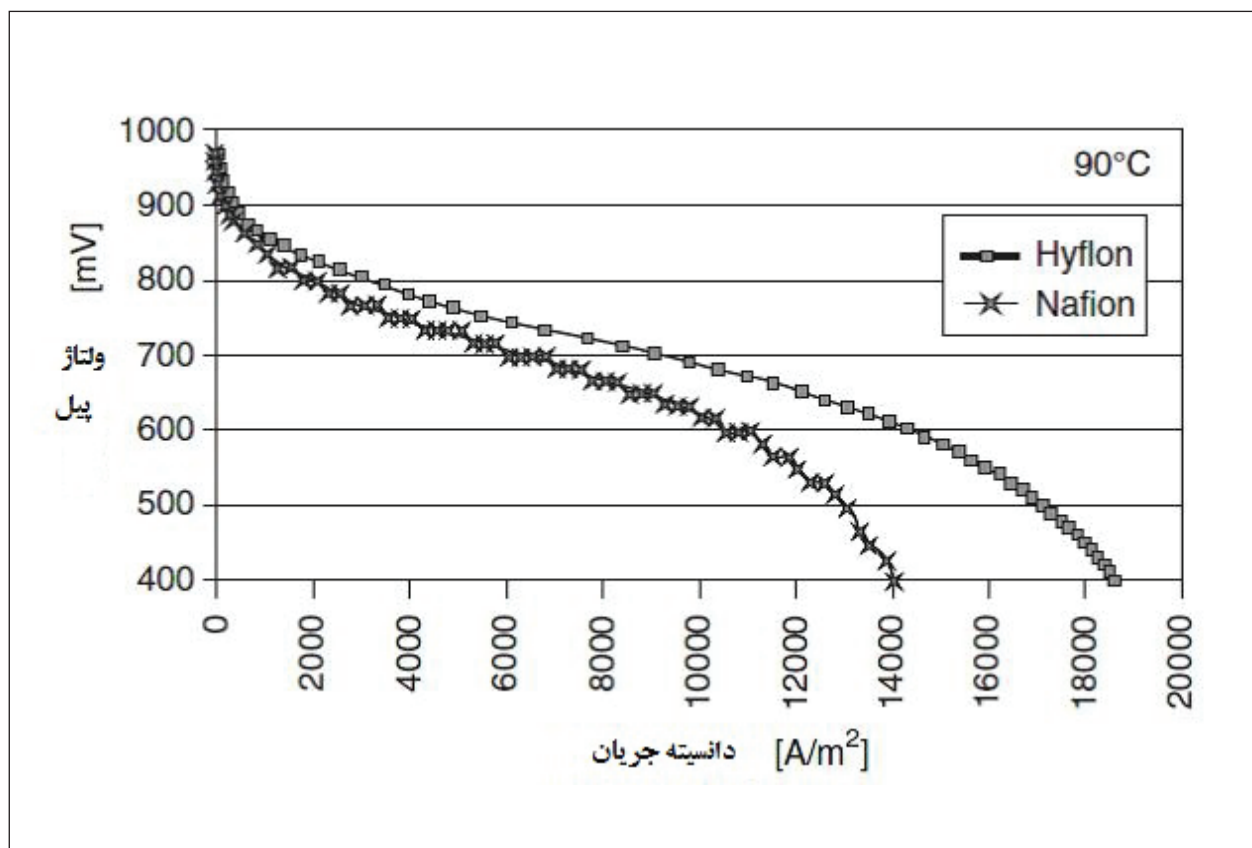
غشاهای SPEEK اصلاح‌شده با اکسیدزیرکونیوم اخیراً برای کاربرد در پیل سوختی متانول مستقیم مطرح شده‌اند. اصلاح با اکسید زیرکونیوم، تورم آب، پایداری مکانیکی و شیمیایی،

برای تولید غشاها و MEA است [۳۰]. یون Hyflon از نظر ساختاری مشابه یونمر Nafion است، به جز آن که شامل زنجیره جانبی کوتاه‌تری در مقایسه با زنجیره Nafion است (شکل ۴). اگر چه یون Hyflon وزن معادل پایین‌تر (گرم پلیمر به ازاء هر مول از گروه عاملی) از Nafion دارد، اما هر دو بلورینگی و در نتیجه خواص مکانیکی یکسان دارند. گاهی اوقات بلورینگی مترادف گرمای ذوب بیان شده است. به همین دلیل است که یون Hyflon رسانایی پروتون بیشتر و عملکرد پیل سوختی بالاتری را نشان می‌دهد. افزایش 60°C در دمای انتقال شیشه‌ای برای یون Hyflon استفاده از این غشا را در دماهای بالاتر بدون شکست مکانیکی ممکن می‌سازد. مقاومت یون Hyflon در تمام شرایط عملیاتی کمتر از Nafion است. شکل ۵ مقایسه منحنی قطبش بین Hyflon و Nafion در دمای 90°C را نشان می‌دهد [۳۰].

سولفونه کردن پلاستیک‌های گرمانرم آروماتیک مانند پلی‌اتر سولفون، پلی‌بنزیمیدازول، پلی‌آمیدها و پلی (اتر اتر کتون) آنها را رسانای پروتون و مناسب برای کاربردهای پیل سوختی می‌سازد. با اینکه غشاها یون اسید فسفریک یا PBI می‌توانند بدون استفاده از هیچ نوع مدیریت آب تا درجه حرارت بالا برسند، که این درجه حرارت بالا برای بازده‌های بهتر، چگالی نیرو، سهولت خنک‌شوندگی، و قابلیت کنترل پذیری مناسب است. اما این نوع از غشاها هنوز رایج نیستند و اغلب پژوهشگران و مراکز آزمون هنوز از Nafion استفاده می‌کنند. امروزه در اکثر موارد غشا با پلیمر یونی پرفلوئوروسولفونیک اسید ساخته می‌شود. در حالی که الکترودها با مخلوطی از پلاتین متکی بر کربن و پراکندگی مشابه یونمر غشا پشتیبانی می‌شوند. ساخت غشاها با دوام و کاهش هزینه‌های MEA یکی از اهداف اصلی پژوهش پیل سوختی حال حاضر است. Solvey Solexis در حال توسعه یونمرهای یون Hyflon



شکل ۴ ساختار شیمیایی Hyflon Ion و Nafion [۳۰].



شکل ۵ مقایسه منحنی قطبش بین Hyflon و Nafion در دمای ۹۰°C [۳۰].

پلی اتر-اترکتون است که دارای پتانسیل جایگزینی قوی با غشاهای Nafion است. برخی از مطالعات با استفاده از SPEEK یا ترکیب آن برای تهیه غشای کامپوزیتی گزارش شده است. تمرکز فعلی بر توسعه غشاهای مقاوم در برابر دما در محدوده ۱۰۰-۱۵۰°C و غشاهای مقاوم در برابر متانول است. برای رسیدن به این اهداف، بخش عمده‌ای از فعالیت‌ها بر پایه روش غشای کامپوزیتی برای کاهش فرار متانول و بهبود رسانایی و مدیریت آب در دماهای بالا است. غشاهای تهیه شده توسط شرکت بالارد نیز امیدبخش بوده، مورد آزمون‌های گسترده‌ای قرار گرفته‌اند. به احتمال زیاد اینها تنها نمونه‌هایی هستند که تحت آزمون میدانی برای کاربردهای مختلف قرار گرفته‌اند، اما بسیاری از سوابق انحصاری و اختصاصی است. به رغم تلاش‌های پژوهشی گسترده در سراسر جهان، هنوز هم نیاز برای غشاهای پلیمری بدیع که بتوانند به صورت رضایت‌بخشی جایگزین Nafion شوند، وجود دارد.

الزامات ۵۰۰۰ و ۵۰۰۰۰ ساعت عملکرد برای کاربردهای متحرک و ثابت و دوام طولانی مدت مشخص شده است. آزمون‌های دوام پیل واحد در شرایط ثابت (جریان ثابت) برای چندین هزار ساعت هیچ تخریب عملکردی قابل توجهی را نشان نداده است.

۷ نتیجه‌گیری

با دنبال کردن روند پژوهش در سطح جهانی برای توسعه غشاهای جایگزین در پیل‌های سوختی PEM، سه روش مختلف استفاده شده است: (۱) اصلاح غشاهای یونومر پیش فلئورزنی شده (۲) قابل استفاده نمودن غشاهای هیدروکربنی آروماتیک با بهبود رسانایی آن‌ها (۳) آماده‌سازی غشاهای الکترولیت پلیمری کامپوزیتی جدید بر پایه مواد رسانای پروتون معدنی جامد یا آماده‌سازی مخلوط‌های اسید-باز و کامپوزیت آنها برای بهبود خواص نگهداری آب در دمای بالاتر از ۱۰۰°C. ماده پلیمری که به طور گسترده پس از Nafion مورد مطالعه قرار گرفته

مراجع

1. Smitha B., Sridhar S., Khan A.A., "Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications-a Review", *Membrane Science Journal*, 259, 10 – 26, **2005**.
2. Grubb W.T., Proceedings of the 11th Annual Battery Research and Development Conference, *PSC Publications Committee*, Red Bank, NJ, p. 5, **1957**.
3. Kordesch K., Simader G., *Fuel Cells and Their Applications*, 1st. Edition, Wiley VCH Publishers, **1996**.
4. Rikukawa M., Sanui K., "Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membranes Based on Hydrocarbon Polymers", *Progressive Polymer Science Journal*, 25, 1463 – 1502, **2000**.
5. Steck A. E., "Membrane Materials in Fuel Cells, First International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems", 74 – 94, **1995**.
6. Zaidi J, Matsuura T., *Polymer Membranes for Fuel Cells*, Springer Science & Business Media, **1389**.
7. Lymberopoulos N, Zoulias E., *Hydrogen-based Autonomous Power Systems*, Springer Science & Business Media, **1387**.
8. EG&G Technical Services, Inc., *Fuel Cell Handbook*, Sixth Edition, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy, **2002**.
9. Arico A. S., Srinivasan S, Antonucci V. "DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development", *Fuel Cells Journal*, 2, 133 – 161, **2001**.
10. Yang C., Srinivasan S., Arico A. S., Creti A. S., Baglio V., Antonucci V., "Composite Nafion/Zirconium Phosphate Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Operation at High Temperature", *Electrochemical Solid State Journal*, 4, 31 – 34, **2001**.
11. Costamagna P., Yang C., Bocarsly A. B., Srinivasan S., "Nafion 115/Zirconium Phosphate Composite Membranes for Operation of PEMFCs Above 100°C", *Electrochemical Acta Journal* 47, 1023 –1033, **2002**.
12. Adjemian K. T., Lee S. J., Srinivasan S., Benziger J., Bocarsly A. B., "Silicon Oxide Nafion Composite Membranes for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Operation at 80 – 140 °C", *Electrochemical Journal*, 149, 256 – 261, **2002**.
13. Jung D. H., Cho S. Y., Peck D. H., Shin D. R., Kim J. S., "Performance Evaluation of a Nafion/Silicon Oxide Hybrid Membrane for Direct Methanol Fuel Cell", *Power Sources Journal*, 106, 173 – 177, **2002**.
14. Dimitrova P., Friedrich K.A., Stimming U., Vogt B., "Modified Nafion-Based Membranes for Use in Direct Methanol Fuel Cells", *Solid State Ionics Journal*, 150, 115 – 122, **2002**.
15. Staiti P., "Proton Conductive Membranes Constituted of Silicotungstic Acid Anchored to Silicapolybenzimidazole Matrices", *New Mater. Electrochemical Systems Journal*, 4, 181 – 186, **2001**.
16. Pickup P.G., Lefebvre M.C., Halfyard J., Qi Z., Nengyou J., "Modification of Nafion Proton Exchange Membranes to Reduce Methanol Crossover in PEM Fuel Cells", *Electrochemical Solid State Journal*, 3, 529 – 531, **2000**.
17. Liu F., Yi B., Xing D., Yu J., Zhang H., "Nafion/PTFE Composite Membranes for Fuel Cell Applications", *Membrane Science Journal*, 212 , 213 – 223, **2003**.
18. Shim J., Ha H.Y., Hong S.A., Oh I.H., "Characteristics of the Nafion Ionomer-Impregnated Composite Membrane for Polymer Electrolyte Fuel Cells", *Power Sources Journal*, 109 , 412 – 417, **2002**.
19. Appleby A. J., Yeager E. B., "Solid Polymer Electrolyte Fuel Cells (SPEFCs)", *Energy Journal*, 11, 137 – 152, **1986**.
20. Li L., Zhang J. Wang Y., "Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) Membranes for Direct Methanol Fuel Cell", *Membrane Science Journal*, 226, 159 – 167, **2003**.
21. Zaidi S. M. J., Mikhailenko S. D., Kaliaguine S.,

- “Electrical Conductivity of Boron Orthophosphate in Presence of Water”, *Chemical Society Journal*, 94, 1613 – 1618, **1998**.
22. Zaidi S. M. J., Mikhailenko S.D., Kaliaguine S., “Electrical Properties of Sulfonated Polyether Ether Ketone/Polyetherimide Blend Membranes Doped with Inorganic Acids”, *Polymer Science Journal, B: Polymer Physics Journal*, 38 , 1386 – 1395, **2000**.
- 23- Zaidi S. M. J., Mikhailenko S. D., Robertson G. P., Guiver M. D. Kaliaguine S., “Proton Conducting Composite Membranes from Polyether Ether Ketone and Heteropolyacids for Fuel Cell Applications”, *Membrane Science Journal*, 173, 17 – 34, **2000**.
24. Ruffmann B., Silva H., Schulte B. Nunes S. P., “Organic/Inorganic Composite Membranes for Application in DMFC”, *Solid State Ionics Journal*, 162 –163 , 269 – 275, **2003**.
25. Ponce M. L., Prado L., Ruffmann B., Richau K., Mohrand R. Nunes S. P., “Reduction of Methanol Permeability in Polyetherketone-Heteropolyacid Membranes”, *Membrane Science Journal*, 217, 5– 15, **2003**.
26. Antonucci P. L., Arico A. S., Creti P., Ramunni E., Antonucci V., “Investigation of a Direct Methanol Fuel Cell Based on a Composite Nafion -silica Electrolyte for High Temperature Operation”, *Solid State Ionics Journal*, 125, 431 – 437, **1999**.
27. Savadogo O., “Emerging Membranes for Electrochemical Systems: (I) Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Systems”, *New Material Electrochemical System Journal*, 1, 47 – 66, **1998**.
28. Pu H., Liu Q. Liu G., “Methanol Permeation and Proton Conductivity of Acid-Doped Poly (N-ethylbenzimidazole) and Poly (N-methylbenzimidazole)”, *Membrane Science Journal*, 241, 169– 175, **2004**.
29. Rhim J. W., Park H. B., Lee C. S., Jun J. H., Kim D. S., Lee Y. M., “Crosslinked Poly (vinylalcohol) Membranes Containing Sulfonic Acid Group: Proton and Methanol Transport Through Membranes”, *J. Membrane Science Journal*, 238, 143 –151, **2004**.
30. Arcella V., Ghielmi A., Merlo L., Gebert M., “Membrane Electrode Assemblies Based on Perfluorosulfonic Ionomers for an Evolving Fuel Cell Technology”, *Desalination Journal*, 199 , 6– 8, **2006**.

واژه‌های کلیدی:

آبرعایق چندلایه
چگالی لایه
ایروژل
جداکننده نانو ساختار

اسلوب انتقال حرارت در آبرعایق‌های چندلایه نوین

بابک ولی‌پور گودرزی، احمدرضا بهرامیان*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

نسل جدید آبرعایق‌های چندلایه، در سال‌های اخیر اهمیت فراوانی در صنایع مختلف، به خصوص صنعت هوافضا پیدا کرده‌اند. این آبرعایق‌ها متشکل از لایه‌های بازتابشی بسیار نازک (Foil) آلومینیوم هستند که بین آن‌ها جداکننده‌های ایروژل نانومتخلخل قرار دارد. به دلیل اهمیت این عایق‌ها تلاش زیادی برای مدل‌سازی انتقال حرارت در آن‌ها صورت گرفته، تا بتوان با استفاده از معادلات مربوط، عایق را با توجه به کاربرد دمایی لازم طراحی کرده، آزمون‌های عملی را به حداقل رساند. عملکرد این عایق‌ها به شدت به چگالی، تخلخل و ابعاد حفرات جداکننده‌های ایروژل و همچنین تعداد لایه در ضخامت کل عایق وابسته است. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که در شرایط دمایی مختلف، چگالی جداکننده ایروژل در هر درجه حرارت، مقداری بهینه خواهد داشت که در آن کمترین رسانایی حرارتی موثر در عایق احراز می‌شود. از طرفی، با در نظر گرفتن ضخامت ثابت عایق، تعداد لایه‌ها در واحد ضخامت عایق که به عنوان چگالی لایه شناخته می‌شود، مقدار بهینه‌ای تحت تأثیر شرایط مرزی دمایی خواهد داشت. در چگالی لایه بهینه، شار حرارت عبوری از عایق کمترین میزان را دارد. بنابراین برای طراحی مطلوب عایق و کاهش ضخامت عایق تا حد ممکن، محاسبه عوامل بهینه چگالی جداکننده ایروژل و همچنین چگالی موثر، چالش اصلی طراحی است. بررسی و رفع این مشکل نیاز به و مدل‌سازی‌هایی دارد که رفتار حرارتی عایق چند لایه و ایروژل جداکننده را با دقت مناسب پیش‌بینی کند. در این مقاله علاوه بر تبیین روش مدل‌سازی آبرعایق چندلایه و بهینه‌سازی ساختار ایروژل جداکننده آن، نتایج طراحی آبرعایق چندلایه نسل جدید برای کاربرد دمایی مشخص، مطالعه و مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

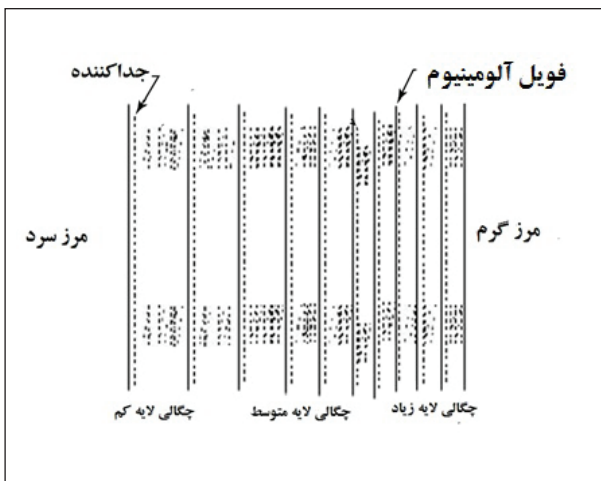
*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

abahramian@modares.ac.ir

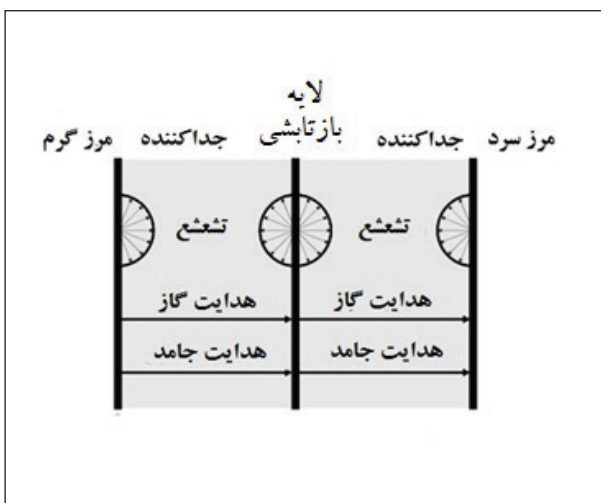
امقدمه

جلوگیری از اتلاف انرژی یکی از چالش‌های پیش‌رو برای بهبود سطح کیفیت زندگی است. امروزه ابر عایق‌های چند لایه (Multilayer Super Insulator) در انواع مختلف، کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف از جمله صنایع هوافضا، پتروشیمی، ساختمان و ... دارند. پیشرفت و بهبود عملکرد این ابر عایق‌ها از نظر ضخامت، عملکرد، هزینه و کارایی، موضوع بسیاری از پژوهش‌های روز دنیا است. در چند سال اخیر این عایق‌ها از مهم‌ترین زمینه‌های تحقیقاتی ناسا برای پیش‌برد اهداف سامانه‌های لازم برای سفرهای طولانی مدت فضایی بوده است. به طور مشخص، کپسول‌های سوختی بروندی با هدف نگهداری طولانی مدت گازهای سوختی در دمای ثابت، عایق‌کاری می‌شوند. برای افزایش کارایی این کپسول‌های سوختی، ابر عایق‌های چندلایه توسعه زیادی یافته‌اند.

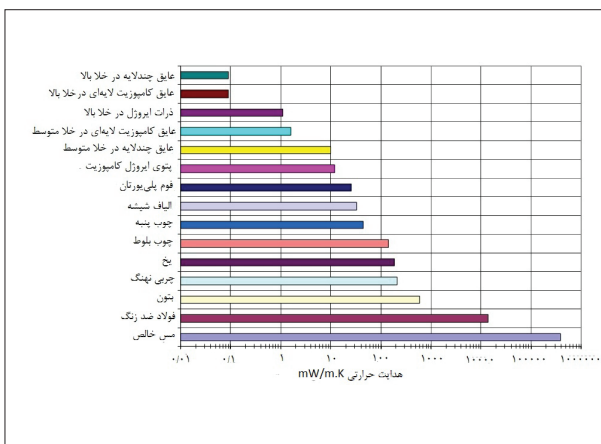
عایق‌های چندلایه، از لایه‌های بازتابشی و جداکننده‌های متخلخل بین آن‌ها تشکیل شده است. شکل‌های ۱ و ۲ نمایشی از ساختار عایق چندلایه و اسلوب انتقال حرارت در آن را نشان می‌دهند. همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، سه نوع کلی انتقال حرارت تشعشعی، هدایتی و جابه‌جایی در عایق‌های چندلایه رخ می‌دهد [۲]. برای بررسی هر یک از روش‌های انتقال حرارت در ساختار عایق چندلایه مذکور، مدل‌ها و روابط مشخص مورد استفاده قرار می‌گیرند. به طور کلی در عایق‌های چندلایه نوین، به دلیل ایجاد شرایط خلأ یا داشتن شرایط نزدیک به خلأ، ناشی از وجود حفرات ریز در جداکننده‌های متخلخل که حرکت مولکول‌های گاز را محدود می‌کنند، انتقال حرارت جابه‌جایی کاملاً حذف شده، در مجموع هدایت حرارتی موثر به میزان قابل توجهی نسبت به سایر عایق‌ها کاهش می‌یابد. در شکل ۳ هدایت حرارتی عایق‌های چند لایه نسبت به مواد مختلف مقایسه شده است.



شکل ۱ ساختار و اجزای عایق چندلایه [۱]

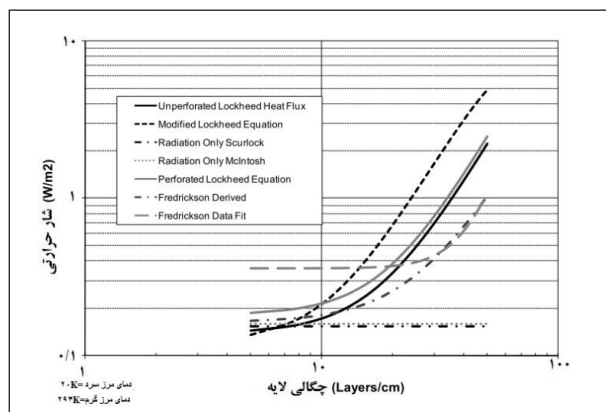


شکل ۲ نمای کلی انواع انتقال حرارت در عایق چندلایه [۲]

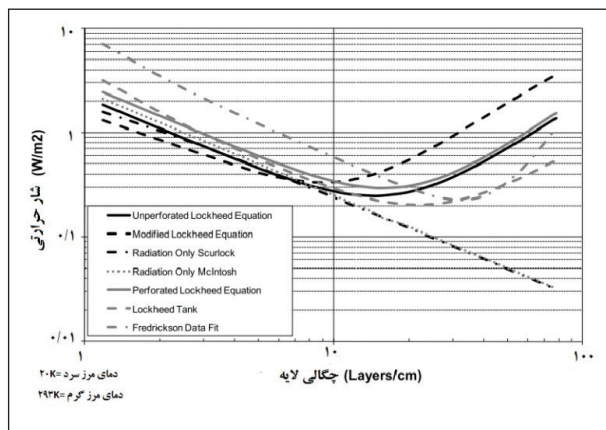


شکل ۳ نمودار هدایت حرارتی مواد مختلف

و n برای انواع عایق‌ها به ترتیب $0/52$ و $2/63$ و ثابت در نظر گرفته شده، که عامل خطا است. تفسیر انتقال حرارت با عامل چگالی لایه، به دو صورت انجام می‌شود. اگر تعداد لایه‌ها را ثابت در نظر بگیریم، هر چه چگالی لایه‌ها کمتر باشد، انتقال حرارت هم کمتر خواهد بود. این نتیجه در شکل ۴ قابل مشاهده است. در حالت دیگر، اگر چگالی لایه‌ها در ضخامت عایق ثابت در نظر گرفته شود، انتقال حرارت در رابطه با چگالی دارای مقدار کمینه است. این پدیده در شکل ۵ نشان شده است [۵].



شکل ۴ نمودار تغییرات انتقال حرارت بر حسب چگالی لایه در تعداد لایه ثابت [۵]



شکل ۵ نمودار تغییرات انتقال حرارت بر حسب چگالی لایه‌ها در ضخامت ثابت [۵]

برای تعیین چگالی لایه بهینه، می‌توان از رابطه لاک‌هید استفاده کرد، چرا که با نوشتن معادله و اعمال تغییراتی مختصر در آن، می‌توان آن را بر اساس عامل چگالی لایه بازنویسی کرده، عامل تعداد لایه را حذف کرد. برای این کار ابتدا سعی می‌کنیم رابطه ضریب هدایت حرارتی موثر را طبق رابطه ۲ محاسبه کنیم. برای این منظور فرض می‌کنیم به طور استاندارد و معمول تعداد لایه‌ها زیاد است، به

انتقال حرارت تشعشعی از طریق انتقال فوتون‌ها در فضا صورت می‌گیرد. مواد مختلف، خاصیت جذب، انتشار یا عبوردهی فوتون مختلفی دارند. در عایق‌های چندلایه، جنس هر لایه بازتابشی از موادی انتخاب می‌شود که قابلیت جذب فوتون را داشته، از عبور فوتون‌های انرژی در ضخامت عایق جلوگیری کنند. برای جلوگیری از انتقال حرارت تشعشعی، لایه‌های بازتابش باید به گونه‌ای انتخاب شوند که بازتاب انرژی تشعشعی خوبی داشته باشند. با توجه به مسائل اقتصادی، استفاده از لایه‌های نازک آلومینیومی بسیار رایج است. تحقیقات نشان داده که انتقال حرارت جابه‌جایی در منافذ جسم نانومتخلخل بسیار ناچیز و قابل صرف‌نظر است [۳]. بنابراین برای حذف اثر انتقال حرارت جابه‌جایی یا باید عایق خلأ شده، یا این که منافذ جداکننده در ابعاد نانو کنترل شوند. روش دوم راحت‌تر و به صرفه‌تر است. زیرا ایجاد خلأ هزینه بیشتری می‌طلبد و دشواری بیشتری برای ساخت و کاربرد عایق ایجاد می‌کند.

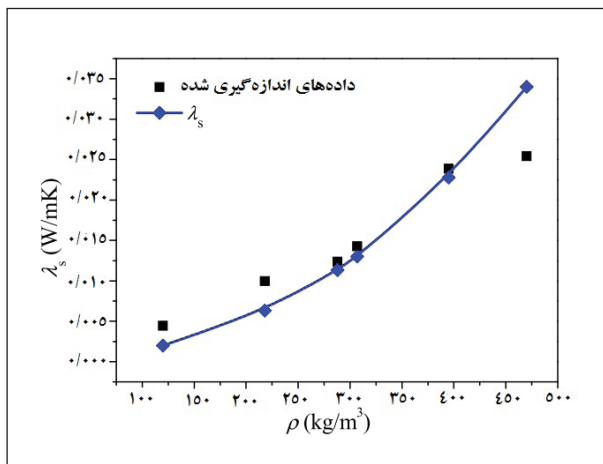
۲ طراحی ابر عایق چندلایه

۲-۱ نسبت بهینه تعداد لایه به ضخامت

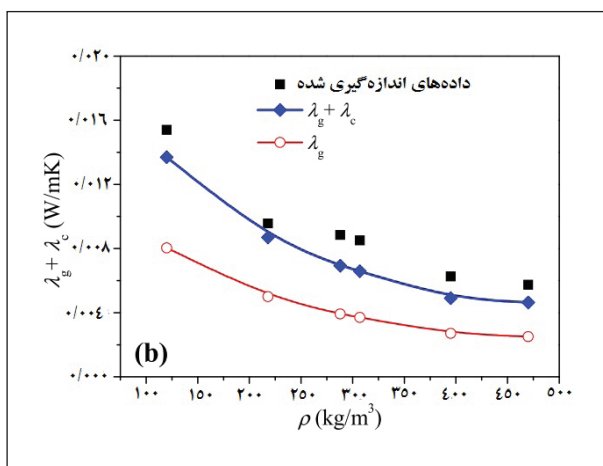
پدیده‌ی است که با تغییر ضخامت عایق و تعداد لایه‌های آن، عملکرد و کارایی عایق تغییر خواهد کرد. اما با توجه به شرایط مرزی و کاربردی سامانه عایق چندلایه، محدودیت‌هایی برای تغییر ضخامت وجود دارد. به این ترتیب هر چه ضخامت کمتر باشد، با حفظ کارایی، عملکرد عایق مطلوب‌تر خواهد بود. از طرفی ساخت و تغییر ضخامت و تعداد لایه‌های عایق و آزمون کارایی آن‌ها برای هر سامانه بسیار زمان‌بر و پرهزینه است. رابطه‌ای که به طور تجربی در طی آزمون‌ها و تحلیل‌های سازمان ناسا به دست آمده، برای بررسی چگالی لایه‌ها، کاربردی شده، به رابطه لاک‌هید اصلاح شده (Modified Lockheed) معروف است، رابطه ۱ [۴]:

$$q'' = \frac{C_s \bar{N}^n (T_H - T_C)(T_H + T_C)}{2(N+1)} + \frac{C_R \epsilon (T_H^{4.67} - T_C^{4.67})}{N} + \frac{C_G P (T_H^{m+1} - T_C^{m+1})}{N} \quad (1)$$

در این رابطه، N تعداد لایه‌ها، \bar{N} چگالی لایه‌ها، P فشار، ϵ ضریب گسیل، و سایر ثابت‌ها با توجه به نوع و جنس اجزای عایق چندلایه از طریق آزمایش و برازش برای هر لایه بازتابش و جداکننده مشخص به دست می‌آید. لازم به ذکر است که در معادله لاک‌هید اصلاح‌نشده، مقادیر $m+1$



شکل ۶ تغییرات هدایت حرارتی جامد با تغییرات چگالی ایزوژل [۶]



شکل ۷ تغییرات هدایت حرارتی گاز و گاز-جامد با تغییرات چگالی ایزوژل [۶].

بنابراین به دلیل تأثیرات متقابل تغییرات چگالی بر هدایت حرارتی جامد و گاز، در هر دما چگالی بهینه‌ای وجود دارد، که در آن کمترین هدایت حرارتی کل احراز می‌شود. بنابراین با در نظر گرفتن برآیند تمام آثار و فرآیندها، برای دستیابی به کمینه هدایت حرارتی، چگالی بهینه محاسبه می‌شود. برای محاسبه چگالی بهینه ایزوژل‌ها روابطی نظری و تجربی به دست آمده است که با تلفیق آن‌ها، هدایت حرارتی موثر در ایزوژل‌ها که نقش جداکننده در عایق‌های چندلایه نوین را دارند، با تقریب خوبی پیش‌بینی می‌شود. در شرایط دمایی مختلف، با استفاده از داده‌های حاصل از این روابط و رسم نمودار هدایت حرارتی موثر بر حسب چگالی، محاسبه چگالی بهینه میسر است.

طوری که $N+1 \approx N$ است.

$$k = q \frac{\Delta x}{\Delta T} \quad (2)$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$k = \frac{C_s \bar{N}^n (T_H - T_C)(T_H + T_C) \Delta x}{2N (T_H - T_C)} + \quad (3)$$

$$\frac{C_R \varepsilon (T_H^{4.67} - T_C^{4.67}) \Delta x}{N (T_H - T_C)} + \frac{C_G P (T_H^{m+1} - T_C^{m+1}) \Delta x}{N (T_H - T_C)}$$

حال می‌توان همین رابطه را بازنویسی کرده، عامل تعداد لایه را حذف کرد، رابطه ۴:

$$k = \frac{C_s \bar{N}^{n-1} (T_H + T_C)}{2} + \quad (4)$$

$$\frac{C_R \varepsilon (T_H^{4.67} - T_C^{4.67})}{\bar{N} (T_H - T_C)} + \frac{C_G P (T_H^{m+1} - T_C^{m+1})}{\bar{N} (T_H - T_C)}$$

بنابراین از رابطه ۴ نسبت به چگالی لایه مشتق گرفته و برابر با صفر قرار داده می‌شود تا چگالی لایه بهینه به دست آید، رابطه ۵:

$$\bar{N}_{opt} = \left[\frac{2C_R \varepsilon (T_H^{4.67} - T_C^{4.67}) + C_G P (T_H^{m+1} - T_C^{m+1})}{(n-1) C_s (T_H^2 - T_C^2)} \right]^{\frac{1}{n-2}} \quad (5)$$

این رابطه، نشان دهنده چگالی لایه برای کمترین انتقال حرارت در ضخامت‌های مختلف است [۳ و ۶]. از آنجا که مشتق دوم رابطه ۵ مثبت است، چگالی لایه به دست آمده از برابر صفر قرار دادن مشتق اول، چگالی لایه کمینه است.

۲-۲ چگالی بهینه جداکننده

هرچه چگالی ایزوژل بیشتر باشد، انتظار می‌رود که اندازه حفرات کوچک‌تر شده، بخش جامد ایزوژل بیشتر باشد. بنابراین طبق نمودار شکل ۶، با افزایش چگالی، هدایت حرارتی جامد در ایزوژل بیشتر خواهد شد. از طرفی با افزایش چگالی و کوچک‌تر شدن حفرات، مطابق شکل ۷ هدایت حرارتی گاز درون حفرات و همچنین هدایت حرارتی بین گاز و جامد کاهش خواهد یافت [۶].

۳ پیش‌بینی هدایت حرارتی موثر در ابروژل

مدل غیر کویل (Decouple) انواع انتقال حرارت در تخلخل‌ها را مستقل از هم در نظر گرفته، هدایت حرارتی موثر را برآبر با جمع انواع انتقال حرارت به صورت رابطه ۶ در نظر می‌گیرد [۴].

$$\lambda_{eff} = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_r \quad (6)$$

با توجه به این که نتایج حاصل از این مدل از مقادیر تجربی کمتر است، ریچ‌ناور (Reichenauer) این مدل را اصلاح کرده، به آن انتقال حرارت هدایت بین جامد و گاز را افزوده، به صورت رابطه ۷ تغییر داد. در این حالت نتایج به واقعیت نزدیک‌تر می‌شود [۷].

$$\lambda_{eff} = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_r + \lambda_c \quad (7)$$

برای به دست آوردن هدایت حرارتی گاز درون حفرات، رابطه‌ای توسط زنگ (Zeng) ارائه شده، که با فرض یکسان بودن حفره‌ها و توزیع یکنواخت آن‌ها، مدل‌سازی انتقال حرارت در نانو ساختار انجام می‌شود. این رابطه با در نظر گرفتن هوا به عنوان گاز بین حفرات، به صورت رابطه ۸ ارائه شده است [۸]:

$$k_g = \frac{60.22pT^{-0.5}}{0.25S_{ext}\rho\phi^{-1} + 4.01 \times 10^4 \times pT^{-0.5}} \quad (8)$$

در این رابطه p چگالی ابروژل، ϕ تخلخل ابروژل، S_{ext} سطح ویژه خارجی ابروژل، p فشار گاز درون حفره‌ها و T دمای گاز است. تخلخل را می‌توان از رابطه ۹ و سطح ویژه خارجی را از رابطه ۱۰ به دست آورد.

$$\phi = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \quad (9)$$

$$S_{ext} = \left(\frac{324.3}{\rho} + 5.03 \right) \times 10^5 \quad (10)$$

در این رابطه p چگالی ابروژل و p_0 چگالی ابروژل در فاز جامد است [۹].

انتقال حرارت هدایتی در جامد، بسیار بیشتر از فاز گاز است. از این رو در ملاحظات طراحی، پیش‌بینی دقیق‌تر آن مهم است. با توجه به این که سرعت صوت در جسم جامد وابسته به تحرکات اتمی است، رابطه ۱۱ برای ارزیابی هدایت حرارتی جامد، ارائه می‌شود [۱۰].

$$\lambda_s = \lambda_0 \frac{\rho}{\rho_0} \frac{v}{v_0} \quad (11)$$

که در این رابطه p چگالی ابروژل، p_0 چگالی بالک جامد ابروژل، v سرعت صوت در ابروژل، v_0 سرعت صوت در بالک جامد و λ_0 ضریب انتقال حرارت هدایتی در بالک جامد ابروژل است. چگالی، عاملی است که هنگام سنتز ماده قابل کنترل است. سرعت صوت در طول و عرض جسم متخلخل نیز به صورت تجربی یا به ترتیب از روابط ۱۲ و ۱۳ به دست می‌آید [۱۱]:

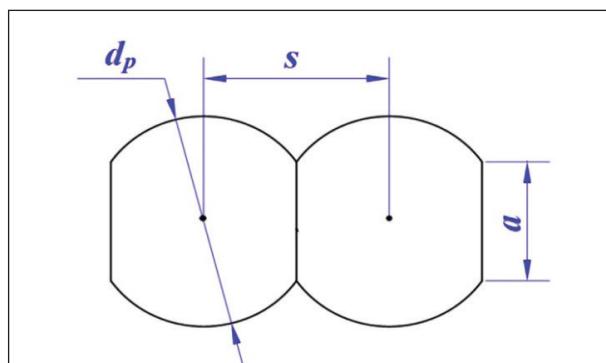
$$v_l = \sqrt{\frac{E(1-\sigma)}{\rho(1+\sigma)(1-2\sigma)}} \quad (12)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\sigma)}} \quad (13)$$

در روابط فوق، E مدول یانگ و σ نسبت پواسون است. λ_0 را نیز به چند طریق می‌توان محاسبه کرد و در معادله ۱۱ جای‌گذاری کرد. یکی از راه‌ها این است که $\lambda_{bulk} = \lambda_0$ در نظر گرفته شود. در اینجا λ_{bulk} به معنی انتقال حرارت هدایتی در ماده جامد (Backbone) ابروژل است. در این حالت انتقال حرارت بیشتر از واقعیت خواهد بود، زیرا اثر منافذ در نظر گرفته نمی‌شود. راه دیگر استفاده از مدل چن (Chen Model) است که مطابق با رابطه ۱۴ ارائه شده است [۱۲]:

$$\lambda_0 = \lambda_p = \lambda_{bulk} \frac{3d_p}{3d_p + 8\Lambda_{bulk}} \quad (14)$$

در این رابطه d_p قطر هر جز، (طبق شکل ۸) و Λ_{bulk} پوش آزاد متوسط اتم‌ها و فوتون‌ها است. در این رابطه اثر اندازه منافذ در نظر گرفته شده، اما اثر مقاومت حرارتی اجزای ابروژل در نظر گرفته نشده است.

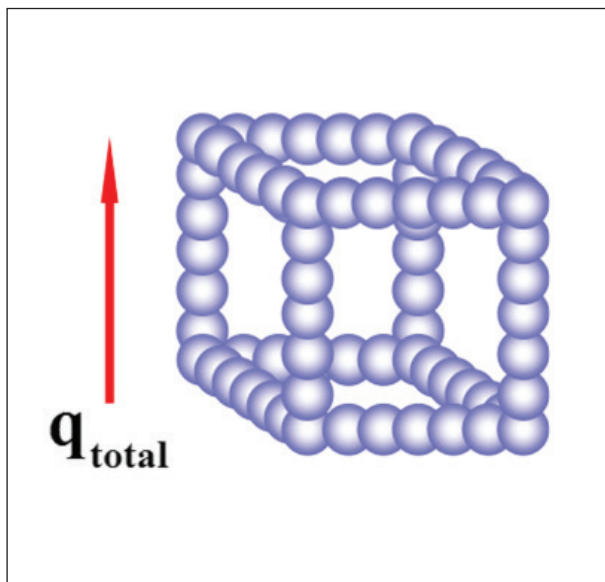


شکل ۸ تعریف عوامل هندسی جامدها با تخلخل نانومتری [۴]

اما این گونه محاسبات و اندازه‌گیری‌ها نیز دقیق نخواهد بود. برای رفع این مشکل، شکل ۱۰ مدل متخلخل ایده‌آل را در راستای انتقال حرارت نشان داده، بنابراین فقط چهار ضلع از دوازده ضلع در انتقال حرارت گاز-جامد نقش دارند. پس انتقال حرارت واقعی مجموعه‌ای (کوپلینگ) به صورت رابطه ۱۹ خواهد بود [۷].

$$\lambda_c = \frac{2}{3} \lambda_{g-s} \quad (19)$$

حال هر یک از حالات انتقال حرارت به غیر از انتقال حرارت تشعشعی در ایروزل بدون انجام آزمون‌های عملی با تقریب خوبی قابل محاسبه است. بنابراین از انتقال حرارت تشعشعی صرف نظر می‌شود. با تغییر اندازه حفرات در گستره نانومتری، تغییر چندانی در انتقال حرارت تشعشعی رخ نمی‌دهد [۱۵]. به همین دلیل، برای یافتن چگالی بهینه، از وارد کردن انتقال حرارت تشعشعی در رابطه ۷ صرف نظر می‌شود. در مجموع، کم شدن انتقال حرارت تشعشعی تحت تأثیر تغییرات میکرومتری است، که معمولاً این کار با اضافه کردن الیاف یا ذرات میکرومتری در ایروزل نانو متخلخل انجام می‌شود [۱۶].



شکل ۱۰ ساختار کلی مدل ایده‌آل ایروزل و انتقال حرارت [۱۴]

با استفاده از رابطه ۵، برای مساله با شرایط مرزی دمایی عایق بین 70°C تا 200°C و فشار داخلی خلاء و جداکننده از جنس ایروزل نووالاک، چگالی لایه بهینه، طبق شکل ۱۱ با فشار تغییر می‌کند.

برای به دست آوردن Λ_{bulk} از رابطه ۱۵ استفاده می‌شود.

$$\Lambda_V = \Lambda_{bulk} = \frac{3\lambda_{bulk}}{C_V v_{bulk}} \quad (15)$$

محاسبه d_p دشوار است و برای به دست آوردن آن، نیاز به آزمون‌های عکس‌برداری الکترونی است. اما مطابق و همکاران مطالعات وی (Wei) [۱۳]، از رابطه ۱۶، این عامل با تقریب خوبی به دست می‌آید.

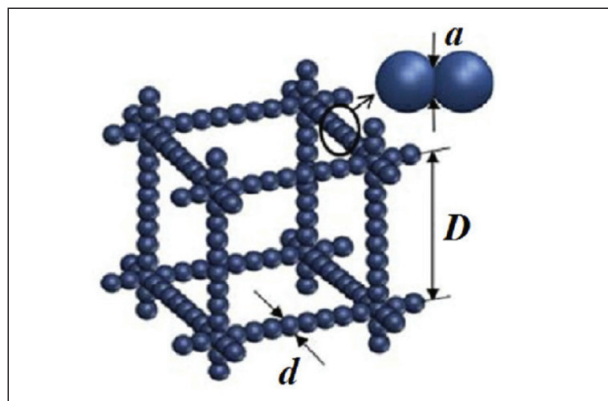
$$d = \frac{12(1-\phi)}{(2+a^2)\rho S_{ext}} \approx \frac{6}{S_{ext}\rho} \quad (16)$$

$$D \approx \frac{4V_{pore}}{S_{ext}} = \frac{4}{S_{ext}} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_s} \right) \quad (17)$$

انتقال حرارتی که بین فاز جامد و گاز رخ می‌دهد تحت عنوان مجموعه‌ای از انتقال حرارت (Coupling Thermal Conductivity) شناخته می‌شود. بسیاری از مدل‌سازی‌ها این اثر را در انتقال حرارت در نظر نگرفته‌اند. با در نظر گرفتن این انتقال حرارت، جواب‌ها به واقعیت نزدیک‌تر خواهند شد. مدل‌های پیچیده‌ای برای این انتقال حرارت ارائه شده، که به دلیل پیچیدگی محاسباتی، مناسب استفاده مهندسی نیستند. بی (Bi) [۶] مدلی جدید ارائه کرد که وابسته به انتقال حرارت هدایت گاز و جامد و ویژگی‌های ساختار هندسی فاز جامد است. این مدل برای کاربردهای مهندسی مناسب بوده و از دقت خوبی نیز برخوردار است و از رابطه ۱۸ محاسبه می‌شود:

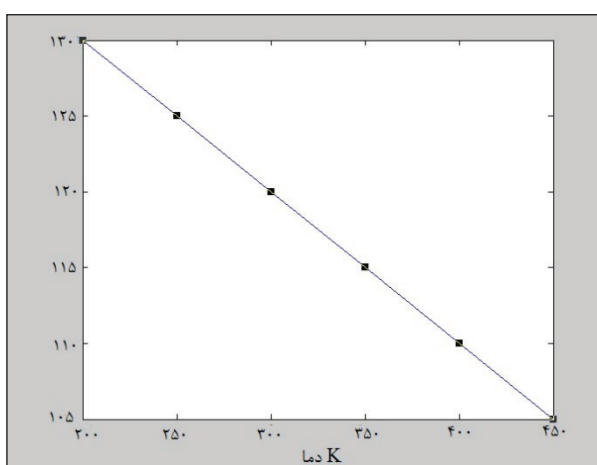
$$\lambda_{g-s} = \frac{D+d_p}{d_p} \frac{2\lambda_p\lambda_g}{\lambda_g-\lambda_p} \left[1 - \frac{D+d_p}{d_p} \frac{\lambda_p}{\lambda_g-\lambda_p} \ln \left(1 - \frac{\lambda_g-\lambda_p}{\lambda_p} \frac{d_p}{D+d_p} \right) \right] \quad (18)$$

که در رابطه بالا D و d_p در شکل ۹ مشخص شده‌اند.



شکل ۹ واحد مدل حفره نانومتری و ذرات [۴]

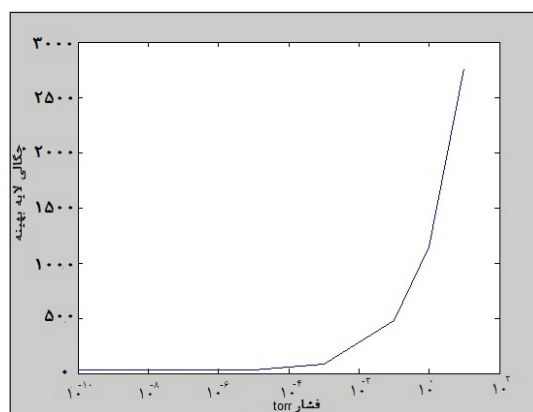
ظرفیت گرمایی ویژه آن 1100 J/kgK در نظر گرفته شده است. همچنین ضریب هدایت حرارتی بالک جامد نووالاک، $0.05-0.06 \text{ W/mk}$ در نظر گرفته شده است. چگالی بهینه جداکننده، طبق شکل ۱۳، وابستگی خطی به دما نشان می‌دهد. در نتیجه برای پیش بینی چگالی بهینه در محدوده‌های دمایی دیگر می‌توان از برون‌یابی استفاده کرد. کاهش بیشتر در هدایت حرارتی، مشروط به تعویض جنس جداکننده یا اضافه کردن لیاف برای کاهش هدایت حرارتی تشعشعی است.



شکل ۱۳ تابعیت خطی چگالی بهینه جداکننده با تغییرات دما

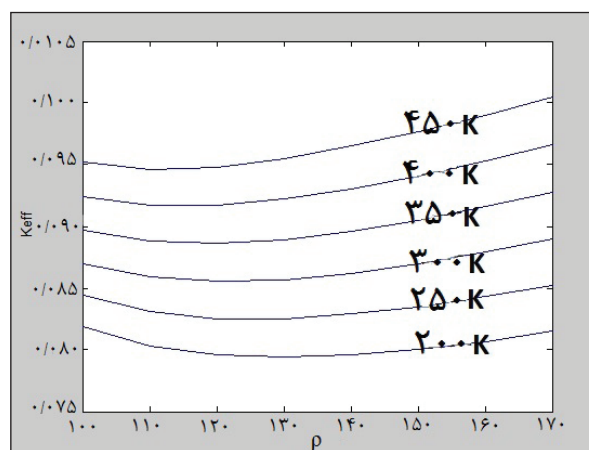
۴ نتیجه‌گیری

با استفاده از مدل‌سازی‌های انجام شده و انتخاب روابط مهندسی و تلفیق آن‌ها، می‌توان حدود عوامل بهینه برای ساخت عایق چندلایه را، قبل از شروع به ساخت آن به دست آورد و عملکرد عایق را تحت شرایط مرزی دمایی متفاوت، وابسته به جنس ابروژل پیش‌بینی کرد. مسیر ساخت عایق مطلوب با استفاده از نتایج حاصل از تلفیق مدل‌سازی برای سازنده روشن‌تر است و از این طریق آزمون‌های عملی تا حد زیادی کاهش می‌یابد. برای طراحی دقیق‌تر، می‌توان تقسیم‌بندی دمایی در طول عایق را محدودتر کرد، با توجه به محدوده کوچک‌تر در هر دما، برای هر بخش از تقسیم بندی عایق، چگالی لایه بهینه به دست آورد و برای هر لایه جداکننده، چگالی بهینه محاسبه کرد. این حالت ایده‌آل برای کاربرد در محدوده دمایی زیاد در دو طرف عایق اهمیت پیدا می‌کند.



شکل ۱۱ تغییرات چگالی لایه بهینه با فشار درون حفرات

وقتی اندازه حفرات از پویش آزاد متوسط ذرات گاز کمتر باشد و ذرات گاز تحرک خود را از دست دهند، شرایط معادل خلأ ایجاد خواهد شد. در شرایط خلأ فشار درون حفرات 10^{-5} torr در نظر گرفته شده و طبق شکل ۱۱، چگالی لایه بهینه در شرایط خلأ حدود 25 layer/cm محاسبه می‌شود. بنابراین، چگالی بهینه جداکننده، در بازه دمایی به صورت نمودار شکل ۱۲ تغییر خواهد کرد. سپس برای مشخص شدن چگالی بهینه ابروژل‌های جداکننده، با استفاده از معادلات ۷ تا ۱۹، در دماهای مختلف و در محدوده $200\text{K}-450\text{K}$ و در چگالی‌های مختلف هدایت حرارتی موثر، قابل محاسبه است که مجموع نتایج این محاسبات در شکل ۱۲ نشان داده شده است.



شکل ۱۲ تغییرات هدایت حرارتی موثر با تغییر چگالی در دماهای مختلف در ضخامت عایق

در این محاسبات فشار محیط 100000 Pa ، سرعت صوت در ابروژل نووالاک جداکننده 3000 m/s ، مدول یانگ $3/8 \text{ GPa}$ چگالی بالک جامد نووالاک 1150 kg/m^3 و

مراجع

1. A. Hedayat., A. Hastings., T. Brown Analytical Modeling of Variable Density Multilayer Insulation for Cryogenic Storage. *NASA/TM*,-213175, **2004**.
2. M. Spinnler., E.F. Winter., R. Viskanta Studies on high-Temperature Multilayer Thermal Insulations, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47, 1305-1312, **2004**.
3. C. H. Blomqvist., C. Abrahamsson., T. Gebäck. Pore Size Effects on Convective Flow and Diffusion Through Nanoporous Silica Gels., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, 484, 288-298, **2015**.
4. G.H. Tang., C. Bi., Y. Zhao., W.Q. Tao. Thermal Transport in Nano-Porous Insulation of Aerogel: Factors Models and Outlook. *Energy.*, 90,701-721, **2015**.
5. W.L. Johnson., Optimization of Layer Densities for Spacecraft Multilayered Insulation Systems. *Cryogenics Test Laboratory, Kennedy Space Center.*, 321, 4865-4867, **2009**.
6. C. Bi. G.H., Tang., Z.J. Hu., H.L. Yang., J.N. Li. Coupling Model for Heat Transfer Between Solid and Gas Phases in Aerogel and Experimental Investigation. *International Journal of Heat and Mass Transfer.*, 79,126-136, **2014**.
7. G.H. Tang., C. Bi., Y. Zhao., W.Q. Tao. Thermal Transport in Nano-Porous Insulation of Aerogel: Factors, Models and Outlook. *Energy.*, 90,701-721, **2015**.
8. T. Xie., Y. L. He., Z. J. Hu. Theoretical Study on Thermal Conductivities of Silica Aerogel Composite Insulating Material. *International Journal of Heat and Mass Transfer.*, 58,540-552, **2013**.
9. Y. Zhao., G.H. Tang., M. Du. Numerical Study of Radiative Properties of Nanoporous Silica Aerogel. *International Journal of Thermal Sciences.*, 89, 110-120, **2015**.
10. Hrubesh LW., Pekala RW. Thermal Properties of Organic and inorganic aerogels. *Journal of Material Sciences.* , 9, 731-738, **1994**.
11. Gross J., Fricke J., Pekala RW., Hrubesh LW. Elastic Nonlinearity of Aerogels. *Phys.Rev B.*, 45, 12774-12777, **1992**.
12. Chen G., Nonlocal and Non-equilibrium Heat Conduction in the Vicinity of Nanoparticles. *ASME J Heat Transfer.*, 118,539-545, **1996**.
13. G. Wei., Y. Liu., X. Zhang., F.Yu., X. Du. Thermal Conductivities Study on Silica Aerogel and Its Composite Insulation Materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer.*, 54, 2355-2366, **2011**.
14. S.Q. Zeng., A. Hunt., R. Greif. Geometric Structure and Thermal Conductivity of Porous Medium Silica Aerogel. *ASME J. Heat Transfer.*, 117, 1055-1058, **1995**.
16. G.H.Tang., Y.Zhao., J.F.Guo. Multi-layer Graded Doping in Silica Aerogel Insulation with Temperature Gradient. *International Journal of Heat and Mass Transfer.*, 99, 192-200, **2016**.
17. Tao Xi., Ya Ling He. Heat Transfer Characteristics of Silica Aerogel Composite Materials: Structure Reconstruction and Numerical Modeling. *International Journal of Heat and Mass Transfer.*, 95, 621-635, **2016**.

انجمن علوم پلیمر ژاپن

The Society of Polymer Science, Japan (SPSJ)

هوری میوه‌چی

عضو هیئت مدیره انجمن پلیمر ایران

در سی و سومین پیام انجمن علوم پلیمر ژاپن در سال ۲۰۱۶ دبیر جدید آن دکتر یوشیکو چوژو (Yoshiko Chujo) نکات کلیدی را که بیان روشنی از وضع کنونی آن انجمن است با عنوان «آینده ای شگفت‌آور برای علم پلیمر!» به شرح زیر ارائه کرد.

در حال حاضر انجمن علوم پلیمر ژاپن بزرگترین انجمن علوم و مهندسی پلیمر دنیا محسوب می‌شود. این انجمن در سال ۱۹۵۱ تاسیس شد و فعالیت آن در این ۶۵ سال نه فقط محدود به سازمان‌ها و تشکیلات علمی بلکه در صنعت نیز گسترش یافته است. موفقیت بزرگ آن مدیون تلاش‌های خستگی ناپذیر پیش‌کسوتان در گذشته و اعضای بسیار فعال کنونی در انجمن است.

در حال حاضر این انجمن از نارسایی‌هایی از جمله افت تعداد اعضا، مشکلات مالی، تک‌روی، پشتیبانی مراکز با رویکرد رو به عقب و غیره مبتلاست. حال باید به حل این مشکلات پرداخت تا اعتبار و آینده درخشانی را برای انجمن بازآفرینی کنیم. قویا معتقدم که با افزایش سهم علوم پلیمر زندگی ما بسیار آسوده‌تر و نیرومندتر خواهد بود. برای محقق شدن آن اهداف زیر را به عنوان دبیر جدید و از طرف هیئت مدیره انجمن علوم پلیمر ژاپن ارائه می‌کنم.

«چرا از امکانات انجمن بهره کامل نمی‌برید»

همه اعضا باید بتوانند از فعالیت‌های انجمن برخوردار باشند و با عضویت در انجمن احساس رضایت کنند. برای این خاطر به پشتیبانی قوی دبیرخانه نیاز است که بسیاری از شیمی‌دانان نیز تمایل به عضویت جدید پیدا کنند. با بهره‌گیری از «فناوری ارتباطات اطلاعاتی» روابط عمومی متنوعی شکل می‌گیرد که شامل دسترسی عموم به فعالیت‌ها و مشارکت پویا بین دانشمندان در حیطه علم و صنعت است. افزون بر آن لازم به تاکید است که اعضا انجمن باید بتوانند از نشریات انجمن مانند «Kobunshi»

(پلیمرهای بزرگ)، نشریه رسمی انجمن و «Kobunshi Robushu» قدیمی‌ترین نشریه در زمینه علم پلیمر و نشریه انگلیسی Journal Polymer، زیر نظر گروه انتشاراتی Nature، بهره‌گیری لازم را داشته باشند.

انجمن با راهبری جهانی

سهم دانشمندان ژاپن را در رونق بخشیدن پلیمر در مقیاس جهانی نباید نادیده گرفت. تبادل نظر در سطح بین‌المللی یا مشارکت برای بر جسته کردن حضور انجمن و یا تاثیر آن در جهان بسیار مهم است. همکاری با انجمن‌های محلی و بین‌المللی مرتبط با علم پلیمر بسیار تاکید می‌شود. یکی از مهم‌ترین اهداف انجمن علوم پلیمر ژاپن این است که به عنوان انجمنی قوی در سطح جهانی شناخته شود.

اهمیت منابع انسانی

باید اشاره کنم که راه‌اندازی سایت اینترنتی برای قشر جوان، به ویژه دانش‌آموزان دبیرستان، یکی از

بحث و تبادل نظر در نوامبر است. این انجمن تامین مالی ۸ سمینار سخنرانی سالانه را بر عهده دارد که به موضوع‌های جاری علوم و فناوری پلیمر و موارد عمومی مرتبط می‌پردازد.

انجمن پلیمر علوم پلیمر ژاپن در حال حاضر دارای ۲۲ گروه پژوهشی است که زمینه‌های مختلف علوم و فناوری پلیمر را پوشش می‌دهد، فیلم‌های پلاستیکی، پلیمرهای زیست‌پزشکی، چسبندگی و پوشش‌دهی، مولکول‌های بسیار بزرگ و غیره است. گروه‌های پژوهشی همواره به فعالیت‌های مهم در مطالعه و بررسی و سخنرانی به‌منظور تبادل اطلاعات می‌پردازند.

گروه‌های پژوهشی

یکی از اهداف دیرینه انجمن علوم پلیمر ژاپن همسویی با نیازهای صنعت و تشکیل پیوند قوی با مراکز تولیدی مختلف در داخل و خارج از کشور است. از بدو تاسیس این انجمن گروه‌های پژوهشی با توجه به شرایط ویژه صنعتی و توانمند کردن حرفه‌ای نیروهای علمی و فنی شکل گرفته است.

در حال حاضر فهرست گروه‌ها به شرح زیر است:

- ۱- پلیمرهای زیست پزشکی
- ۲- نمایش تصویری و مواد
- ۳- مواد محیط شناسی یا بوم شناسی
- ۴- رزونانس مغناطیسی هسته‌ای
- ۵- شیمی سبز
- ۶- خواص پایه ای پلیمرها
- ۷- علوم پلیمر رایانه‌ای
- ۸- ژل‌های پلیمری
- ۹- برهم‌کنش پلیمر و آب و علوم جدا سازی
- ۱۰- نانو فناوری پلیمر
- ۱۱- سطح پلیمر و بین سطحی پلیمر
- ۱۲- طراحی دقیق شبکه پلیمری
- ۱۳- چسبندگی و پوشش دهی
- ۱۴- مولکول‌های فوق بزرگ
- ۱۵- مواد برای هیدروژن و PEFC
- ۱۶- گردهمایی علوم بیوپلیمرها
- ۱۷- نمود وارسازی زیستی
- ۱۸- پلیمرها در کاربرد میکروالکترونیک و فوتونیک
- ۱۹- پلیمرهای فوتونیک
- ۲۰- فیلم‌های پلاستیک

تلاش‌های موفق اخیر است که می‌توان آن را به نسل بالاتر گسترش داد. ما بسیار مایل هستیم که برنامه‌هایی را با مدیران «انجمن فناوری پلیمر» ترتیب دهیم که بتوان در سطح تعلیم و آموزش نقش موثرتری داشته باشیم. تعمیم این آموزش‌ها در قالب دوره‌های کوتاه مدت از طریق اینترنت به برخی کشورهای آسیایی و قاره آسیا اقدام خوبی است.

مسیر حرکت در پیشرو

به صدمین سالگرد کشف مفهوم پلیمر، «درشت مولکول‌هایی با پیوندهای کووالان» نزدیک می‌شویم. حال موقع آن است که به قرن کنونی از این نقطه - نظر بیندیشیم که انجمن علوم پلیمر ژاپن در چند دهه آینده چه باید باشد یا چگونه عمل کند. در این مورد باید «مسیر حرکتی» خود را برای جایگاه آینده انجمن و نیز مدیریت انجمن ترسیم کنیم.

من بعنوان دبیر انجمن در تلاش‌های خود برای تحقق این امر مصمم خواهم بود و از همه اعضا، دبیرخانه‌ها و همه دانشمندان پلیمر جهان خواستار همکاری صمیمانه برای ارتقا انجمن به عنوان یک تشکیلات جهانی پیشرو هستیم.

انجمن علوم پلیمر ژاپن (SPSJ) تشکیلاتی غیرانتفاعی است که از وزارت آموزش، علوم و ورزش و فرهنگ اجازه فعالیت دارد. این انجمن متشکل از مهندسان، مدیران مراکز علمی، صنعت و سازمان‌های دولتی است. نقش اصلی آن کمک به توسعه علم و فناوری پلیمر در ژاپن و در دنیا است.

این انجمن در سال ۱۹۵۱ تاسیس یافته در زمان حاضر دارای ۱۲۰۰۰ عضو از ژاپن و جهان است که از قدیمی‌ترین و بزرگترین تشکیلاتی است که به موضوع پلیمر و یا ماکرومولکول‌ها می‌پردازد و در سال ۲۰۰۱ پنجاهمین سالگرد تاسیس خود را جشن گرفت. SPSJ دارای ۸ بخش محلی از منطقه هوکایدو تا کیوشو را در بر می‌گیرد و بخش ویژه‌ای برای مدیران «فدراسیون در مدیریت فناوری صنایع پلیمر ژاپن» اختصاص داده است.

SPSJ پشتوانه مالی چهار نشست بزرگ سالانه را به عهده دارد که شامل نشست سالانه در اواخر ماه مه میلادی، کالج فصل تابستان در ژوئیه، سمپوزیوم ماکرومولکول‌ها در اواخر سپتامبر و تریبون یا جلسه

منطقه اقیانوس آرام (PPF) همراه با ACS آمریکا و RACI استرالیا است که اعضا آن انجمن‌های پلیمر و یا سازمان‌های منطقه اقیانوس آرام را تشکیل می‌دهند. فدراسیون پلیمر منطقه اقیانوس آرام (PPF) کنفرانس دو سال یکبار را اجرا می‌کند. SPSJ نمایندگان خود را در بخش درشت مولکول IUPAC به عنوان عضو افتخاری و یا وابسته ماموریت می‌دهد. SPSJ از سال ۱۹۸۴ کنفرانس بین‌المللی پلیمر (IPC) را هر دو یا سه سال با هدف تبادل علمی در بین کشورهای جهان برگزار می‌کند.

۲۱- پلیمرهای معدنی

۲۲- خواص الکتریکی و الکترونیکی پلیمر و مواد آلی

انتشارات و گسترش علمی

SPSJ نشریه ژاپنی خود را بنام Kobunshi (پلیمرهای بزرگ) منتشر و به همه اعضا ارسال می‌کند. دو ژورنال دیگر Kobunshi Ronbunshu (نشریه ژاپنی علوم و فناوری پلیمر) و Polymer Journal به زبان انگلیسی است که مورد اخیر بین دانشمندان پلیمر در سطح جهان پخش می‌شود. در سطح بین‌المللی SPSJ عضو مؤسسان فدراسیون پلیمر

کاربری های محصول رزین:

- رنگ پلاستیک و نیمه پلاستیک
- کنیتکس پایه آب
- رنگ نمای پایه آب ساختمان
- عایق سفید بام
- پوشش گرانولیتی نما
- آهار موقت و فرش
- مسئوجات نیافته و لایه
- چسب چوب
- چسب کارتن

محصولات رزین:

- رزین های استایرن آکریلیک پایه آب
- رزین های آکریلیک خاص پایه آب
- رزین های کولیمیر وینیل استات
- رزین های هموپلیمر وینیل استات

رزین سازان

تلفن: ۸۸۰۳۴۱۹۷-۸ | فکس: ۸۸۲۱۱۷۳۱ | www.resinsazan.com | sales@resinsazan.com

دفتر فروش: تهران، میدان ونک، خیابان ملاصدرا
خیابان شیخ بهایی شمالی، کوچه اعداد غربی
شماره ۳، طبقه اول

تیراژتفک در تیراژت آتچک شما کیفیت می تانمک

Plastickar
We Cover The World

When Quality Matters

وقتی کیفیت اهمیت دارد

Think PLASTICKAR

به پلاستیک کار بیندیشید

Exemplary Exporter 2012 and 2013

صادرکننده نمونه ملی سال ۱۳۹۱ و ۱۳۹۲

www.plastickarco.com

ISO 9001:2008

Address: Suite # 6, No.1, Eram Alley, Vanak St., Tehran, 1994733131, Iran
Tel: (+98 21) 88 79 08 27 - 8 | info@plastickarco.com
Fax: (+98 21) 88 88 07 35 | pr@plastickarco.com

Chimiaran Co

شرکت کیمیااران

تولیدکننده افزودنی های پلیمری
(استایلازهای بی وی سی و انواع روان کننده)

استایلازهای پایه سوب
استایلازهای پایه پهداشتی کسیم / روی
استارات های فلزی
پلی اتیلن واکس

اصلاح کننده ضربه (ACR/CPE)
کنک فرایند
رنگدانه های
سلیکون
اسید استارینک

**تجربه دیروز
تکنولوژی امروز
تضمین فردا**

www.chimiaran.com
Sale@chimiaran.com
Tel: +98 26 32 77 76 15&16
Fax: +98 26 32 74 62 56

کالاکار

KALAKAR

Representative of Reputable Raw Material Suppliers in Plastics, Composite & Rubber Industries

نماینده تولیدکنندگان معتبر خارجی
وزارت دهننده مشاوره فنی
در زمینه مواد اولیه مواد مصرف در صنایع
پلاستیک و کامپوزیت
لاستیک

Unit 13, 5th Floor, NO.3, Nasr Dehd End
Kavsh-South Exit, Sadr East Expressway
Tehran 1939754566, IR Iran
تلفن: ۲۲۶۳۷۸۸۰
فکس: ۲۲۶۳۷۸۸۰
تلفن: (+98 21) 22637889
فکس: (+98 21) 22637907

فعال در حوزه توسعه فناوری در کشور

- مجتمع آزمایشگاهی فناوری نانو کفا
- آزمایشگاه میکروسکوپی (TEM, STM, AFM)
- آزمایشگاه اشعه ایکس (XRD, SAXSess)
- آزمایشگاه مغناطیس (Mossbaure)
- آزمایشگاه شیمی (GC/MS, ICP, DLS)
- آزمایشگاه نمونه سازی

- مشاوره فنی و کیفی خدمات آزمایشگاهی
- مشاوره در زمینه ایجاد و تجهیز آزمایشگاههای تخصصی
- ارائه خدمات کیفیت و آموزش:

مشاوره جهت استقرار و اخذ گواهینامهها و نشانهای بینالمللی و ملی در حوزه کیفیت؛ مشاوره و آموزش جهت اجرای انواع تکنیکهای کیفی مورد کاربرد در مراکز صنعتی، خدماتی و آزمایشگاهها.

طراحی و برگزاری کارگاههای آموزشی در حوزههای کیفیت و فنی؛



نشانی آزمایشگاه:

تهران، میدان آزادی، ابتدای بزرگراه شهید لشکری (جاده مخصوص)، بعد از شهرک شهید فکور، انتهای خیابان ریاحی، بن بست یازدهم، پلاک ۲
تلفن: ۰۲۱-۴۴۶۹۷۱۸
ایمیل: info@nanolab.co

نشانی دفتر:

تهران، ستارخان، خیابان جیباله، جنب خیابان خارک، کوچه مظفری، پلاک ۸
تلفن: ۰۲۱-۶۶۵۵۵۸۲۴
ایمیل: info@kefa.co



نیرومند پلیمر پارس

پلاستیک ها

ما را تقویت می کنیم

تولید کننده انواع کامپاندهای مهندسی و تقویت شده

- PP تقویت شده با الیاف شیشه .
- PP تقویت شده با پودر تالک .
- PP پر شده با کربنات کلسیم .
- PE پر شده با کربنات کلسیم .
- PA تقویت شده با الیاف شیشه .
- PP ضربه پذیر شده با EPDM .

تولید کننده انواع پلیمرهای مهندسی بر اساس نیاز مشتری

تلفن : ۰۲۱-۳۶۴۲۵۱۷۴-۷
فکس : ۰۲۱-۳۶۴۲۵۱۷۸
فروش : sales@npolymer.com



شرکت
کسپترش
انرژی
پاسارگاد



- ◀ تخصص ما تأمین به موقع به صرفه و مستمر
- ◀ منشن ما، صداقت، دقت، سرعت
- ◀ رسالت ما، توجه به منافع مشتری، تعهد، نوآوری

تلفن: ۰۲۱-۲۲۰۱۰۸۵۳ (دورنگار: ۰۲۱) ۲۲۰۱۰۸۵۳

تلفن: ۰۲۱-۲۶۲۰۵۷۷۲-۴

رایانامه: info@behin.co

نشانی: خیابان ولعصر، روبروی پارک ملت، برج ملت، طبقه ۴، واحد ۶



شرکت بهین انرژی سرمایه گذاری
www.behin.co



◀◀ تأمین مواد اولیه، تجهیزات، ماشین آلات و فرآورده های نفت، گاز و پتروشیمی

- تأمین تجهیزات از: TPSSD, ARFELU, TK CORPORATION, ZAVERRI, KURVERS, Valvosid, Van Leeuwen, RBR, VALVOLA SPA Italy, RingoValvulas Spain, LAME, SALZGITTER MANNESMAN, LVF, PERAR, OMB
- تأمین کاتالیست از: BASF, INEOS, Albemarle, NE Chemcat, AKZO NOBEL, Nitto kasei, TOYO KAKO

- تأمین مواد پلیمری وارداتی از: Honam, SAMSUNG SPI, HYOSUNG, CHIMEI, KOLON PLASTICS INC, LG CHEM, SAMYANG, HANWHA, HYUNDAI, FARMOSA PLASTICS, LOTTE CHEMICAL, LOYAL GROUP, KINGPEARL, KUMHO P&B CHEMICAL, SABIC, DAELIM, BOROUGE, EXXONMOBIL, DOW, STAREX, CHEIL INDUSTRY, KRONOS, KPIC

● طرف های تجاری شرکت بهین انرژی سرمایه گذاری پتروشیمی ها و مجتمع های پلاستیکهای نیروگاهها

شرکت های بالادستی و پایین دستی صنایع نفت، گاز و پتروشیمی صنایع خودرو سازی صنایع لاستیک و پلاستیک تولید کنندگان لوازم خانگی تولید کنندگان حرم و قوم



 **BAREZ**[®]
TIRES



بافن آوری **Continental** آلمان

۳ ماه خدمات پس از فروش

[با **ii4** جاده از آن توست]

تایر جدید برای خودروهای مزدا ۳، نیوسراتو، مگان، جی ۵

خسواره دانش آموختگان برتر

کارشناسی ارشد و دکتری پلیمر



انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران
از دانش آموختگان برگزیده مقاطع
کارشناسی ارشد و دکتری
با اعطای جوایز ارزنده تقدیر می کند.

شرایط شرکت

- رشته تحصیلی یا پایان نامه در زمینه پلیمر باشد.
- از زمان دانش آموختگی در مقطع کارشناسی ارشد
بیش از ۸ ماه و دکتری ۱۲ ماه نگذشته باشد.

برای اطلاع بیشتر به سایت انجمن به نشانی
زیر مراجعه فرمایید:

www.ipsts.ir

تهران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵، تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰
پیام نگار: info@ipsts.ir

