



مهندسی پلیمر

فصلنامه علمی - ترویجی، سال اول، شماره ۴
شماره پیاپی ۴، زمستان ۱۳۹۵، بهار، ۲۵۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



فهرست مطالب:

- ۳ ... یادداشت سردبیر « »
- ... مقالات علمی «
- ۵ ... مروری بر پلی یورتان های پایه آب
هنگامه هنرکار
- ۱۵ ... بهبود استحکام ضربه و چقرمگی پلیمر
جعفر خادمزاده یگانه
- ۲۳ ... شناسایی ریزساختار و بررسی خواص فیزیکی
بهروز جعفری، شکوفه حکیم، محمد رضوی نوری
- ۳۷ ... کاربردهای هیدروژل های بر پایه پلی آکریل آمید
سحر امیری
- ۴۹ ... بررسی پلیمرهای فروسنی به عنوان کاتالیست
عباس کبریتچی
- ۶۱ ... بررسی مقاومت شیمیایی و خوردگی پلی وینیل کلرید
ماهرو خالقی مقدم، خدیجه دیده بان، میثم شعبانیان
- ۷۱ ... مروری بر تولید گزینشی ۱-هگزن از اتیلن
زهرا محمدنیا، ابراهیم احمدی، زینب رضازاده
- ... معرفی انجمن ها «
- ۸۱ ... انجمن پلیمر بریتانیا
هوری میوهچی
- ... تبلیغات «
- ۸۳ »

شناسنامه |

صاحب امتیاز:
انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران
مدیر مسئول:
دکتر مهرداد کوبی
سردبیر:
دکتر فاطمه گوهرپی
دبیر اجرایی:
مهندس سیده آرزو میرقاسمی
ویراستار:
دکتر زهره دلجوی کجاباد

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

استاد 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 . . .

از آنجایی که در دنیای امروز آلیاژهای دو جزئی و چند جزئی کاربرد خود را پیدا کرده‌اند و در اکثر موارد این آلیاژها از نوع جزئی امتزاج پذیر هستند، آنچه نقش مهمی بازی می‌کند ریخت‌شناسی (مورفولوژی) نهایی است. ریخت‌شناسی، خواص و کاربرد منوط به آن است که در کجای دیاگرام فازی آلیاژ قرار داریم و این دیاگرام با دما و فشار چگونه تغییر خواهد کرد.

یکی از کاربردهای این دیاگرام پیش بینی تعادل بخار-مایع محلول‌های پلیمری به عنوان تابعی از دما و فشار است. تحقیقات و صنعت بدون در نظر گرفتن دیاگرام‌های فازی خیلی در این زمینه کاری از پیش نخواهند برد، زیرا در دنیایی از ترکیب درصدها قرار خواهند گرفت بدون آن‌که پیش بینی دقیقی از ریخت‌شناسی و نحوه‌ی رفتار داشته باشند. با توجه به این‌که امروزه نانو ذرات نیز به عنوان جزء جدیدی با هدف بهبود خواص مختلف به این آلیاژها افزوده شده و تجربیات حاکی از آن است که حضور نانو ذرات توانایی تغییر این دیاگرام را دارد، تلاش بر این است تا مدل‌های پیش بینی کننده در این جهت بهبود یابد و پارامترهای معادلات حالت و برهم‌کنش بیش از پیش مورد توجه قرار گیرد. امید است هر جا نشانی از آلیاژهای جزئی امتزاج پذیر دیده می‌شود همراه دیاگرام فازی‌اش باشد. در نهایت از دست‌اندرکاران تهیه این فصل نامه و شما عزیزانی که ما را با همراهی تان یاری می‌کنید سپاسگزاریم و پیشاپیش سال جدید را تبریک گفته، ایامی مملو از شادی و سلامتی برایتان آرزو داریم.

مروری بر پلی یورتان‌های پایه آبی

هنگامه هنرکار*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم

چکیده ...

پلی یورتان‌های پایه آبی از لحاظ علمی، تجاری و صنعتی مورد توجه هستند. امروزه کاربرد حلال‌های آلی به دلیل اشتعال پذیری و همچنین حساسیت بستر نسبت به آن‌ها، محدود شده است. به دلیل قیمت زیاد حلال‌های آلی از طرفی و کیفیت بسیار خوب پلی یورتان‌های پایه آبی از سوی دیگر و همچنین با توجه به ملاحظات زیست محیطی در کاهش نشر حلال به اتمسفر، پلی یورتان‌های پایه آبی، جایگزین مناسبی برای حلال‌های آلی هستند. پلی یورتان‌های پایه آبی شامل مقدار بسیار اندک یا عاری از حلال، غیر سمی و غیر قابل اشتعالند و قابلیت کاربرد در چسب و روکش‌ها را دارند و در دمای محیط تشکیل فیلم می‌دهند. به علاوه، چسبندگی عالی به سطوح مختلف از جمله شیشه و الیاف پلیمری، انعطاف پذیری، خواص رئولوژیکی مطلوب و گرانبوی کم در وزن مولکولی زیاد از دیگر ویژگی‌های آن‌ها است. در این مقاله، روش‌های سنتز پلی یورتان‌های پایه آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی:

پلی یورتان‌های پایه آبی
حلال
چسب و روکش

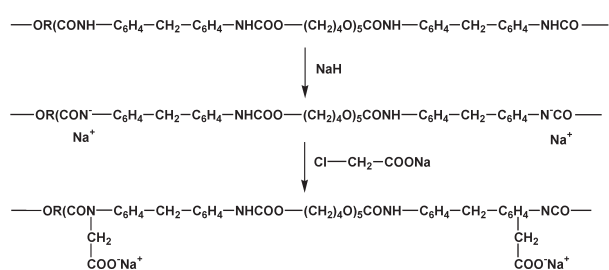
*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

h.honarkar@ippi.ac.ir

ذرات ZnO خواص الکتروشیمیایی، استحکام چسبندگی، مقدار ژل و مقاومت روکش بهبود می‌یابد. در پژوهشی دیگر [۲۰] پراکنه‌های پلی‌یورتانی بر پایه پلی‌کربنات، سنتز و خواص فیزیکی- مکانیکی مثل سختی، چسبندگی، جلا و براقیت با توجه به اثر مقادیر DMPA بررسی شده است. نتایج، حاکی از آن است که افزایش DMPA سبب کاهش براقیت روکش می‌شود ولی دمای انتقال شیشه‌ای افزایش می‌یابد. از آن‌جا که پلی‌کربنات دی‌ال‌ها، مقاومت در برابر آبکافت، عوامل جوی و مقاومت در برابر روغن را بهبود می‌بخشند، از آن‌ها در تهیه پلی‌یورتان‌های پایه آبی استفاده می‌شود [۲۱]. همچنین، خواص چسبندگی پلی‌یورتان‌های پایه آبی آنیونی با توجه به مقادیر مختلف مرکز یونی مطالعه شده است [۲۲]. اخیراً روکش‌های پایه آبی پلی‌یورتان-آکریلات کارآمد با قابلیت دفع آب/روغن و ضد خزه (Antifouling) [۲۳] و روکش‌های قابل پخت با پرتو فرابنفش نیز از آنیونومرهای پلی‌یورتانی سنتز شده‌اند [۲۴].

۳-۲ عامل دار کردن ثانوی پلی‌یورتان‌ها

روش دیگر تهیه آنیونومرها، عامل دار کردن ثانوی پلی‌یورتان‌ها با استفاده از گروه‌های یونی است. برای مثال، هیدروژن متعلق به گروه یورتان می‌تواند جایگزین شود [۲۵]. Robila و همکارانش پلی‌استر-یورتان خطی را از طریق واکنش افزایشی α و ω - پلی‌اتیلن گلایکول‌آدیپات دی‌ال با جرم مولکولی متوسط عددی $Mn=2000 \text{ g mol}^{-1}$ و ۱ و ۴ بوتان دی‌ال با نسبت مولی ۱:۶:۵ سنتز کردند [۲۶]. سپس، پلی‌یورتان به دست آمده با سدیم هیدرید در دی‌متیل فرمامید تحت اتمسفر خنثی واکنش داد. مقادیر استوکیومتری هیدرید برای کنترل مقدار جایگزینی هیدروژن یورتان به کار رفت. در نهایت، پلی‌یورتان با سدیم کلرواستات واکنش داد تا یونومر تشکیل شود (شکل ۲).



شکل ۲ سنتز آنیونومر به وسیله عامل دار کردن ثانوی پلی‌یورتان [۲۶].

تحت شرایط ملایم پراکنده شود. ۲) پراکنه با اندازه ذرات کوچکتر به دست می‌آید و در نتیجه پایداری آن افزایش می‌یابد. ۳) فیلم‌های به دست آمده از پراکنه، مقاومت بهتری نسبت به حلال و آب دارند. بنابراین، آب دوستی گروه‌های یونی سبب پراکنش پلی‌یورتان در آب (بدون استفاده از امولسیون‌کننده خارجی) می‌شود. یونومرهای پلی‌یورتانی (Polyurethane Ionomers) امتیازات پلی‌یورتان‌ها و یونومرها را با هم دارند. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، پلی‌یورتان‌های معمولی اغلب طبیعت آب‌گریز دارند ولی با وارد کردن اجزای آب دوست یونی به داخل زنجیرهای پلی‌یورتان، امکان پراکنش یا امولسیون کردن پلی‌یورتان فراهم می‌شود. سنتز، خواص یونومرها و کاربردشان به خصوص در محیط‌های آبی در مقاله‌های مروری، به وفور بحث شده است [۱۵، ۱۶]. سه گروه اصلی از یونومرهای پلی‌یورتانی وجود دارند که در ادامه توضیح داده می‌شود.

۳ آنیونومرهای پلی‌یورتانی

۳-۱ پلیمر شدن با مونومرهای آنیونی

این گروه از پلی‌یورتان‌ها بر اساس دو روش اصلی پلیمر شدن ایجاد می‌شوند. آنیونومرهای پلی‌یورتانی به وسیله ترکیب دی‌ایزوسیانات‌های شامل گروه‌های یونی با دی‌ال‌های مرسوم یا ترکیب دی‌ال‌های دارای گروه‌های یونی با دی‌ایزوسیانات‌های مرسوم تهیه می‌شوند. دی‌ال‌های شامل گروه‌های یونی به طور وسیعی مطالعه شده‌اند که از بین آن‌ها گروه‌های سولفونیک، فسفریک و اسیدهای کربوکسیلیک بیشترین کاربرد را دارند. در سال‌های اخیر DMPA (دی‌متیلول پروپیونیک اسید) برای تهیه پلی‌یورتان‌های آب دوست بسیار به کار رفته است [۱۷]. این واکنش گر با توجه به این‌که شامل گروه کربوکسیلیک اسید است و نقش امولسیون‌کننده را برای سنتز پراکنه‌های پلی‌یورتانی و امولسیون‌ها در آب ایفا می‌کند، مورد توجه قرار گرفته است. از کاربردهای آنیونومرهای پلی‌یورتانی، تهیه روکش‌های پایه آبی است.

در این راستا، پراکنه‌های پلی‌یورتانی بر پایه پلی‌نئوپتیل گلایکول‌آدیپات و DMPA سنتز شده و اثر مقادیر مختلف DMPA بر پایداری و براقیت روکش‌های به دست آمده، بررسی شده است [۱۸]. پراکنه‌های هیبریدی پلی‌یورتان با افزودن نانوذرات ZnO برای بهبود خواص، تهیه شده است [۱۹]. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار

۴ کاتیونومرهای پلی یورتانی

کاتیونومرهای پلی یورتانی اساساً از طریق واکنش دی ایزوسیانات‌ها با آلکیل دی‌ال‌های شامل نیتروژن یا با دی‌ال‌های شامل سولفور به دست می‌آیند. Charnetskaya و همکارانش [۲۷]، کاتیونومرهایی به وسیله پلیمرشدن تراکمی اکسی‌تترامیلن‌گلایکول به همراه ۲ و ۴ یا ۶ و ۲ تولون دی‌ایزوسیانات با مقدار استوکیومتری N-متیل دی‌اتانول‌آمین (MDEA) تهیه کردند. مقدار دلخواه مرکز یونی به وسیله تبدیل اتم‌های نیتروژن اجزای MDEA به نوع چهارتایی با استفاده از هیدروکلریک‌اسید به دست آمد. راه دیگر برای سنتز کاتیونومرهای پلی یورتانی، جایگزینی دی‌ال‌های معمولی با دی‌آمین‌های شامل سولفور یا N-آلکیل دی‌آمین است. بنابراین، پلیمر به دست آمده، پلی (یورتان‌اوره) است. نمونه‌ای از سنتز کاتیونومرها در شکل ۳ نشان داده شده است [۲۸].

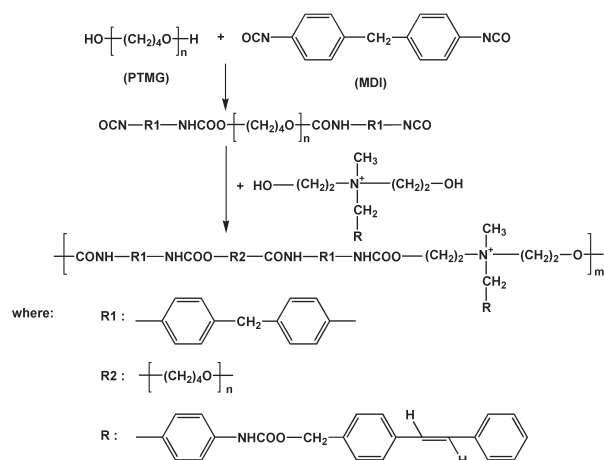
پلیمرهای کاتیونی اغلب به عنوان مواد ضد میکروبی استفاده می‌شوند. اخیراً پلی یورتان‌های پایه آبی کاتیونی زیست‌تخریب‌پذیر بر پایه پلی‌کاپرولاکتون دی‌ال سنتز شده‌اند [۲۹]. نتایج نشان داد که این پلیمرها قابلیت تشکیل کمپلکس با پلاسما را داشته، سمیت سلولی کمی دارند و به عنوان مواد ضد باکتری و حامل‌های انتقال ژن به کار می‌روند. همچنین، پراکنه‌های پلی یورتانی هوشمند با روش کاتیونی برای کاربرد در الیاف ضد باکتری سنتز شده‌اند [۳۰]. در این روش از رفتار دمای بحرانی بالایی محلول (Upper Critical Solution Temperature, UCST) برای

تشکیل ذرات پراکنه استفاده شد. در UCST زنجیرهای پلیمری حل شده به سمت فرایند جدایی فازی رفته و با کاهش دما از حالت مارپیچ (Coil) به گویچه (Globule) تغییر شکل می‌دهند.

پلی یورتان‌های کاتیونی شامل تری‌آلکیل فسفونیوم در زنجیرهای سخت سنتز شده‌اند [۳۱]. این نوع پراکنه‌ها در محدوده وسیعی از کاربردهای زیستی استفاده می‌شوند. همچنین، کاتیونومرهای پایه آبی با استفاده از روغن سویا و با سه ترکیب درصد متفاوت از کاتیون‌های آمونیوم مطالعه شده‌اند [۳۲]. پلی یورتان‌های به دست آمده خاصیت ضد باکتری دارند و با افزایش نسبت کاتیون‌های آمونیوم، عملکرد ضد باکتریایی آن‌ها بهبود می‌یابد. نتایج نشان داد که این نوع از پلی یورتان‌ها برای تماس مستقیم با غذا مناسب نیستند و نیاز به تحقیق بیشتری در این زمینه است ولی در تماس غیر مستقیم مثل روکش پالت‌های کشتی حمل مواد غذایی قابل استفاده هستند. اثر کاتیون‌های ایمیدازول بر رفتار گرمایی، مکانیکی، پیوند هیدروژنی و ریخت‌شناسی کاتیونومرهای پلی یورتانی بررسی شده است [۳۳]. نتایج نشان داد که افزودن ۳۰ درصد وزنی مرکز یونی، رسانندگی غشاهای پلی یورتانی شامل ایمیدازول را پنج برابر افزایش می‌دهد که برای کاربردهای پیشرفته مناسب است. روکش‌های پلی یورتانی کاتیونی پایه آبی با خواص آب‌گریزی زیاد سنتز شده‌اند [۳۴]. در این پژوهش، مقادیر اضافی فلئورین به ساختار پلی یورتان وارد شد و خواص روکش‌های به دست آمده با استفاده از IPDI، MDI و N-متیل دی‌اتانول‌آمین و N-بوتیل دی‌اتانول‌آمین بررسی شد. مطالعه نمونه‌ها نشان داد که با وارد کردن فلئورین به ساختار پلی یورتان، انرژی آزاد سطحی کاهش می‌یابد. این کاهش نه تنها به ماهیت آب‌گریزی فلئورین بلکه به مهاجرت آن به لایه سطحی در فرایند تشکیل فیلم نسبت داده می‌شود.

۵ جفت‌یون‌های (Zwitterionomer) پلی یورتانی

جفت‌یون، به پلیمرهایی گفته می‌شود که در آن‌ها بارهای مثبت و منفی روی اتم‌های مختلف قرار می‌گیرند ولی، در مجموع خنثی هستند. سنتز این یونومرها کاملاً شبیه به کاتیونومرها است. آن‌ها اساساً به وسیله تشکیل نمک چهارتایی N-آلکیل دی‌ال‌ها با استفاده از سولتون‌ها به خصوص ۳ و ۱ پروپان‌سولتون به دست می‌آیند. نمونه‌ای از این نوع سنتز در شکل ۴ نشان داده شده است [۳۵].



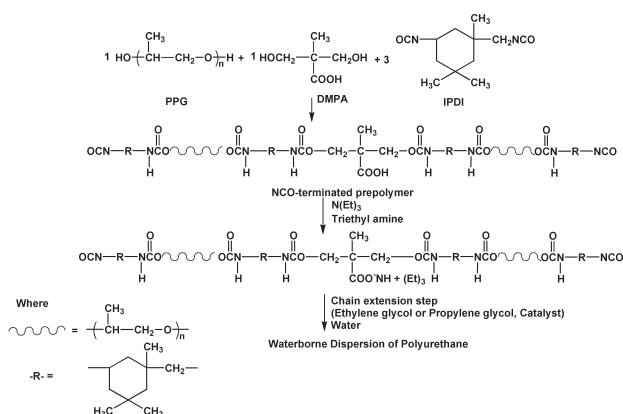
شکل ۳ سنتز کاتیونومر از طریق تبدیل آمین سوم به چهارم [۲۸].

دی‌بوتیل‌تین دی‌لورات (Dibutyltin Dilaurate, DBTDL) قطره قطره اضافه شده و هم زدن برای ۳۰ دقیقه دیگر در دمای ۷۰°C ادامه می‌یابد. سپس، دما را به ۸۰°C رسانده و سه ساعت زمان داده می‌شود تا پیش‌پلیمر با انتهای NCO به‌دست آید. در مرحله بعد، مخلوط واکنش تا دمای ۶۰°C سرد شده و تری‌اتیل‌آمین (TEA) به عنوان خنثی‌کننده اضافه می‌شود سپس، گسترش زنجیر برای یک ساعت انجام و در مرحله آخر آب در دمای ۳۰°C اضافه می‌شود. در این واکنش پراکنه با ۴۰٪ جامد به‌دست می‌آید. مراحل اصلی فرایند در شکل ۵ نشان داده شده است.

۶-۲ فرایند استون

در این فرایند، به عنوان مثال، پلی‌استریدی‌ال و DMPA به داخل راکتور ریخته می‌شوند [۴۱، ۴۲]. در حین هم‌زدن، استون اضافه می‌شود تا مخلوط همگن به‌دست آید. سپس، IPDI و چند قطره DBTDL افزوده می‌شود و هم‌زدن در دمای ۶۰°C ادامه می‌یابد. در مرحله بعد بوتان‌دی‌ال به عنوان زنجیرافزاینده وارد واکنش شده، پس از دو ساعت واکنش پلیمره شدن کامل می‌شود. پلیمر نهایی با تری‌اتیل‌آمین خنثی می‌شود و هم زدن ۳۰ دقیقه دیگر در حالی که دما ۵۵°C است، ادامه می‌یابد. در مرحله آخر آب به آهستگی اضافه و پس از نیم ساعت، مخلوط واکنش به تبخیرکننده روتاری منتقل شده و در دمای ۳۵°C و خلأ ۷۰ mmHg، استون تبخیر می‌شود. این فرایند در شکل ۶ نشان داده شده است.

عمر کاربری سامانه‌های کلونیدی، تحت تأثیر توزیع اندازه



شکل ۵ فرایند امولسیون‌سازی به روش پیش‌پلیمر [۳۸].

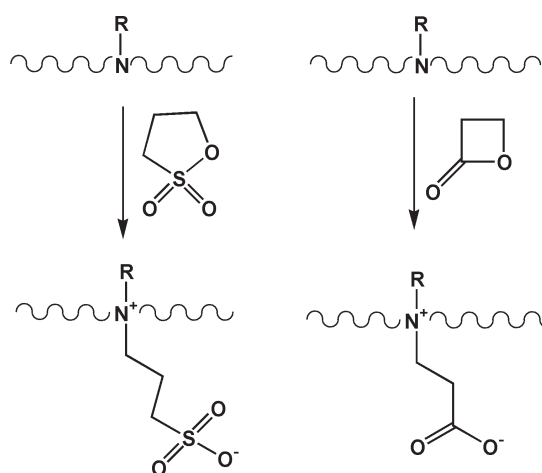
خون‌سازگاری پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مثل پلی‌کاپرولاکتون با استفاده از جفت‌یون‌های بر پایه سولفوبتاین (Sulfobetaine) مورد بررسی قرار گرفته است [۳۶، ۳۷]. پیوندزنی (Graft) این ماده بر سطوح پلیمری، خون‌سازگاری را بسیار افزایش می‌دهد و مانع جذب پروتئین می‌شود. در واقع پلیمرهای جفت‌یونی به شدت نسبت به مولکول‌های آب مجاور، خنثی هستند. بنابراین، مزاحمتی برای پیوندهای هیدروژنی مولکول‌های آب ندارند که عامل مهمی در عدم جذب پروتئین است. با توجه به این مطلب، این نوع پلی‌یورتان‌ها قابلیت زیادی برای استفاده در کاربردهای پزشکی دارند.

۶-۱ سنتز پراکنه‌های یورتانی

در صنعت، پراکنه‌های پلی‌یورتانی به چند روش به‌دست می‌آیند. این فرایندها شامل: فرایند امولسیون‌سازی یا تعلیق پیش‌پلیمر (Prepolymer)، فرایند استون، فرایند مذاب داغ (Hot Melt) و فرایند کتیمین‌کتازین (Ketimine-Ketazine) است. در ادامه توضیح مختصری در مورد هر یک از آن‌ها ارائه می‌شود.

۶-۱-۱ فرایند امولسیون‌سازی یا تعلیق پیش‌پلیمر

در فرایند امولسیون‌سازی یا تعلیق پیش‌پلیمر، پلیمر شدن در حمام آبی با دمای ثابت انجام می‌گیرد [۴۰-۳۸]. به عنوان مثال، پلی‌پروپیلن گلایکول (PPG) و دی‌متیلول‌پروپیونیک‌اسید (DMPA) در DMF را در دمای ۷۰°C به داخل راکتور خشک ریخته و ۳۰ دقیقه زمان داده می‌شود تا مخلوط همگن به‌دست آید. ایزوفوران‌دی‌ایزوسیانات (IPDI) و کاتالیست



شکل ۴ سنتز جفت‌یون با استفاده از سولتونی یا لاکتونی [۳۵].

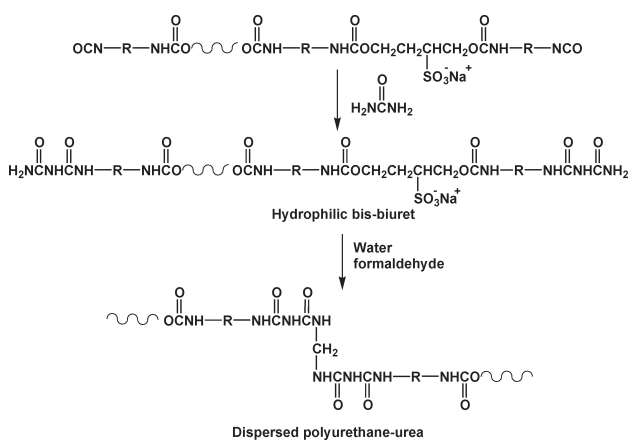
است. مراحل گسترش زنجیر و پراکنده‌گی، اختلاف اساسی بین فرایند استون و پیش‌پلیمر است. بخش مربوط به سنتز پیش‌پلیمر، در هردوروش، مشابه است. در فرایند استون، به جای NMP، استون در مقدار نسبتاً بالا استفاده می‌شود. در نهایت، استون تقطیر می‌شود تا محصول بدون ترکیبات آلی فرار (Volatile Organic Compounds, VOCs) به دست آید. در فرایند پیش‌پلیمر، پیش‌پلیمر با دی‌ال / دی‌آمین گسترش می‌یابد سپس، گروه‌های پراکنده شده، خنثی می‌شود و سپس آب با سرعت زیاد افزوده می‌شود تا محلول پلیمر به دست آید. علی‌رغم امتیاز این روش، منابع و مراجع کمی در این زمینه در دسترس است.

۶-۳ فرایند مذاب داغ

فرایند مذاب داغ شامل درپوش گذاشتن (Capping) پیش‌پلیمر با انتهای NCO به وسیله اوره در دمای بیشتر از 130°C برای تشکیل بیوره است. پلی‌یورتان درپوش گذاشته شده (ممکن است عاری از حلال باشد) در دمای حدود 100°C در آب پراکنده می‌شود تا گرانشی به حداقل برسد و گسترش زنجیر در مجاورت آب به وسیله فرمالدهید انجام و گروه‌های متیلول تشکیل می‌شود و طی فرایند پلیمر شدن تراکمی پلی‌یورتان اوره به دست می‌آید. شکل ۷، طرح‌واره ساده‌ای از این فرایند را نشان می‌دهد [۱۳].

۶-۴ فرایند کتیمین‌کتازین

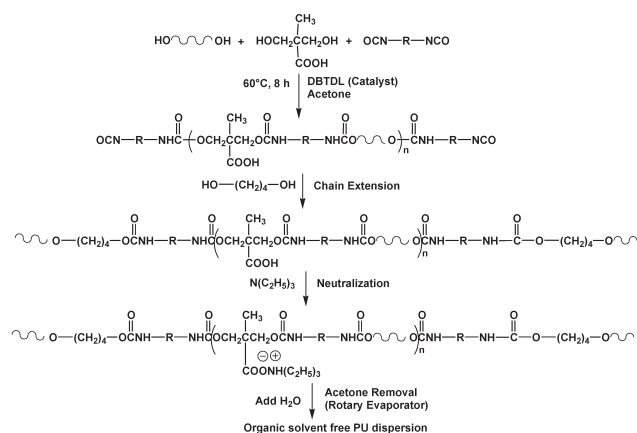
فرایند کتیمین‌کتازین در واقع نوع دیگر فرایند اختلاط پیش‌پلیمر است. عامل زنجیرافزاینده، دی‌آمین بلوکه شده با کتون (کتیمین) یا هیدرازین بلوکه شده با کتون (کتازین)



شکل ۷ فرایند مذاب داغ در تشکیل پراکنده‌های پلی‌یورتانی [۱۳].

ذرات آن‌ها است. بسته به نوع گروه‌های یونی، حداقل مقدار ممکن از مرکز یونی برای داشتن یونومر پلی‌یورتانی پایدار مورد نیاز است. همچنین، برهم‌کنش بین یون و یون مخالف برای دستیابی به پراکنده پایدار مهم است. مقدار یون، درجه خنثی‌سازی، نوع ترکیب یونی، یون مخالف، وزن مولکولی فاز نرم و مقدار حلال به طور چشمگیری روی اندازه ذرات پراکنده پلی‌یورتانی مؤثر است. اثر استون روی اندازه ذرات و سازوکار سنتز امولسیون و اثر خنثی‌سازی در پراکنده‌های پلی‌یورتانی مطالعه شده است. علاوه بر موارد ذکر شده، شرایط واکنش مانند دما، روش‌های گسترش زنجیر، سرعت هم زدن و افزودن آب بر خواص امولسیون به دست آمده مؤثر است [۴۳].

فرایند امولسیون‌سازی پیش‌پلیمر برای سنتز پراکنده‌های یورتانی در صنعت پوشش استفاده می‌شود در حالی که فرایند استون برای تهیه پراکنده‌های یورتانی در کاربردهای چسب به کار می‌رود. به عنوان نمونه، پیش‌پلیمر از طریق واکنش دی‌ال مناسب و مقدار اضافی دی‌ایزوسیانات به دست می‌آید. امولسیون‌کننده داخلی یا ماده فعال سطحی (Surfactant)، بخشی از زنجیره اصلی پلیمر را تشکیل می‌دهد و به مخلوط، افزوده می‌شود تا پلیمر در آب پراکنده شود. حلال آلی به عنوان مثال N متیل پیرولیدون (NMP) تقریباً ۱۵٪ وزنی برای حل کردن ماده فعال سطحی داخلی و کاهش گرانشی محیط استفاده می‌شود. در نهایت، پیش‌پلیمر در آب پراکنده شده و به دنبال آن با یک دی‌آمین محلول در آب، گسترش زنجیر و افزایش جرم مولکولی پلیمر انجام می‌شود. فرایند استون بعد از فرایند پیش‌پلیمر بیشترین روش مورد استفاده در سنتز پراکنده‌های یورتانی



شکل ۶ فرایند استون [۴۱].

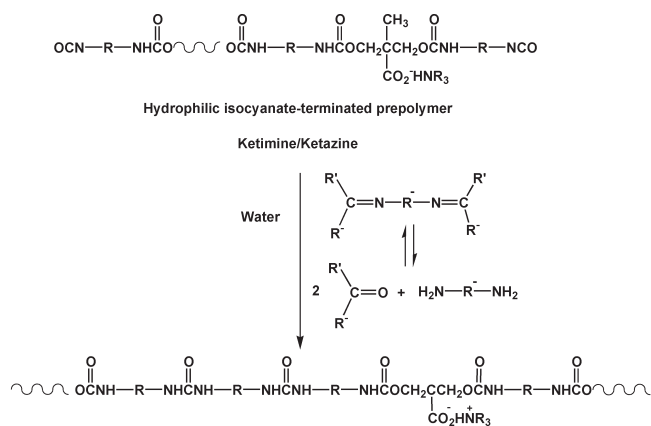
با افزایش جرم مولکولی پلی‌ال، ذرات به شکل کشیده و نامنظم حاصل می‌شوند. امروزه، استفاده از روش‌های سریع و خودکار قابل قیاس با روش‌های آزمایشگاهی، ترجیح داده می‌شود. در سال‌های اخیر، سامانه‌ای خودکار برای تولید پراکنه‌های پلی‌یورتانی به کار گرفته شده است [۴۵]. به این ترتیب، آزمایش‌های سنتز پلی‌یورتان با استفاده از عوامل فرایند برای بهینه کردن روش قابل کاربرد در سامانه راکتور خودکار انجام گرفت. متغیرهای فرایند از جمله طراحی همزن، سرعت ختنی کردن، سرعت پخش آب، تغییر داده شد تا خواص مورد نظر و دلخواه در محصول نهایی ایجاد شود. امتیاز دیگر این سامانه، ایجاد نتایج همسان به واسطه ورود کنترل شده ختنی‌کننده، آب و زنجیرافزاینده است. مطالعات نشان داد که سرعت افزودن آب مهم‌ترین عامل در خواص نهایی محصول است. این تحقیق، روش‌های مفیدی در چگونگی بهینه‌سازی خواص پلی‌یورتان‌های آبی و خواص نهایی محصول از جمله اندازه ذرات ارائه می‌دهد.

۷ نتیجه‌گیری

محصولات پلی‌یورتانی پوششی معمولاً شامل مقدار قابل توجهی از حلال‌های آلی هستند. بنابراین، به تدریج سعی در جایگزینی آن‌ها با پلی‌یورتان‌های آبی (به دلیل سلامت و ایمنی محیط زیست) می‌شود. تخییر ترکیبات آلی فرار در فرمول‌بندی پوشش‌ها، جوهر و رنگ، سبب تغییر زیادی در کیفیت هوا می‌شود. در نتیجه، امروزه سعی بر این است که محصولاتی ساخته شود که دوست‌دار محیط زیست بوده، ورود ترکیبات آلی فرار به اتمسفر را به حداقل برسانند. در بین گزینه‌های مختلف برای بهبود فناوری جدید، آب بهترین انتخاب برای فرمول‌بندی پوشش‌ها است. برای کاهش حذف آلودگی، حلال‌های آلی بایستی به طور جزئی یا کامل از فرمول‌بندی حذف و به جای آن‌ها حلال‌های بی‌خطر مثل آب جایگزین شوند تا مقادیر VOCs به حداقل برسد. با توجه به تقاضای شدید برای ساخت مواد با آلودگی کم برای محیط زیست، تحول جدیدی در پلی‌یورتان‌های آبی ایجاد شده است. این مواد در کاهش آلودگی صنایع (به دلیل استفاده صنایع از حلال‌های گران قیمت و مضر برای محیط زیست)، توانایی زیادی دارند. پراکنه‌های پلی‌یورتانی آبی در محدوده وسیعی از کاربردها برای کاهش نشر حلال در اتمسفر اهمیت پیدا کرده‌اند.

است که به طور مستقیم با پیش‌پلیمر با انتهای NCO واکنش می‌دهد. در طول مرحله پراکنش آب، کتیمین یا کتازین آبکافت (Hydrolyzed) شده و به ترتیب دی‌آمین یا هیدرازین آزاد می‌شود و گسترش زنجیر اتفاق می‌افتد. این روش برای تهیه پراکنه‌های پلی‌یورتانی بر پایه دی‌ایزوسیانات‌های حلقوی که با آب واکنش پذیری زیادی دارند مناسب‌تر است و این خود مزیتی نسبت به فرایند اختلاط پیش‌پلیمر است. شکل ۸ نشان‌دهنده مراحل انجام این فرایند است [۱۳].

دو فرایند تعلیق پیش‌پلیمر و استون بیشترین کاربرد را در تهیه پلی‌یورتان‌های آبی دارند. به عنوان مثال، پلی‌یورتان‌های پایه آبی با مقادیر جامد (Solid Content) متفاوت تا ۵۰٪ توسط Li و همکارش سنتز شده است [۴۴]. سنتز پیش‌پلیمر براساس IPDI و پلی‌۱،۴-بوتیلن آدیپات گلایکول (PBA) با وزن‌های مولکولی متفاوت (۳۰۰۰ و ۲۰۰۰ و ۱۰۰۰) از طریق فرایند استون انجام شد. اثر مقدار DMPA، نسبت مولی NCO/OH و وزن مولکولی دی‌ال (فاز نرم) روی خواص پلی‌یورتان بررسی شد. پراکنندگی نوری دینامیکی نشان داد که با افزایش مقدار DMPA، ذرات کوچک با توزیع باریک به دست می‌آیند. نسبت مولی NCO/OH نقش مهمی در کنترل اندازه ذرات دارد. برای مثال هنگامی که $NCO/OH < 1/5$ باشد اندازه ذرات به آرامی کاهش می‌یابد. در حالی که در نسبت $NCO/OH = 1/7$ اندازه ذرات به مقدار بیشینه می‌رسد و هنگامی که این نسبت بیش از ۱/۷ است، اندازه ذرات به شدت کاهش می‌یابد. ذرات پراکنده شده در آب در پلی‌یورتان‌های حاصل از دی‌ال با جرم مولکولی ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ g/mol به شکل کروی اند ولی



شکل ۸ فرایند کتیمین‌کتازین [۱۳].

مراجع

1. Nelson A. M., Long T. E., "Synthesis, Properties, and Applications of Ion-containing Polyurethane Segmented Copolymers", *Macromol. Chem. Phys.*, 215, 2161-2174, **2014**.
2. Guo Y. H., Guo J. J., Li S. C., Li X., Wang G. S., Huang Z., "Properties and Paper Sizing Application of Waterborne Polyurethane Emulsions Synthesized with TDI and IPDI", *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 427, 53-61, **2013**.
3. Fang C., Zhou X., Yu Q., Liu S., Guo D., "Synthesis and Characterization of Low Crystalline Waterborne Polyurethane for Potential Application in Water-based ink Binder", *Prog. Org. Coat.*, 77, 61-71, **2014**.
4. Poussard L., Lazko J., Mariage J., Raquez J. M., Dubois P., "Biobased Waterborne Polyurethanes for Coating Applications: How Fully Biobased Polyols May Improve the Coating Properties", *Prog. Org. Coat.*, 97, 175-183, **2016**.
5. Zhang S., Chen Z., Guo M., Bai H., Liu X., "Synthesis and Characterization of Waterborne UV-curable Polyurethane Modified with Side-chain Triethoxysilane and Colloidal Silica", *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 468, 1-9, **2015**.
6. Liu N., Zhao Y., Kang M., Wang J., Wang X., Feng Y., Yin N., Li Q., "The Effects of the Molecular Weight and Structure of Polycarbonatediols on the Properties of Waterborne Polyurethanes", *Prog. Org. Coat.*, 82, 46-56, **2015**.
7. Jaudouin O., Robin J. J., Lopez-Cuesta J. M., Perrin D., Imbert C., "Ionomer-based Polyurethanes: a Comparative Study of Properties and Applications", *Polym. Int.*, 61, 495-510, **2012**.
8. Garcia- Pacios V., Jofre-Reche J. A., Costa, V., Colera M., Martin-Martinez J. M., "Coatings Prepared from Waterborne Polyurethane Dispersions Obtained with Polycarbonates of 1,6-Hexanediol of Different Molecular Weights", *Prog. Org. Coat.*, 76, 1484-1493, **2013**.
9. Chen, H., Chen D., Fan Q., Yu X., "Synthesis and Properties of Polyurethane Ionomers Based on Carboxylated Polycaprolactone", *J. Appl. Polym. Sci.*, 76, 2049-2056, **2000**.
10. Honarkar M., Barikani M., "Nanoclay Dispersion and its Effect on Properties of Waterborne Polyurethanes", *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, 26, 393-401, **2013**.
11. Honarkar M., Barmar M., Barikani M., "New Sulfonated Waterborne Polyurethane Dispersions: Preparation and Characterization", *J. Disper. Sci. Technol.*, 37, 1219-1225, **2016**.
12. Honarkar H., Barmar M., Barikani M., Shokrollahi P., "Synthesis and Characterization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-based Waterborne Polyurethane Nanocomposites", *Korean J. Chem. Eng.*, 33, 319-329, **2016**.
13. Szycher M., *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, 2nd ed., CRC Press, USA, **2013**.
14. Honarkar M., Barmar M., Barikani M., "Synthesis, Characterization and Properties of Waterborne Polyurethanes Based on Two Different Ionic Centers", *Fibers Polym.*, 16, 718-725, **2015**.
15. Zhou X., Li Y., Fang C., Li S., Cheng Y., Lei W., Meng X., "Recent Advances in Synthesis of Waterborne Polyurethane and Their Application in Water-based ink: A Review", *J. Mater. Sci. Technol.*, 31, 708-722, **2015**.
16. Ramesh S., Tharanikkarasu K., Mahesh G. N., Radhakrishnan G., "Synthesis, Physicochemical Characterization, and Applications of Polyurethane Ionomers: A Review", *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.*, 38, 481-509, **1998**.
17. Barikani M., Honarkar H., Barikani Me., "Synthesis and Characterization of Chitosan-based Polyurethane Elastomer Dispersions", *Monatsh. Chem.*, 141, 653-659, **2010**.
18. Manvi G. N., Jagtap R. N., "Effect of DMPA Content of Polyurethane Dispersion on Coating Properties", *J. Disper. Sci. Technol.*, 31, 1376-1382, **2010**.
19. Mishra A. K., Mishra R. S., Narayan R., Raju K. V. S. N., "Effect of Nano ZnO on the Phase Mixing of Polyurethane Hybrid Dispersions", *Prog. Org. Coat.*, 67, 405-413, **2010**.
20. Cakic S. M., Spirkova M., Ristic I. S., B-Simendic J. K., M-Cincovic M., Poreba R., "The Waterborne Polyurethane Dispersions Based on Polycarbonate Diol: Effect of Ionic Content", *Mater. Chem. Phys.*, 138, 277-285, **2013**.
21. Lee D. K., Tsai H. B., Yang Z. D., Tsai R. S., "Polyurethane Dispersions Derived from Polycarbonatediols by a Solvent-free Process", *J. Appl. Polym. Sci.*, 126, E275-E282, **2012**.

22. Lei L., Xia Z., Cao G., Zhong L., "Synthesis and Adhesion Property of Waterborne Polyurethanes with Different Ionic Group Contents", *Colloid Polym. Sci.*, 292, 527-532, **2014**.
23. Shin M., Lee Y., Rahman M., Kim H., "Synthesis and Properties of Waterborne Fluorinated Polyurethane-acrylate Using a Solvent-/Emulsifier-free Method", *Polymer*, 54, 4873-4882, **2013**.
24. Fang Z., Zhou M., Zhong J., Qi Y., Li L., Dong Q., "Preparation and Properties of Novel Ultraviolet-cured Waterborne Polyurethanes", *High Perform. Polym.*, 25, 668-676, **2013**.
25. Wang L, Yang B, Wang X. L., Tang X. Z., "A Novel Polymer Electrolyte Based on Polydioxolane Polyurethane with Na⁺ Single-ionic Conductivity" , *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, 1711-1719, **1999**.
26. Robila G., Buruiana T., Buruiana E. C., "Synthesis and Properties of Some Polyurethane Anionomers with Carboxylate Groups", *Eur. Polym. J.*, 35, 1305-1311, **1999**.
27. Charnetskaya A. G., Polizos G., Shtompel V. I., Privalko E. G., Kercha Y. Y., Pissis P. , "Phase Morphology and Molecular Dynamics of a Polyurethane Ionomer Reinforced with a Liquid Crystalline Filler", *Eur. Polym. J.*, 39, 2167-2174, **2003**.
28. Buruiana E. C., Buruiana T., Strat G., Strat M., "Synthesis and Optical Properties of New Polyurethane Cationomers with Anchored Stilbene Chromophores", *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 40, 1918-1928, **2002**.
29. Wu G. H., Hsu S. H., "Synthesis of Water-based Cationic Polyurethane for Antibacterial and Gene Delivery Applications", *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 146, 825-832, **2016**.
30. Chen F., Hehl J., Su Y., Mattheis C., Greiner A., Agarwal S., "Smart Secondary Polyurethane Dispersions", *Polym. Int.*, 62, 1750-1757, **2013**.
31. Zhang M., Hemp S. T., Zhang M., Allen M. H., Carmean Jr. R. N., Moore R. B., Long T. E., "Water-dispersible Cationic Polyurethanes Containing Pendant Trialkylphosphoniums", *Polym. Chem.*, 5, 3795-3803, **2014**.
32. Garrison T. F., Zhang Z., Kim H. J., Mitra D., Xia Y., Pfister D. P., Brehm-Stecher B. F., Larock R. C., Kessler M. R., "Thermo-mechanical and Antibacterial Properties of Soybean Oil-Based Cationic Polyurethane Coatings: Effect of Amine Ratio and Degree of Crosslinking", *Macromol. Mater. Eng.*, 299, 1042-1051, **2014**.
33. Gao R., Zhang M., Wang S. W., Moore R. B., Colby R. H., Long T. E., "Polyurethanes Containing an Imidazolium Diol-based Ionic-liquid Chain Extender for Incorporation of Ionic-Liquid Electrolytes", *Macromol. Chem. Phys.*, 214, 1027-1036, **2013**.
34. Krol P., Krol B., Stagracyński R., Skrzypiec K., "Waterborne Cationomer Polyurethane Coatings with Improved Hydrophobic Properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, 127, 2508-2519, **2013**.
35. Lu X., Wang Y., Wu X., "Investigation of Interaction of Polyester-polyurethanes and Their Zwitterionomers by Solid-state Nuclear Magnetic Resonance", *Polymer*, 33, 958-962, **1992**.
36. Cao J., Chen Y. W., Wang X., Luo X. L., "Enhancing Blood Compatibility of Bio Degradable Polymers by Introducing Sulfobetaine", *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, 97A, 472-479, **2011**.
37. Cao J., Yang M., Lu A., Zhai S., Chen Y., Luo X., "Polyurethanes Containing Zwitterionic Sulfobetaines and Their Molecular Chain Rearrangement in Water", *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, 101A, 909-918, **2013**.
38. Cakic S. M., Stamenkovic J. V., Djordjevic D. M., Ristic I. S., "Synthesis and Degradation Profile of Cast Films of PPG-DMPA-IPDI Aqueous Polyurethane Dispersions Based on Selective Catalyst", *Polym. Deg. Stab.*, 94, 2015-2022, **2009**.
39. Saetung A., Kaenhin L., Klinpituksa P., Rungvichaniwat A., Tulyapitak T., Munleh S., Campistrion I., Pilard J. F., "Synthesis, Characteristic, and Properties of Waterborne Polyurethane Based on Natural Rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, 124, 2742-2752, **2012**.
40. Hu X., Zhang X., Liu J., Dai J., "Synthesis, Characterization and Fluorescence Performance of a Waterborne Polyurethane-based Fluorescent Dye 4-amino-N-cyclohexyl-1,8-naphthalimide, WPU-ACN", *Polym. Int.*, 63, 453-458, **2014**.
41. Nanda A. K., Wicks D. A., "The Influence of the Ionic Concentration of the Polymer, Degree of Neutralization and Chain Extension on Aqueous Polyurethane Dispersions Prepared by the Acetone Process", *Polymer*, 47, 1805-1811, **2006**.
42. Sardon H., Irusta L., Fernandez-Berridi M. J., Luna J., Lansalot M., Bourgeat-Lami E., "Waterborne Polyurethane Dispersions Obtained by the Acetone Process: A Study of Colloidal Features", *J. Appl. Polym. Sci.*, 120, 2054-2062, **2011**.

43. Jhon Y. K., Cheong I. W., Kim J. H., "Chain Extension Study of Aqueous Polyurethane Dispersions", *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 179, 71-78, **2001**.
44. Li Q. A., Sun D. C., "Synthesis and Characterization of High Solid Content Aqueous Polyurethane Dispersions", *J. Appl. Polym. Sci.*, 105, 2516-2524, **2007**.
45. Nasrullah M. J., Bahr J. A., Gallagher-Lein C., Webster D. C., Roesler R. R., Schmitt P., "Automated Parallel Polyurethane Dispersion Synthesis and Characterization", *J. Coat. Technol. Res.*, 6, 1-10, **2009**.

واژه‌های کلیدی:

پلی لاکتیک اسید
استحکام ضربه
آلیاژ

بهبود استحکام ضربه و چقرمگی پلیمر زیست تخریب پذیر پلی لاکتیک اسید به روش آلیاژسازی با دیگر پلیمرها

جعفر خادمزاده یگانه*

قم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

پلیمرها به دلیل قابلیت‌های فراوان و قیمت ارزان به به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند. پلیمرها در محصولات مختلف، از وسایل و ابزارهای پیش‌پا افتاده و روزمره تا وسایل فوق‌پیشرفته و راهبردی، کاربرد دارند. امروزه زیاله‌های پلیمری یکی از بزرگ‌ترین معضلات زیست‌محیطی را در جهان امروز بوجود آورده‌اند که گریبان‌گیر بشریت شده است. اکثر پلیمرهای معمول در بازار غیرقابل بازگشت به محیط هستند و تجزیه آن‌ها و برگشت به محیط چند هزار سال طول می‌کشد. به منظور رفع این مشکل، محققان علوم زیستی در پی تولید پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر از منابع تجدیدشونده مانند گیاهان هستند. پلی لاکتیک اسید (PLA) به عنوان یکی از شناخته‌شده‌ترین مواد زیست‌تخریب‌پذیر مطرح است که از مواد مصرفی ۱۰٪ تجدیدپذیر تولید می‌شود. متأسفانه این پلیمر، شکننده بوده، استحکام ضربه پایینی دارد. یکی از موثرترین روش‌ها برای غلبه بر این مشکل، آلیاژ کردن PLA با دیگر پلیمرها است. در این پژوهش موثرترین و پرکاربردترین گرمانرم‌هایی که برای چقرمه‌سازی و افزایش استحکام ضربه PLA استفاده شده معرفی و آلیاژهای آن‌ها بررسی شده است. تأثیر نانو ذرات بر خواص این آلیاژها نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

khademzadeh@qut.ac.ir

۱ مقدمه

است. سازگارکننده‌ها به دلیل کاهش به هم پیوستگی (Coalescence) و کاهش تنش بین سطحی می‌توانند موجب ریزتر شدن ریخت‌شناسی شوند و همچنین از طریق افزایش شکست قطره‌های بزرگ، موجب ریزتر شدن و باریک شدن توزیع ذرات پراکنده می‌شوند. سازگارکننده همچنین باعث افزایش چسبندگی بین فازها می‌شود. مشاهده شده است که افزودن نانو ذرات به آمیزه‌های PLA با دیگر ترموپلاستیک‌ها به طور قابل توجهی باعث بهبود خواص مکانیکی آمیزه می‌شود.

در این پژوهش موثرترین و پرکاربردترین ترموپلاستیک‌هایی که برای چقرمه‌سازی و افزایش استحکام ضربه PLA استفاده شده معرفی و آلیاژهای آن‌ها بررسی شده است. تأثیر نانو ذرات بر خواص این آلیاژها نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

۲ آلیاژهای پلیمر PLA

۲-۱ آمیزه PLA/EVA

اتیلن‌وینیل‌استات (EVA) کوپلیمر اتیلن و وینیل‌استات (VA) است که بسته به خواص مورد نظر معمولاً میزان وینیل‌استات در آن بین ۱۰ الی ۴۰ درصد است. این ماده، پلیمری است که از نظر نرمی و انعطاف‌پذیری مانند الاستومرها بوده ولی از نظر قابلیت فرآوری مشابه مواد ترموپلاستیک است. EVA در بسیاری از کاربردهای الکتریکی قابل رقابت با مواد لاستیکی و وینیلی است. علاوه بر این به دلیل ویژگی‌هایی همچون وزن کم، نداشتن بوی زیاد، شکل‌پذیری در قالب، شفافیت و قیمت پایین‌تر در مقایسه با لاستیک طبیعی کاربردهای گسترده‌ای پیدا کرده است. برای بهبود خواص ضربه و افزایش چقرمگی پلیمرهای دیگر از جمله پلیمر PLA می‌توان آن‌ها را با کوپلیمر EVA آلیاژ کرد [۴و ۵].

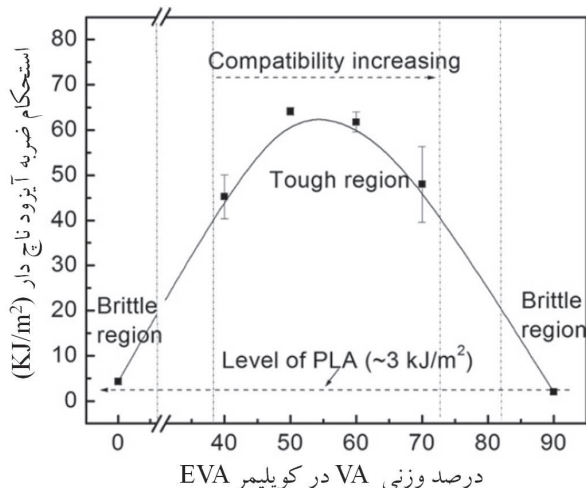
عامل کنترل‌کننده در تعیین سازگاری بین EVA و PLA و در نتیجه خواص نهایی آلیاژ آن‌ها، مقدار وینیل‌استات کوپلیمر EVA است. ما و همکارانش تأثیر مقدار وینیل‌استات در کوپلیمر EVA را بر خواص آمیزه بررسی کرده‌اند [۶]. در شکل ۱ ریخت‌شناسی آمیزه‌های ۸۰/۲۰ PLA/EVA که در آن‌ها از EVA های حاوی مقادیر مختلف VA استفاده شده نشان داده شده است. در نمونه‌ای که در آن از EVA با مقدار وینیل‌استات ۰٪ (در حقیقت پلی‌اتیلن) استفاده شده است سطح مشترک دو فاز بسیار ضعیف بوده و هیچگونه

امروزه پلاستیک‌ها به عنوان ماده سنتزی و مصنوعی نقش بسیار مهمی در تولیدات صنایع مختلف ایفا می‌کنند. خواص منحصر به فرد و بسیار خوب پلاستیک‌ها و نیز آلیاژهای آن‌ها باعث شده که جایگزین بسیار مناسبی برای فلزات، چوب، شیشه و لاستیک‌ها در کاربردهای مختلف باشند. از سوی دیگر، کاربردهای وسیع و تولیدات روز افزون پلاستیک‌ها سبب مشکلات عمده از نظر زیست‌محیطی شده به گونه‌ای که پلاستیک‌ها به عنوان یکی از عمده‌ترین آلاینده‌های محیط‌زیست از طرف سازمان جهانی محیط‌زیست معرفی شده‌اند. آلودگی زیست‌محیطی حاصل از این محصولات ناشی از ماندگاری و عدم تجزیه این پلاستیک‌ها در محیط به مدت ۳۰۰ الی ۴۰۰ سال است. پلاستیک‌های مصنوعی توسط موجودات زنده و ذره‌بینی، قابل مصرف و تجزیه نبوده و به مدت طولانی به همان شکل در محیط پایدار می‌مانند [۱].

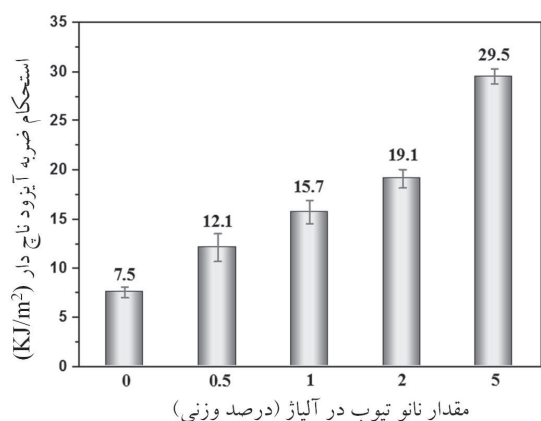
در طول چند دهه اخیر و با توجه به مسائل زیست‌محیطی و نیز به دلیل محدود بودن منابع نفتی، صنایع پلاستیک تشویق به مصرف پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر (تجزیه‌پذیر) شده‌اند. پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر به دلیل این‌که طی مدت زمانی حداکثر تا چند سال تجزیه و تفکیک شده، به چرخه محیط زیست باز می‌گردند، جایگزین مناسبی برای پلاستیک‌های معمولی هستند. پلی‌لاکتیک‌اسید (PLA) به عنوان یکی از شناخته‌شده‌ترین مواد زیست‌تخریب‌پذیر مطرح است که از مواد مصرفی ۱۰۰٪ تجدیدپذیر تولید می‌شود. پلی‌لاکتیک‌اسید به سهولت با فرایند آب‌کافت، در شرایط مناسب، به طور کامل تخریب و تجزیه شده و سپس به کود تبدیل می‌شود [۲]. در صنعت، اسیدلاکتیک را با گرم کردن و تخمیر کربوهیدرات‌هایی مانند ساکاروز، ملاس چغندر و ملاس نیشکر یا از نشاسته‌های گوناگون تولید می‌کنند و در ادامه به روش شیمیایی به پلی‌لاکتیک‌اسید تبدیل می‌شود. پلیمر PLA شفافیت و مدول کشسانی زیادی دارد و می‌توان آن را به دلیل گرمانرم بودن همانند پلاستیک‌های مرسوم، فرآوری کرد. با وجود این خواص قابل توجه، این پلیمر شکننده بوده و دارای استحکام ضربه پایینی است که تا حدودی کاربردهای PLA را محدود می‌کند [۳].

از موثرترین روش‌ها برای غلبه بر این مشکل، آلیاژ کردن PLA با پلیمرهای چقرمه در حضور سازگارکننده

نتایج تأثیر استفاده از نانو ذرات در آمیزه PLA/EVA، بر استحکام ضربه آن نشان می‌دهد که نانو ذرات می‌توانند به طور قابل توجهی باعث بهبود استحکام ضربه آمیزه شوند. به عنوان مثال در شکل ۳ تأثیر افزودن نانولوله بر استحکام ضربه PLA حاوی ۲۰٪ از EVA که محتوای وینیل استات آن ۵۰٪ است، بررسی شده است [۷]. مشاهده می‌شود که افزودن نانوذرات و افزایش کسر حجمی آن به طور قابل توجهی باعث افزایش استحکام ضربه شده است. این امر به دلیل مهاجرت نانوذرات به سطح مشترک دو پلیمر است که موجب افزایش چسبندگی دو پلیمر و در نتیجه قابلیت انتقال تنش به فاز پراکنده می‌شود.



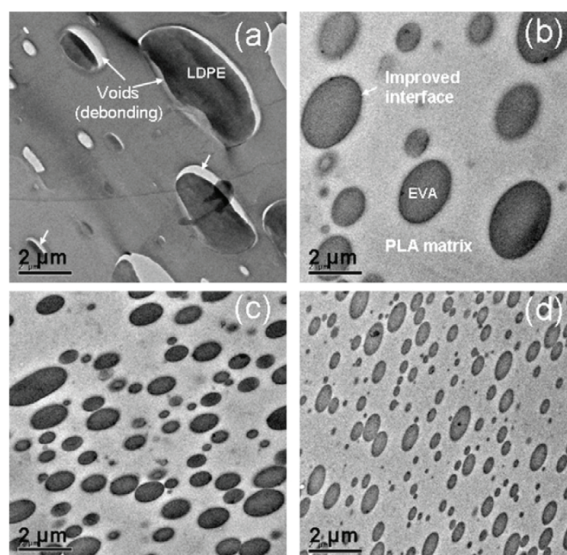
شکل ۲ استحکام ضربه آمیزه ۸۰/۲۰ PLA/EVA به صورت تابعی از مقدار VA در کوپلیمر EVA [۶].



شکل ۳ استحکام ضربه آمیزه ۸۰/۲۰ PLA/EVA در حضور مقادیر مختلف نانولوله [۷].

چسبندگی بین قطرات EVA و ماتریس PLA وجود ندارد. به علاوه اندازه قطرات درشت است. در نمونه‌ای که از EVA حاوی ۴۰٪ کومونر VA استفاده شده، اندازه قطرات کوچک‌تر شده، سطح مشترک قوی بین دو فاز ایجاد می‌شود. با افزایش بیشتر مقدار VA اندازه قطرات EVA به طور قابل توجهی کوچک‌تر می‌شود. این تصاویر نشان می‌دهند که با افزایش میزان وینیل استات در کوپلیمر و افزایش قطبیت آن، سازگاری بین قطره و ماتریس افزایش می‌یابد.

در شکل ۲ تأثیر میزان وینیل استات بر استحکام ضربه آمیزه نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود با افزایش میزان وینیل استات استحکام ضربه آمیزه به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و در مقدار ۵۰٪ وینیل استات بیشترین مقدار استحکام ضربه به دست می‌آید و بعد از آن با افزایش بیشتر مقدار وینیل استات استحکام ضربه روند کاهشی به خود می‌گیرد. بهبود خواص ضربه با افزایش مقدار وینیل استات تا میزان ۵۰ درصد را می‌توان به افزایش سازگاری بین PLA و EVA با افزایش قطبیت EVA نسبت داد. اما با افزایش بیشتر مقدار وینیل استات، کوپلیمر EVA به طور قابل توجهی قطبی شده، دمای انتقال شیشه‌ای آن، T_g ، افزایش می‌یابد که منجر به کاهش خواص لاستیکی آن می‌شود. در نتیجه مقدار بهینه‌ی وینیل استات در کوپلیمر وینیل استات برای بهبود استحکام ضربه PLA حدود ۵۰٪ است.



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از آمیزه ۸۰/۲۰ PLA/EVA که مقدار VA در EVA برابر است با: (a) ۰٪، (b) ۲۰٪، (c) ۵۰٪، (d) ۷۰٪ [۶].

۲-۲ آمیزه PLA/PC

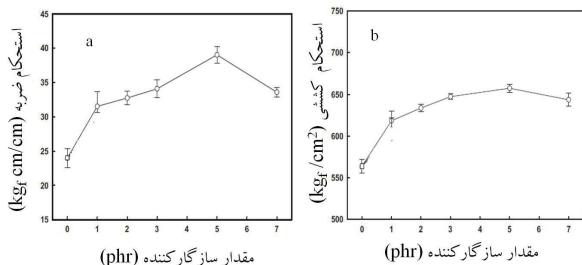
در شکل ۵ تغییرات استحکام ضربه و استحکام کششی بر حسب مقدار سازگارکننده نشان داده شده است. همان‌طور که از تصاویر SEM قابل پیش‌بینی بود؛ با افزایش مقدار سازگارکننده استحکام ضربه و استحکام کششی، افزایش می‌یابند. با توجه به تصاویر SEM میزان بهینه سازگارکننده، ۵ phr است. تاکنون تأثیر هیچ‌گونه نانوذره‌ای بر خواص مکانیکی آمیزه PLA/PC بررسی نشده است.

۲-۳ آمیزه PLA/ABS

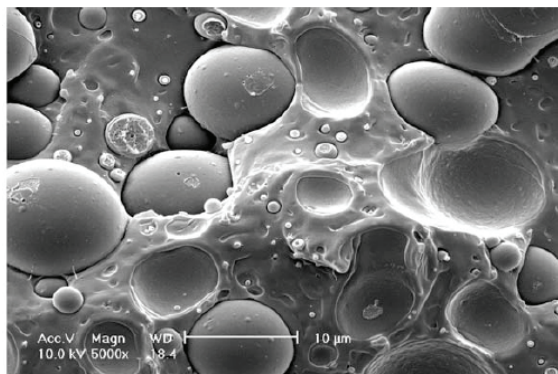
اکریلونیتریل بوتادین استایرین (ABS) از پلیمرشدن استایرین و اکریلونیتریل در حضور پلی‌بوتادین به دست می‌آید. علت اصلی کاربرد این نوع پلیمر، خواص ترکیبی تقریباً بی‌نظیر یعنی سختی و چقرمگی بالای آن است. اکریلونیتریل در این نوع پلیمر باعث افزایش استحکام و مقاومت شیمیایی می‌شود. بوتادین خاصیت چقرمگی و استحکام ضربه‌ای را افزایش می‌دهد و استایرین برای افزایش سختی و جلا مورد استفاده قرار می‌گیرد. مقاومت این پلاستیک در برابر مواد شیمیایی، حلال‌ها و رطوبت، مناسب است. از طرف دیگر، توانایی آن برای آمیخته شدن به منظور افزایش سختی

پلی‌کربنات (PC) یکی از پرکاربردترین پلاستیک‌های مهندسی است که ویژگی‌های آن عبارتند از: شفافیت عالی، استحکام و چقرمگی عالی، مقاومت شکست و ضربه، مقاومت حرارتی و پایداری جوی مناسب، فرایندپذیری خیلی خوب (تزریق و اکستروژن). برای بهبود خواص ضربه و افزایش چقرمگی پلیمرهای دیگر از جمله پلیمر PLA می‌توان آن‌ها را با پلیمر PC آلیاژ کرد [۵].

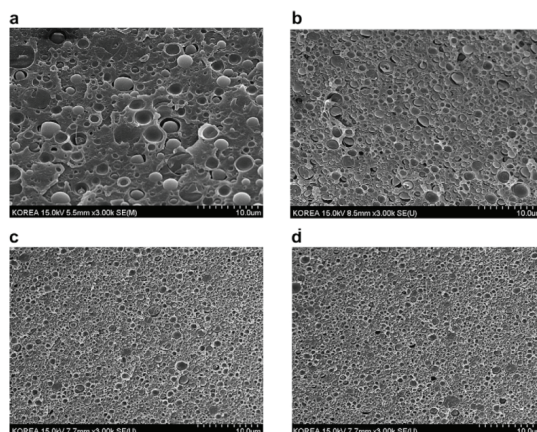
لی و همکارانش تأثیر مقدار سازگارکننده را بر خواص مکانیکی آمیزه ۷۰/۳۰ PLA/PC بررسی کرده‌اند [۸]. در این کار از کوپلیمر استایرین-اکریلونیتریل مالئیکه (SAN-g-MAH) به عنوان سازگارکننده استفاده شده است که گروه مالئیک انیدرید موجود در این کوپلیمر در حین اختلاط با پلیمر PLA واکنش داده، کوپلیمر SAN-g-PLA بوجود می‌آید. این کوپلیمر به سطح مشترک دو فاز نفوذ کرده و بلوک SAN آن با پلیمر PC و شاخه‌های PLA آن نیز با پلیمر PLA برهمکنش خواهد داشت که منجر به ایجاد سطح مشترکی قوی بین دو فاز می‌شود. در شکل ۴ تصاویر SEM آمیزه PLA/PC خالص و در حضور مقادیر مختلف سازگارکننده SAN-g-MAH نشان داده شده است. در نمونه فاقد سازگارکننده، سطح مشترک ضعیف بین دو پلیمر، مشاهده می‌شود و چسبندگی بین قطرات PC و ماتریس PLA وجود ندارد. اما با افزودن سازگارکننده و افزایش مقدار آن اندازه قطرات PC به طور قابل توجهی کوچک‌تر می‌شود و چسبندگی بین دو فاز بهبود می‌یابد.



شکل ۵ نمودارهای استحکام ضربه (a) و استحکام کششی (b) بر حسب مقدار سازگارکننده [۸].



شکل ۶ تصویر SEM آمیزه ۷۰/۳۰ PLA/ABS [۹].



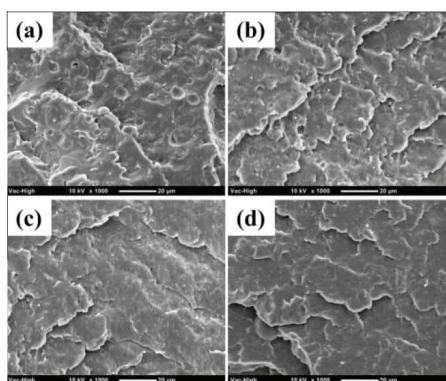
شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از آمیزه ۷۰/۳۰ PLA/PC که مقدار سازگارکننده SAN-g-MAH در آن برابر است با: ۰ phr (a)، ۲ phr (b)، ۵ phr (c)، ۷ phr (d) [۸].

سازگارکننده، دیده می‌شود. نمونه بدون سازگارکننده رفتار شکننده نشان می‌دهد و با افزودن سازگارکننده، رفتار آمیزه چقرمه می‌شود.

۲-۴ آمیزه PLA/PCL

پلی‌کاپرولاکتون پلیمری نیمه‌بلوری با چقرمگی و مقاومت ضربه بالا است. این پلیمر به دلیل ساختار انعطاف‌پذیر، زیست‌سازگاری، غیرسمی بودن محصول حاصل از تخریب آن و نرخ پایین زیست‌تخریب‌پذیری در پزشکی، کاربرد فراوانی پیدا کرده است. از محدودیت‌های اصلی این پلیمر قیمت بالای آن در مقایسه با دیگر پلیمرها است. محققان زیادی بر چقرمه‌سازی PLA با استفاده از PCL تمرکز کرده‌اند. زیرا PCL نیز زیست‌تخریب‌پذیر است و در نتیجه آمیزه PLA/PCL به طور کامل زیست‌تخریب‌پذیر است [۱۰].

زنگ و همکارانش تأثیر مقدار ۲۰٪ از پلیمر PCL را بر خواص مکانیکی PLA در حضور مقادیر مختلف سازگارکننده بررسی کرده‌اند [۱۱]. از کوپلیمر دو بلوکی که یکی از بلوک‌های آن پلیمر PLA و بلوک دیگر PCL بوده (با نماد اختصاری LACL) به عنوان سازگارکننده استفاده شده است. در شکل ۹ ریخت‌شناسی آمیزه خالص و نیز در حضور مقادیر مختلف سازگارکننده نشان داده شده است. در نمونه بدون سازگارکننده قطرات PCL با اندازه ۱ الی ۵ میکرومتر درون ماتریس PLA پخش شده‌اند. با افزودن ۵ درصد سازگار کننده، قطر قطرات به کمتر از ۱ میکرومتر کاهش پیدا کرد که نشان دهنده موثر بودن کوپلیمر در ایجاد سازگاری بین دو فاز است. با افزایش مقدار بیشتری از سازگارکننده، تشخیص فازها و سطح مشترک از یکدیگر مشکل شده و سازگارکننده باعث امتزاج پذیری دو پلیمر شده است.



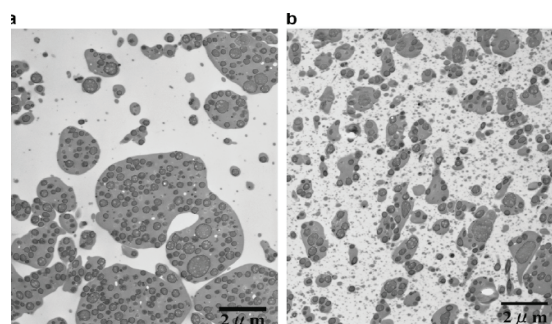
شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از آمیزه ۸۰/۲۰ PLA/PCL که درصد وزنی سازگارکننده در آن برابر است با: (a) ۰، (b) ۵، (c) ۱۰، (d) ۲۰ [۱۱].

و انعطاف‌پذیری در طیف بالا است. کوپلیمر ABS این ویژگی را نیز دارد که با دیگر پلیمرها ترکیب شده، آلیاژی با مقاومت ضربه‌ای بیشتر را به وجود آورد [۵].

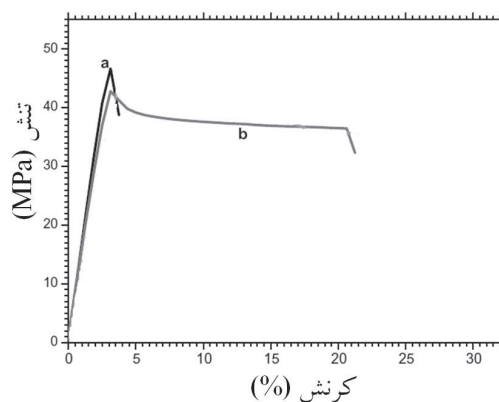
لی و همکارانش تأثیر پلیمر ABS را بر خواص مکانیکی PLA بررسی کرده‌اند [۹]. برای این منظور از آمیزه PLA/ABS ۷۰/۳۰، در حضور سازگارکننده SAN-GMA (کوپلیمر استایرن-اکریلونیتریل که بر آن گروه‌های گلیسیدل متاکریلات قرار گرفته است) استفاده شده است.

در شکل ۶ تصویر SEM آمیزه PLA/ABS ۷۰/۳۰ خالص و بدون سازگارکننده نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که اندازه قطرات ABS درشت بوده، سطح مشترک بین دو فاز بسیار ضعیف است که نشان دهنده این است که این دو پلیمر کاملاً ناسازگار هستند. در شکل ۷ تصویر آمیزه خالص و در حضور ۵ phr از سازگارکننده نشان داده شده است. در حضور سازگارکننده، اندازه قطرات به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد و کوپلیمر SAN-GMA موجب سازگاری دو فاز شده است.

در شکل ۸ منحنی تنش کرنش آمیزه خالص و آمیزه حاوی



شکل ۷ تصاویر TEM از آمیزه PLA/ABS ۷۰/۳۰ حاوی سازگارکننده به میزان (a) ۰ درصد (b) ۵ درصد [۹].

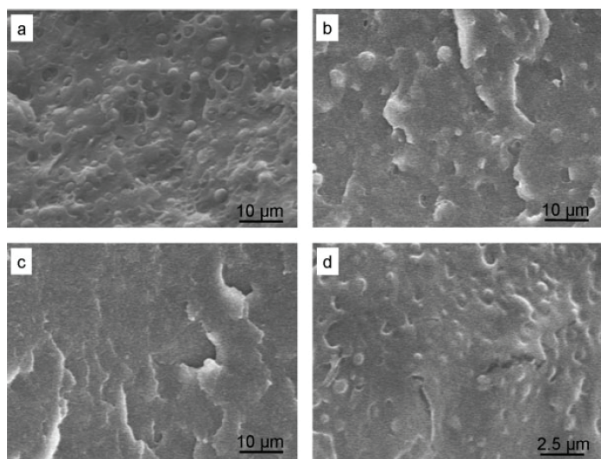


شکل ۸ منحنی تنش کرنش آمیزه PLA/ABS ۷۰/۳۰ حاوی سازگارکننده به میزان (a) ۰ درصد (b) ۵ درصد [۹].

۲-۵ آمیزه PLA/PSB

پلی بوتیلن سوکسینات (PBS) پلیمری نیمه بلوری است که با توجه به جرم مولکولی، Tg آن در حدود 50°C - الی 10°C - و دمای ذوب آن در محدوده 120°C - 90°C قرار دارد. این پلیمر زیست سازگار و زیست تخریب پذیر بوده، 100% از منابع تجدیدپذیر به دست می آید. پلیمر PBS استحکام ضربه و چقرمگی بالایی دارد که امروزه برای بهبود استحکام ضربه PLA با آن آلیاژ می شود که آمیزه حاصل نیز کاملاً زیست تخریب پذیر است [۱۳].

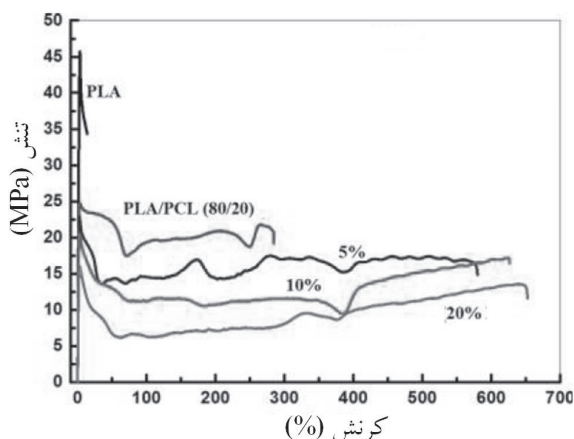
و ننگ و همکارانش تأثیر افزودن 20% از پلیمر PBS در حضور مقادیر مختلف دی کیومیل پراکسید (DCP) به عنوان سازگارکننده واکنشی بر خواص مکانیکی PLA را بررسی کردند. در شکل ۱۲ ریخت شناسی آمیزه خالص و نیز آمیزه در حضور مقادیر مختلف سازگارکننده DCP نشان داده شده است. در شکل ۱۲a مشاهده می شود که اندازه قطرات نسبتاً درشت است و ایجاد حفرات بعد از شکستن نمونه در مرحله آماده سازی آن برای آزمون SEM، بیانگر جدا شدن قطرات PBS از ماتریس PLA به دلیل سطح مشترک ضعیف است. عدم مشاهده حفرات بعد از افزودن 0.05 phr از سازگارکننده DCP (شکل ۱۲b) به دلیل افزایش چسبندگی بین دو فاز در سطح مشترک است. در حضور 0.1 phr از سازگارکننده اندازه قطرات به طور قابل توجهی کاهش می یابد به طوری که از فاز زمینه قابل تشخیص نیستند (شکل ۱۲c). در شکل ۱۲d تصویر آمیزه حاوی 0.1 phr از



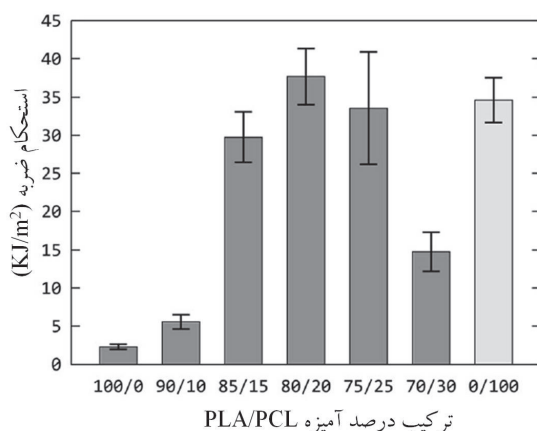
شکل ۱۲ تصاویر SEM از سطح شکست آمیزه PLA/PSB خالص (قسمت a) و در حضور مقادیر مختلف سازگار کننده: 0.05 phr-d ، 0.1 phr-c ، 0.1 phr-d (با بزرگنمایی بیشتر) [۱۴].

منحنی تنش کرنش PLA، آمیزه PLA/PCL در حضور مقادیر مختلف سازگارکننده در شکل ۱۰ نشان داده شده است. مشاهده می شود که PLA رفتاری شکننده دارد و کرنش در نقطه شکست آن مقدار کم 14% است. این مقدار برای آمیزه PLA/PCL خالص بدون سازگارکننده به طور قابل توجهی افزایش پیدا کرده و به مقدار 284% می رسد که نشان می دهد PCL در چقرمه سازی PLA بسیار موثر است. با افزودن فقط 5% درصد سازگارکننده کرنش در شکست به مقدار قابل توجه 580% می رسد.

استافینسکا و همکارانش تأثیر کسر حجمی PCL و نیز نانوذرات دی اکسید تیتانیم (TiO_2) را بر خواص مکانیکی آمیزه PLA/PCL بررسی کرده اند [۱۲]. در شکل ۱۱ مشاهده می شود مقدار بهینه PCL برای بهبود استحکام ضربه PLA مقدار 20% است. در این کار نتیجه گرفته شده است که با افزودن نانو ذرات TiO_2 استحکام ضربه آمیزه کاهش می یابد.



شکل ۱۰ منحنی تنش کرنش PLA خالص و آمیزه PLA/PCL $80/20$ حاوی مقادیر مختلف سازگارکننده [۱۱].



شکل ۱۱ استحکام ضربه برای ترکیب درصدهای مختلف آمیزه PLA/PCL [۱۲].

جدول ۱ خواص مکانیکی پلیمر PLA و آمیزه های PLA/PBS/DCP [۱۴].

نمونه ها PLA/PBS/DCP	استحکام ضربه آیزود ناچ دار (KJ/m ²)	استحکام کششی (MPa)	کرنش در شکست (%)
۱۰۰/۰/۰	۲/۵±۰/۵	۶۹/۳±۰/۹	۴±۰/۴
۸۰/۲۰/۰	۳/۷±۰/۳	۵۶/۴±۱/۰	۲۵۰±۴۰
۸۰/۲۰/۰,۰۵	۱۲/۱±۱/۳	۵۰/۰±۰/۶	۲۷۷±۴۵
۸۰/۲۰/۰,۱	۳۰/۰±۲/۷	۴۹/۳±۰/۹	۲۴۹±۴۰
۸۰/۲۰/۰,۱۵	۱۸/۷±۱/۰	۴۵/۱±۰/۵	۲۵۴±۵۷
۸۰/۲۰/۰,۲	۱۴/۶±۲/۵	۴۴/۷±۰/۲	۲۵۲±۴۲

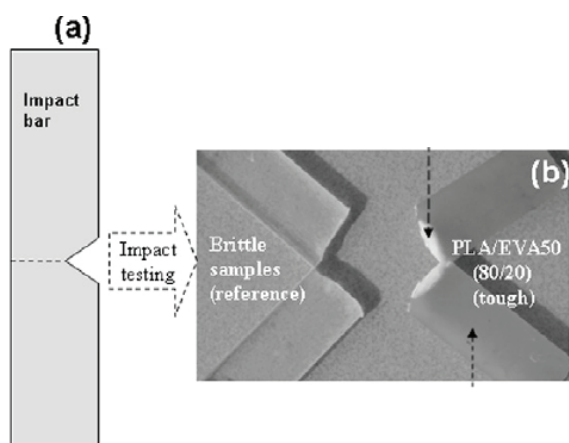
می شود ولی چندان مطلوب نیست چون می تواند به عنوان نقطه تمرکز تنش عمل کرده و باعث افت خواص شود. در نظریه ترکچه زایی بیان شده است که اگر در هنگام اعمال نیرو تعداد زیادی ترکچه ایجاد شود، کل نیروی وارد شده صرف تشکیل ترکچه ها شده، انرژی برای رشد باقی نمی ماند. افزودن فاز لاستیکی باعث افزایش تعداد ترکچه ها می شود. ترکچه در جهت عمود بر اعمال تنش ایجاد شده، رشد می کند و وقتی به لاستیک می رسد به دلیل تفاوت نسبت پوآسون لاستیک و پلاستیک، لاستیک در جهت اعمال تنش تغییر شکل می دهد که باعث می شود مجموعه ای از ترکچه های جدید در پلاستیک ایجاد شود و تعداد آن ها افزایش یابد. هر چقدر نسبت پوآسون فاز اصلاح کننده، لاستیکی بوده، قابلیت تغییر شکل آن بیشتر باشد یا به عبارت دیگر مدول آن پایین تر باشد، کارایی لاستیک بیشتر است. رشد ترکچه تا جایی ادامه پیدا می کند که به یک ذره لاستیکی یا به ترکچه دیگری برخورد کند. به این ترتیب شدت تمرکز تنش کاهش می یابد. برای رخ دادن این پدیده نیز باید سطح مشترک دو پلیمر قوی و چسبندگی مناسبی بین سطوح باشد تا عمل انتقال تنش به خوبی صورت گیرد، در غیر این صورت جدا شدن رخ می دهد [۱۵ و ۱۶].

در شکل ۱۳b نمونه سمت چپ نشان دهنده PLA شکسته شده در آزمون ایزود است که مشاهده می شود که در سطح شکست هیچ تغییری اتفاق نمی افتد. تصویر سمت راست، نمونه شکست PLA حاوی ۲۰٪ از پلیمر EVA است (بخش ۱-۲ را مشاهده کنید). سطح شکست سفید رنگ است

DCP با بزرگ نمایی بیشتر نشان داده شده است. نتایج افزودن مقادیر مختلف DCP بر خواص آمیزه PLA/PBS در جدول ۱ آورده شده است [۱۴]. مشاهده می شود کرنش در شکست PLA خالص در حدود ۴ درصد است که با افزودن ۲۰٪ از پلیمر PBS این مقدار به ۲۵۰٪ می رسد و در حضور ۰/۰۵٪ از DCP این مقدار به ۲۷۷ درصد می رسد. استحکام ضربه PLA خالص در حدود ۲/۵ است که با آلیاژ کردن آن با PBS مقدار آن به ۳/۷ می رسد که در حضور ۰/۱ درصد DCP در آمیزه مقدار آن به ۳۰ می رسد. همان طور که در جدول دیده می شود مقدار بهینه سازگار کننده حدود ۰/۱ است.

۳ سازوکار شکست PLA چقرمه شده با پلیمرهای لاستیکی

از اصلی ترین سازوکارهایی که برای افزایش استحکام ضربه PLA در حضور پلیمر با خواص لاستیکی ذکر شده است سازوکارهای حفره زایی (Cavitation) و ترکچه زایی (Crazing) است [۶]. در سازوکار حفره زایی ذرات الاستومری داخل ماتریس در اثر تنش پاره شده و ایجاد حفره می کند که در صورت قوی بودن ماتریس و سطح مشترک می تواند منجر به نوار برشی (Shear Band) و حتی جهت یافتگی مولکول ها در داخل حفره شود. تشکیل حفره و رشد آن باعث اتلاف انرژی می شود. این پدیده به شرط چسبندگی زیاد در سطح مشترک رخ می دهد. اگر سطح مشترک به اندازه کافی قوی نباشد ایجاد حفره منجر به جدا شدن (Debonding) می شود که اگرچه باعث اتلاف



شکل ۱۳ a- نمایی از نمونه قبل از شکست در آزمون ایزود PLA b- خالص (سمت راست) و PLA حاوی ۲۰٪ اصلاح کننده ضربه EVA، شکسته شده در آزمون ایزود [۶].

ارزان و موثر است. در تحقیق حاضر به معرفی پلیمرهایی که می‌توانند به طور موثر باعث افزایش چقرمگی PLA شوند پرداخته شد. استفاده از سازگارکننده مناسب می‌تواند باعث تقویت افزایش در استحکام ضربه آمیزه PLA با دیگر پلیمرها شود. مشاهده شد که استفاده از نانو ذرات در آلیاژهای PLA می‌تواند باعث افزایش چشمگیر در استحکام ضربه شود.

که به دلیل ایجاد حفره و ترکچه‌های ریز است و موجب اتلاف انرژی و چقرمه شدن PLA می‌شود [۶].

۴ نتیجه‌گیری

برای بهبود استحکام ضربه پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر پلی‌لاکتیک‌اسید آلیاژسازی با پلیمرهای مناسب روشی ساده،

مراجع

- Albertsson A.C., Huang S.J., *Degradable Polymers Recycling and Plastic Waste*, Marcel Dekker Inc., New York, **1995**.
- Platt D.K., *Biodegradable Polymers Market Report*, Smithers Rapra Limited, United Kingdom, **2006**.
- Wang Y., Wei Z., Li Y., "Highly Toughened Poly(lactide)/Epoxidized Poly(Styrene-Butadiene-*b*-styrene) Blends with Excellent Tensile Performance", *European Polymer Journal*, 85, 92–104, **2016**.
- Zhang N., Lu X., "Morphology and Properties of Super-Toughened Bio-based Poly(lactic acid)/Poly(Ethylene-co-vinyl acetate) Blends by Peroxide-induced Dynamic Vulcanization and Interfacial Compatibilization", *Polymer Testing*, 56, 354-363, **2016**.
- Utracki L. U., *Polymer Blends Handbook*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, **2002**.
- Ma P., Hristova-Bogaerds D.G., Goossens J.G.P., Spoelstra A.B., Zhang Y., Lemstra P.J., "Toughening of Poly(lactic acid) by Ethylene-co-vinyl Acetate Copolymer with Different Vinyl Acetate contents", *European Polymer Journal*, 48, 146–154, **2012**.
- Wang X. F., Zhang Z. X., Li J.L., Yang J. H., Wang Y., Zhang J. H., "Largely Improved Fracture Toughness of an Immiscible Poly(L-lactide)/Ethylene-co-vinyl Acetate Blend Achieved by Adding Carbon Nanotubes", *RSC Adv.*, 5, 69522–69533, **2015**.
- Lee J. B., Lee Y. K., Choi G. D., Na S. W., Park T. S., Kim W. N., "Compatibilizing Effects for Improving Mechanical Properties of Biodegradable Poly (Lactic acid) and Polycarbonate Blends", *Polymer Degradation and Stability*, 96, 553-560, **2011**.
- Li Y., Shimizu H., "Improvement in Toughness of Poly(L-lactide) (PLLA) Through Reactive Blending with Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer (ABS): Morphology and Properties", *European Polymer Journal*, 45, 738–746, **2009**.
- Vilay V., Mariatti M., Ahmad Z., Pasomsouk K., Todo M., "Improvement of Microstructures and Properties of Biodegradable PLLA and PCL Blends Compatibilized with a Triblock Copolymer", *Materials Science and Engineering A*, 527, 6930–6937, **2010**.
- Zhang C., Zhai T., Turng L. S., Dan Y., "Morphological, Mechanical, and Crystallization Behavior of Poly(lactide)/Polycaprolactone Blends Compatibilized by L-Lactide/Caprolactone Copolymer", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, 9505–9511, **2015**.
- Ostafinska A., Fortelny I., Nevalova M., Hodan J., Kredatusova J., Slouf M., "Synergistic Effects in Mechanical Properties of PLA/PCL Blends with Optimized Composition, Processing, and Morphology", *RSC Adv.*, 5, 98971–98982, **2015**.
- Zhou J., Wang X., Hua K., Duan C., Zhang W., Ji J., Yang X., "Enhanced Mechanical Properties and Degradability of Poly(Butylene succinate) and Poly(Lactic acid) Blends", *Iran. Polym. J.*, 22, 267–275, **2013**.
- Wang R., Wang S., Zhang Y., Wan C., Ma P., "Toughening Modification of PLLA/PBS Blends via In Situ Compatibilization", *Polymer Engineering and Science*, 49, 26-33, **2009**.
- ۱۵- عارف آذر احمد، شکوهی شیرین، مخلوطهای پلیمری (آلیاژها)، انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر، چاپ اول، تهران دانشگاه صنعتی امیرکبیر، **۱۳۸۹**.
- Kinloch A. J., Young J. R., *Fracture Behaviour of Polymers*, Springer Science&Business Media Dordrecht, United Kingdom, **2006**.

واژه‌های کلیدی:

نانوکامپوزیت

گرافن

پلی اتیلن

شناسایی ریز ساختار و بررسی خواص فیزیکی مکانیکی، الکتریکی، حرارتی و رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن بر پایه گرافن

بهروز جعفری، شکوفه حکیم*، محمد رضوی نوری

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده ...

گرافن متشکل از ساختار تک لایه‌ای از اتم‌های کربن است که در شبکه‌ای شش ضلعی به هم متصل شده‌اند و کشف آن در سال ۲۰۰۴ اتفاق افتاد. به دنبال این کشف، ساخت محصولات از صفحات گرافن اصلاح شده با روش‌های جدید تاکنون توسعه یافته است. اخیراً به علت خواص چشمگیر گرافن در مقادیر کم، در مقیاس صنعتی و آزمایشگاهی از آن استفاده شده است. همچنین نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلنی حاوی گرافن با ترکیب درصدهای متفاوت از این نانو ذره ساخته شده است. افزودن گرافن سبب بهبود قابل توجه خواص مکانیکی، الکتریکی و حرارتی پلی اتیلن‌ها شده که این نانوکامپوزیت‌ها را برای کاربردهای گوناگون مناسب می‌سازد. این مقاله در مورد نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلنی حاوی گرافن با روش ساخت گوناگون شامل روش بین لایه‌ای، پلیمر شدن درجا، روش سل ژل و اختلاط مستقیم بحث می‌کند. همچنین در ادامه به کاربردهای این نانوکامپوزیت‌ها در شاخه‌های متفاوتی مانند بسته‌بندی، خودروسازی، حسگرها، مواد وابسته به نیروی مغناطیس، لایه‌های نیمه‌هادی در کابل‌های ولتاژ بالا، محافظت در برابر تداخل امواج الکترومغناطیس و تخلیه الکترواستاتیکی اشاره شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

S.hakim@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

روشی مناسب برای حل مشکلات ذکر شده است [۲]. پس از گذشت تقریباً یک دهه از اولین کاربردهای ذرات نانو در علم مواد کامپوزیت، امروزه این گونه از مواد، کاربرد گسترده‌ای در تحقیقات و صنعت پیدا کرده‌اند. این مواد خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند به نحوی که به طور مثال در کامپوزیت‌ها گاهی اوقات با مقادیر بسیار کم (مانند ۱ تا ۵ درصد وزنی کل ترکیب) خواص بسیار بهتری نسبت به کامپوزیت‌های با ۲۰ تا ۳۰ درصد وزنی ذرات پرکننده در اندازه میکرومتری از خود نشان می‌دهند [۳]. در این راستا نانوکامپوزیت‌های برپایه گرافن یکی از شاخه‌های مهم در علم نانو را تشکیل می‌دهند. گرافن، صفحه‌ای تک لایه ای از اتم کربن است که دارای ساختار شش ضلعی و مشبک است و خواص منحصر به فردی مانند اثر کوانتوم هال (QHE)، مساحت سطح بالا ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)، شفافیت خوب (97.7%)، مدول یانگ بالا (1 TPa) و هدایت الکتریکی عالی ($3000-5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) دارد [۴].

نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلنی بر پایه گرافن خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی بالا، ممانعت در عبور گازها و تأخیر در روشن شدن شعله در مقابل پلیمر خام را بروز می‌دهند [۵-۶]. همچنین گزارش شده است که این نانوکامپوزیت‌ها خواص مکانیکی و الکتریکی بهتری نسبت به نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با خاک رس و دیگر پرکننده‌های کربنی دارند. جدول ۱ مقایسه خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی گرافن با نانولوله‌های کربنی (CNT)، نانو ذرات فولاد و پلیمرها را نشان می‌دهد [۷]. اگرچه نانو لوله‌های کربنی ممکن است خواص مکانیکی بهتری نسبت به گرافن نشان دهند ولی از لحاظ هدایت الکتریکی و حرارتی، گرافن خواص بهتری نسبت به نانو لوله‌های

پلی‌اولفین‌ها خانواده بسیار بزرگی از مواد پلاستیکی را تشکیل می‌دهند. این مواد شامل پلی‌اتیلن (PE)، پلی‌پروپیلن (PP) و موادی خاص مانند الاستومر اتیلن-پروپیلن و پلی‌۱-بوتن هستند. پلی‌اولفین‌ها به‌ویژه پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن در جهان بیشترین مصرف را نسبت به تولید دارند. خواص برجسته پلی‌اولفین‌ها مانند قیمت مناسب، قابلیت بازیافت، فرایندپذیری خوب، غیرسمی بودن، زیست‌سازگاری و هزینه تولید پایین باعث حجم انبوه استفاده از آن شده است [۱]. تخمین زده شده که بیش از ۶۰٪ از محصولات پلی‌الفین (PE و PP) به‌شکل ترکیب، به بازار جهانی معرفی شده است. در حالی که تنها حدود ۲۳٪ از حجم دیگر گرما نرم‌ها (Thermoplastic) به‌صورت ترکیب مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. این پلیمرها ساده‌ترین مواد در بین پلیمرهای مورد مطالعه هستند و کاربردهای فراوانی در کاشتنی‌های ارتوپدی (Orthopedic Implants)، قطعات خودرو، کالاهای مصرفی، بسته‌بندی مواد غذایی، تجهیزات با دوام و ماشین‌آلات صنعتی دارند. از طرفی برخی محدودیت‌ها در پلی‌اتیلن مانند خواص مکانیکی پایین، سختی پایین، مقاومت کم در برابر سایش، خواص نوری ضعیف و به‌همین ترتیب در PP، مقاومت کم در برابر ضربه در دماهای پایین، جمع‌شدگی زیاد (Shrinkage) و سفتی نسبتاً کم، باعث جایگزینی پلیمرهای مهندسی با آن‌ها شده است [۱]. امروزه در بسیاری از کاربردهای مهندسی، تلفیق خواص، مواد نیاز است و امکان استفاده از یک نوع ماده که همه خواص مورد نظر را برآورده سازد، وجود ندارد. افزودن نانو ذرات به بستر پلیمری که برای اولین بار توسط شرکت تویوتا (Toyota Company) انجام شد

جدول ۱ خواص مربوط به گرافن، نانولوله‌های کربنی، نانو فولاد و پلیمرها [۷].

مواد	استحکام کششی	هدایت حرارتی در دمای اتاق (W/mK)	هدایت الکتریکی (S/m)
گرافن	$130 \pm 10 \text{ GPa}$	$(5/30 \pm 0/48) \times 10^3$ تا $(4/84 \pm 0/44) \times 10^3$	۷۲۰۰
نانو لوله‌های کربنی	$60-150 \text{ GPa}$	۳۵۰۰	۳۰۰۰-۴۰۰۰
نانو فولاد	1769 MPa	۵-۶	$1/35 \times 10^6$
پلاستیک (پلی اتیلن سنگین)	$18-20 \text{ MPa}$	$0/46-0/52$	عایق
لاستیک طبیعی	$20-30 \text{ MPa}$	$0/13-1/42$	عایق
الیاف (کولار)	3620 MPa	$0/04$	عایق

و مکانیکی در بستر پلیمری پخش می‌شوند [۹]. روش شیمیایی: این روش که به پلیمرشدن درجا (In situ Polymerization) نام‌گذاری شده است، شامل پلیمرشدن مونومرها با نانوصفحات به صورت درجا است. طی این روش، شروع پلیمرشدن همراه با گرما، شروع‌کننده آلی یا کاتالیزور است و زنجیرهای پلیمری در بین صفحات پرکننده نانویی تشکیل می‌شوند.

روش مکانیکی: این روش شامل اختلاط مستقیم پلیمرها با نانو صفحات از طریق اختلاط به روش فراورش محلولی در حلال مناسب یا اختلاط به روش فراورش مذاب در سرعت برشی بالا است. در این روش پلیمر و نانو صفحات هر کدام به‌طور جداگانه در حلال مناسب حل شده، سپس دو محلول به هم اضافه می‌شوند و حلال آن جدا می‌شود.

۲-۲ پلیمرشدن درجا

در این روش نانو پرکننده‌ها درون محلول مونومری یا پلیمری پخش می‌شوند و با روش‌های استاندارد، واکنش پلیمرشدن انجام می‌شود. این روش نیازمند اصلاح شیمیایی روی سطح نانو پرکننده‌ها و استفاده از واکنش‌های پیچیده پلیمرشدن است [۹].

۲-۳ روش سل ژل (Sol-gel)

روش سل ژل جزء روش‌های پایین به بالا (Bottom-up) است. در این روش ابتدا نانو ذرات در محلول مونومری پخش می‌شوند و طی فرایند پلیمرشدن، اتصالات عرضی و شبکه‌های سه بعدی بین پلیمر و نانو ذرات شکل می‌گیرد و به دنبال آن فرایند آبکافت (Hydrolysis) انجام می‌شود [۱۰]. روش‌های تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمری که در بالا ذکر شد با واکنش‌های شیمیایی پیچیده و فرایندهای پلیمرشدن انجام می‌شود و از طرفی نانو پرکننده‌ها با عامل‌های شیمیایی مختلف اصلاح می‌شوند. این روش‌ها نیازمند تجهیزات و امکانات آزمایشگاهی و تخصص در تهیه است. به دلیل مشکلات شیمیایی دفع زباله، استفاده از این روش‌ها در مقیاس صنعتی مناسب نیست. ساده‌ترین روش پخش نانو ذرات غیر آلی در بستر پلیمری بدون اصلاح سطح یا واکنش‌های شیمیایی پیچیده، روش اختلاط مستقیم است.

۲-۴ اختلاط مستقیم

این روش از جمله روش‌های بالا به پایین ساخت نانو کامپوزیت‌های پلیمری است که شامل شکست

کربنی دارد [۵]. خواص فیزیکی شیمیایی نانو کامپوزیت‌ها وابسته به توزیع لایه‌های گرافن در بستر پلیمری و برقراری پیوندهای بین سطحی، بین لایه‌های گرافن و بستر پلیمری است. گرافن خالص با پلیمر آلی سازگاری مناسبی ندارد و نانو کامپوزیت‌های همگنی را تشکیل نمی‌دهد ولی در عوض صفحه‌های گرافن اکسید (GO) با پلیمرهای آلی بسیار سازگارند و باعث تشکیل نانو کامپوزیت‌های همگن با خواص عالی می‌شوند [۶]. بر خلاف گرافن، گرافن اکسید عایق الکتریکی است.

این مقاله مروری بر نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلنی تقویت شده با استفاده از نانو صفحات گرافن دارد. در ابتدا روش‌های تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمری مطرح می‌شود و در ادامه به بررسی خواص مکانیکی، ریزساختار، خواص الکتریکی، رفتار رئولوژیکی و خواص حرارتی نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلنی بر پایه گرافن پرداخته می‌شود و انواع روش‌های تهیه نانو کامپوزیت‌ها با یکدیگر مقایسه می‌شوند. در انتها کاربردهای این نانو کامپوزیت‌ها به‌ویژه در بسته‌بندی هوشمند مواد غذایی مطرح می‌شود.

۲ روش‌های تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمری

نانو کامپوزیت‌های پلیمری قابلیت تهیه به روش‌های شیمیایی و مکانیکی دارند. یکی از مهمترین چالش‌های اساسی در تهیه نانو کامپوزیت‌ها، بهبود پراکنش نانو ذرات در بستر پلیمری است. نانو ذرات به دلیل انرژی سطحی بالا تمایل زیادی به چسبیدن به همدیگر و تشکیل خوشه دارند که منجر به محدود شدن پراکنش آن‌ها و افت نهایی خواص می‌شود. تلاش‌های زیادی برای بهبود پراکنش نانو ذرات در بستر پلیمری انجام شده است که عبارت است از: اصلاح سطح نانو ذرات، واکنش‌های شیمیایی یا واکنش‌های پلیمره شدن پیچیده که البته این موارد در محصولات صنعتی با مقیاس بزرگ بسیار مشکل و پرهزینه است. روش‌های تهیه وابسته به قطبیت، وزن مولکولی، آب‌دوستی گروه‌های واکنش‌پذیر و غیره در حضور پلیمر، نانو ذره و حلال است. چهار روش برای تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمری وجود دارد [۸].

۲-۱ روش بین لایه‌ای (Intercalation Method)

این روش مربوط به نانو ذراتی است که صفحه‌ای شکل هستند. این روش از نوع بالا به پایین (Top-down) است. در این روش به منظور پراکنش مناسب، اصلاح سطح نانو صفحات، ضروری است. نانو صفحات به دو روش شیمیایی

این روش، بیج اصلی LTEG/LDPE تهیه شده به کمک اختلاط مذاب از طریق قیف وارد دستگاه آسیاب داخلی که روتورهای آن با سرعت ۳۰ rpm در حال چرخش هستند، شده، پودرهای تخلیه شده برای چرخه بعدی آماده و این عملیات برای ۲۰ بار تکرار شد. نتایج نشان داد که کامپوزیت‌های LDPE/LTEG تهیه شده از طریق اختلاط مستقیم مذاب بدون اعمال فرایند S3M استحکام کششی پایین‌تری نسبت به پلیمر دارند در حالی که بعد از انجام این فرایند، استحکام کششی نمونه‌ها به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. به‌ویژه کامپوزیت‌هایی با ۳۰٪ وزنی گرافیت که فرایند S3M روی آن انجام شده بالاترین مقدار استحکام کششی را نشان دادند. به عبارتی استحکام کششی از ۲۶/۴ MPa که مربوط به پلیمر خالص بوده به ۴۳/۶ MPa افزایش یافت. این مقدار ۱۳۷٪ بیشتر از نمونه کامپوزیتی بدون اعمال فرایند S3M با درصد وزنی مشابه گرافیت بود. استحکام کششی پایین کامپوزیت‌های بدون اعمال فرایند S3M به علت چسبندگی بین سطحی ضعیف و کلوخه‌ای شدن ذرات گرافیت است. همچنین مشاهده شد که مدول یانگ نمونه‌هایی که فرایند S3M روی آن انجام شده بیشتر از نمونه‌هایی با درصد وزنی مشابه از گرافیت و بدون اعمال این فرایند بوده است. به عنوان

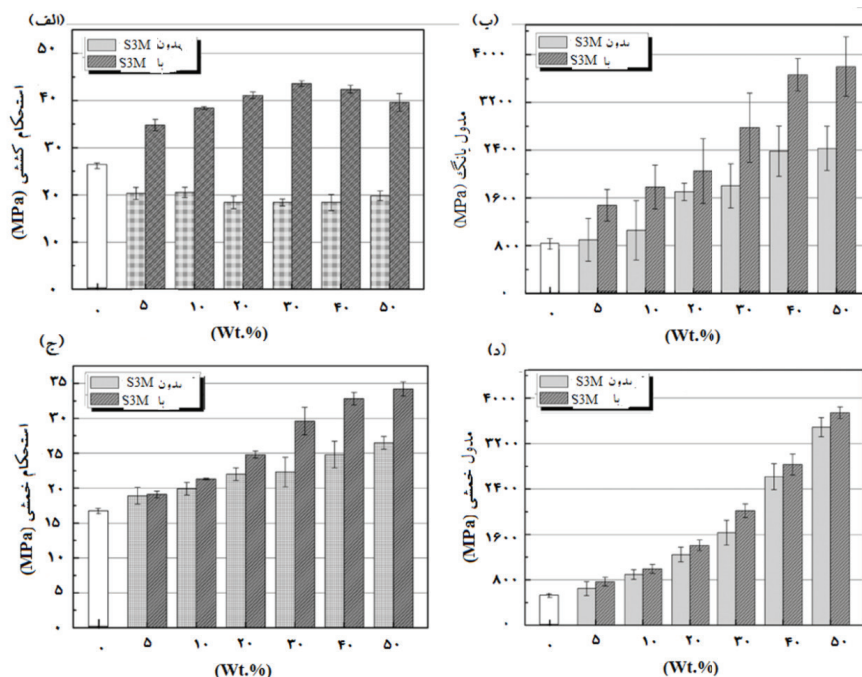
خوشه‌های نانو ذرات در طی فرایند اختلاط است. در اختلاط مستقیم، پلیمر و نانو ذرات به دو روش با یکدیگر مخلوط می‌شوند. روش اول اختلاط پلیمر و نانو ذرات در بالای دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) پلیمرها با اعمال تنش برشی داخلی است که اختلاط مذاب نام‌گذاری شده است. روش دوم پخش پلیمر و نانو ذرات در حلال مناسب است. در این روش تنش برشی توسط همزن یا فراصوت (Sonication) به مخلوط پلیمر و نانو ذرات اعمال می‌شود که این تنش برشی کمتر از روش اختلاط مذاب است و اختلاط محلولی نام‌گذاری شده است.

۳ نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلنی بر پایه گرافن

در ادامه به بررسی خواص مکانیکی، ریزساختار، رفتار رئولوژی، خواص الکتریکی و حرارتی نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلنی بر پایه گرافن پرداخته می‌شود.

۳-۱-۳ خواص مکانیکی

Wu و همکاران [۱۱] نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک و گرافیت منبسط شده (LTEG /LDPE) توسط اختلاط مذاب را تهیه کردند و برای بهبود چسبندگی لایه بین سطحی و پراکنش، از آسیاب برشی حالت جامد (Solid-State Shear Milling) یا (S3M) استفاده کردند. طبق



شکل ۱۱- خواص مکانیکی کامپوزیت‌های LDPE/LTEG بدون اصلاح و با اصلاح S3M، استحکام کششی (الف)، مدول یانگ (ب)، استحکام خمشی (ج)، مدول خمشی (د) [۱۱].

فیزیکی مشاهده شده را به برهمکنش‌های بین پلیمر و گرافن نسبت دادند.

Kim و همکاران [۱۳] بچ اصلی پلی اتیلن سبک خطی (LLDPE) و گرافن را با استفاده از روش محلولی تهیه کردند. سپس برای پراکنش بهتر نانو ذرات گرافن در ماتریس پلیمری بچ اصلی تهیه شده را درون اکسترودر ریخته و به کمک اختلاط مذاب، نانوکامپوزیت‌های نهایی را تهیه کردند. آن‌ها مشاهده کردند که استحکام و مدول کششی نانوکامپوزیت‌ها با افزایش درصد وزنی گرافن به شدت افزایش می‌یابد.

فیلم نانوکامپوزیتی پلی اتیلن سنگین (UHMWPE) و گرافن به روش پوشش‌دهی پودری الکترواستاتیک (Electrostatic Powder Coating System) تهیه شد. مشاهده شد که مدول یانگ فیلم نانوکامپوزیتی تهیه شده بیشتر از UHMWPE خالص است [۱۴].

۲-۳ ریزساختار

Kim و همکاران [۱۵] نانوکامپوزیت‌های LLDPE و گرافن را توسط روش محلولی و اختلاط مذاب تهیه کرده و تأثیر پلی اتیلن عامل‌دار شده بر روش اختلاط را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها در این تحقیق از آمین، نیتریل و ایزوسیانات به عنوان گروه‌های عاملی سطح پلی اتیلن که از طریق روش پلیمره شدن حلقه‌گشا (Ring-Opening Metathesis Polymerization) یا (ROMP) تهیه شده بودند، استفاده کردند. با کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مشاهده شد که روش محلولی تأثیر بیشتری در پخش صفحه‌های کربنی (نسبت به روش ذوب) دارد و مدول کششی نانوکامپوزیت‌های حاصل از آن بالاتر است. شکل ۲ (الف تا د) تصاویر TEM بدست آمده از مخلوط ۱ درصد وزنی گرافن با پلی اتیلن سبک خطی بدون گروه عاملی و پلی اتیلن حاوی گروه مالئیک انیدرید را که با روش محلولی تهیه شده‌اند، نشان می‌دهد. این تصاویر نشان می‌دهند که پراکنش نانو صفحات گرافن در ماتریس پلیمری مناسب است. شکل ۳ تصاویر به دست آمده از TEM نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از پلی اتیلن سبک خطی با ۱ درصد وزنی گرافن را که به روش مذاب با یکدیگر مخلوط شده‌اند نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در بعضی نواحی غلظت گرافن بالا و در بعضی نواحی غلظت آن پایین است. این مسئله حاکی از پراکنش نامناسب گرافن در ماتریس پلیمری است که حتی با

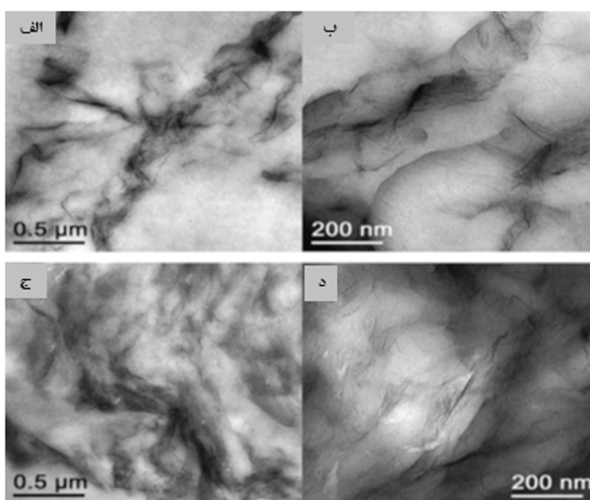
مثال در ۵۰٪ وزنی گرافیت مدول یانگ کامپوزیت‌های LDPE/LTEG با اعمال فرایند S3M (۳۸۰۲ MPa) دود ۴۱۳٪ بیشتر از LDPE است (۷۴۱ MPa)، در حالی که مدول یانگ نمونه‌های کامپوزیتی که تحت فرایند S3M قرار نگرفته بودند با درصد وزنی یکسان از گرافیت، ۲۲۸٪ بیشتر از LDPE خالص است. این نتایج نشان می‌دهد که اعمال فرایند S3M باعث ایجاد ریز ساختار از هم‌گسیخته (Exfoliated) در نانوکامپوزیت نهایی می‌شود و موجب پخش مناسب آن در ماتریس پلیمری می‌شود، همچنین اضافه کردن ذرات گرافیت، تحرک زنجیرهای پلیمری را کاهش می‌دهد و تنش‌های وارده از ماتریس به پرکننده منتقل می‌شود که باعث افزایش استحکام کششی و مدول یانگ می‌شود. شکل ۱ (الف، ب) به ترتیب نتایج مربوط به استحکام کششی و مدول یانگ بر حسب درصد گرافیت برای نمونه‌هایی که تحت فرایند S3M قرار نگرفته، نیز نمونه‌های که تحت این فرایند قرار گرفته است را نشان می‌دهد.

خواص خمشی کامپوزیت‌های LDPE/LTEG بدون اعمال فرایند S3M و با اعمال این فرایند در شکل ۱ (ج، د) نشان داده شده است. در تمام کامپوزیت‌ها با افزایش درصد گرافیت استحکام خمشی و مدول خمشی افزایش می‌یابد. همچنین نمونه‌های که فرایند S3M روی آن انجام شد خواص خمشی بهتری نسبت به نمونه‌های که این فرایند روی آن انجام نشده نشان می‌دهد. به عنوان مثال با ۵۰٪ وزنی گرافیت استحکام خمشی و مدول خمشی کامپوزیت‌های LDPE/LTEG همراه با فرایند S3M به ترتیب ۱۰۵٪ و ۶۱۰٪ بیشتر از LDPE خالص می‌شود.

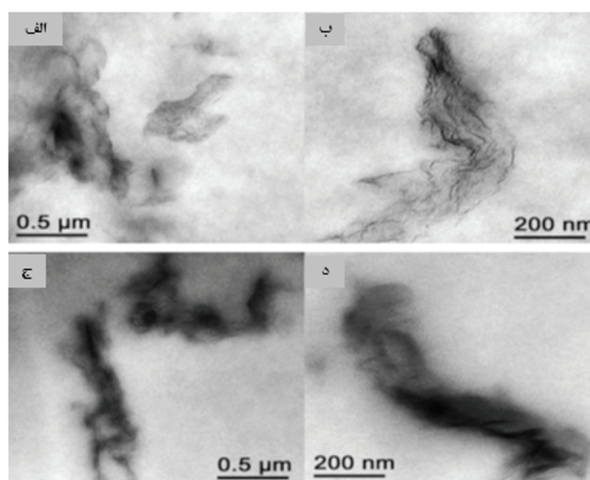
Lin و همکاران [۱۲] نانوکامپوزیت‌های PE و گرافن اکسید را به روش محلولی تهیه کرده و خواص فیزیکی مکانیکی آن‌ها را مورد بررسی قرار دادند. در ابتدا سطح گرافن اکسید با آمینوپروپیل تری‌توکسیلان (Aminopropyltriethoxysilane) و پلی اتیلن حاوی مالئیک انیدرید اصلاح شد. نتایج طیف‌سنجی فوتو الکترون پرتو ایکس (XPS) نشان داد که آمینوپروپیل تری‌توکسیلان و پلی اتیلن حاوی مالئیک انیدرید به خوبی روی سطح گرافن اکسید پیوند خورده‌اند. نتایج حاکی از آن بود که در ۰/۳ درصد وزنی گرافن اکسید مدول یانگ نانوکامپوزیت‌ها ۲۰ درصد نسبت به پلیمر خالص افزایش یافته است. این محققان بهبود خواص

درصد وزنی پلی اتیلن کلرینه شده و گرافن اکسید است را با استفاده از روش محلولی تهیه کردند. سپس برای پراکنش بهتر نانوصفحات GO در بستر پلیمری، بچ اصلی تهیه شده را در اکسترودر ریخته و به کمک اختلاط مذاب، نانوکامپوزیت‌های نهایی را تهیه کردند. گفتنی است که مخلوط PE/CPE بدون حضور گرافن اکسید مستقیم به روش اختلاط مذاب تهیه شدند. شکل ۴ تصاویر TEM و میکروسکوپ اتمی (AFM) مربوط به پلی اتیلن خالص و مخلوط PE/CPE را نشان می‌دهد که تصاویر (الف، ج، ه) مربوط به TEM و تصاویر (ب، د، ی) AFM است. به منظور مقایسه بهتر ریزساختار، مقیاس تصاویر در ۵۰۰ نانومتر ثابت نگه داشته شده است. همان‌طور که از تصویر ۴ (الف و ب) مشاهده می‌شود پلی اتیلن خالص دارای نواحی روشن و تاریک است. نواحی روشن مربوط به ساختار بلوری و مناطق تاریک به محتوای آمورف مربوط می‌شود. نمونه PE/CPE۲۵ توزیع یکنواخت فاز روشن در داخل مناطق تیره را نشان می‌دهد که ماهیت نیمه‌بلوری این نمونه را تأیید می‌کند. با این وجود تفاوت‌های زیادی در ریز ساختار PE/CPE۲۵ و نمونه پلی اتیلن خالص مشاهده می‌شود که به نظر می‌رسد با افزودن پلی اتیلن حاوی ۲۵٪ کلر زنجیرهای پلیمری کوتاه‌تر شده‌اند (شکل ۴ ج و د)). از طرفی شکل ۴ (ه و ی) نشان می‌دهد که در نمونه PE/CPE۳۵ درصد تبلور کاهش می‌یابد. البته با وجود CPE۳۵ که به‌عنوان مانعی برای بلورها عمل می‌کند مناطق بلوری هنوز وجود دارد که به‌صورت تصادفی در بستر پلی اتیلن پخش شده است. در نمونه PE/CPE۲۵ به‌دلیل ماهیت نیمه بلورین انتظار می‌رود که فاز آمورف و بلورین در بستر پلیمری PE هم‌تراز و در یک ردیف باشند، از این رو اظهار نظر در مورد توزیع زنجیرهای CPE در نواحی آمورف و بلورین مشکل است. از طرفی در پلیمر CPE۳۵ به‌دلیل ساختار آمورف انتظار می‌رود که این زنجیرها در نواحی تاریک باشند اما از آنجایی که ممکن است کلر باعث سخت‌تر شدن زنجیرهای پلیمری CPE گردد در این حالت تراکم آن‌ها می‌تواند در نواحی روشن شکل ۴ (ه و ی) بیشتر باشد.

بررسی ریزساختار نانوکامپوزیت‌ها توسط آنالیز TEM در شکل ۵ نشان داده شده است. در شکل ۵ (الف) با نفوذ گرافن اکسید در پلی اتیلن بدون سازگار کننده خوشه‌هایی از این نانو صفحات مشاهده می‌شود که به‌خوبی در بستر پلیمری پخش نشده‌اند. در نمونه PE/CPE۲۵/GO و PE/CPE۳۵/GO پراکنش نانو صفحات در بستر پلیمری بهتر



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترون عبوری از اختلاط محلولی ۱ درصد وزنی گرافن با پلی اتیلن (الف، ب) و پلی اتیلن حاوی گروه مالئیک انیدرید (ج، د) [۱۵].



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترون عبوری از اختلاط مذاب ۱ درصد وزنی گرافن با پلی اتیلن (الف، ب) و پلی اتیلن حاوی گروه مالئیک انیدرید (ج، د) [۱۵].

اضافه کردن مالئیک انیدرید به عنوان سازگار کننده هم بهبود چندانی گزارش نشده است. در مطالعه دیگری که توسط Mittal و همکاران [۱۶] انجام شد ریز ساختار مخلوط پلی اتیلن سنگین و پلی اتیلن کلرینه شده (PE/CPE) و نانوکامپوزیت‌های آن با گرافن اکسید (GO) بررسی شد. در این پژوهش از دو نوع پلی اتیلن کلرینه شده CPE۲۵ و CPE۳۵ که به‌ترتیب حاوی ۲۵ و ۳۵٪ کلر هستند استفاده شد. به منظور تهیه نانوکامپوزیت‌ها ابتدا بچ اصلی PE/CPE/GO که به‌ترتیب حاوی ۵ و ۵/۰

و هدایت الکتریکی بالا، صفحات گرافن می‌توانند باعث بهبود هدایت الکتریکی پلیمرها شوند [۱۷]. عوامل زیادی مانند هدایت الکتریکی ذاتی، نسبت طول به عرض بالا و نیز شرایط پراکنش نانو صفحات گرافن از عوامل مهم بر خواص الکتریکی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از آن است. افزایش هدایت الکتریکی در نانوکامپوزیت‌های پلیمری منجر به ساخت محصولات با کاربردهای پوشش‌دهی ضد الکتریسیته ساکن، تداخل امواج الکترومغناطیس (EMI)، تخلیه الکترواستاتیکی (ESD) و ضریب حرارتی مثبت (PTC) می‌شود [۱۷].

Tchernook و همکاران [۱۸] نانوکامپوزیتی از نانو بلور پلی‌اتیلن سنگین و گرافن را به صورت پلیمر شدن الحاقی اتیلن (Ethylene Insertion Polymerization) در آب تهیه کردند. پخش گرافن در محلول آبی تک بلور پلی‌اتیلن منجر به افزایش هدایت الکتریکی شد. هدایت الکتریکی بالا و آستانه نفوذ (Percolation Threshold) پایین ممکن است به ریزساختار کامپوزیت وابسته باشد. اندازه ذرات کوچک از نانو بلورهای پلی‌اتیلن باعث تشکیل مخلوطی همگن از گرافن در ماتریس پلیمری می‌شود.

Kim و همکاران [۱۹] نانوکامپوزیت‌هایی از LLDPE و گرافن را به کمک روش محلولی تهیه کردند. در این تحقیق نانو ذرات گرافن با پارافین پوشش داده شد. نتایج نشان داد که اضافه کردن پارافین، آستانه نفوذ هدایت الکتریکی را کاهش می‌دهد. همچنین مطالعات انجام شده بر روی خواص الکتریکی نانوکامپوزیت‌های فوق نشان داد که نمونه‌های تهیه شده به روش اختلاط محلولی، مقاومت الکتریکی پایین‌تری نسبت به نانوکامپوزیت‌های ساخته شده با دیگر روش‌ها دارد.

مشابه Kim, Jiang و همکاران [۲۰] نانوکامپوزیت‌های گرافن/HDPE و نانولوله‌های کربنی چنددیواره HDPE/(MWCNT) را تهیه کردند. هر دو نانو ذره توسط پارافین پوشش داده شده بودند. نتایج حاکی از آن بود که نانوکامپوزیت‌های ساخته شده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره در مقادیر کمتری نسبت به گرافن به آستانه نفوذ می‌رسند.

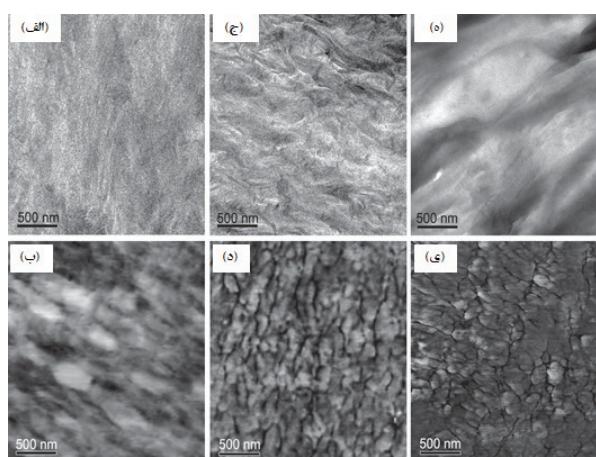
۳-۴ خواص رفتار رئولوژیکی

مطالعه رئولوژی باعث شناسایی رفتارهای پیچیده نانوکامپوزیت‌های پلیمری تحت تنش می‌شود [۲۱]. همچنین با بررسی رفتار رئولوژیکی علاوه بر شناسایی

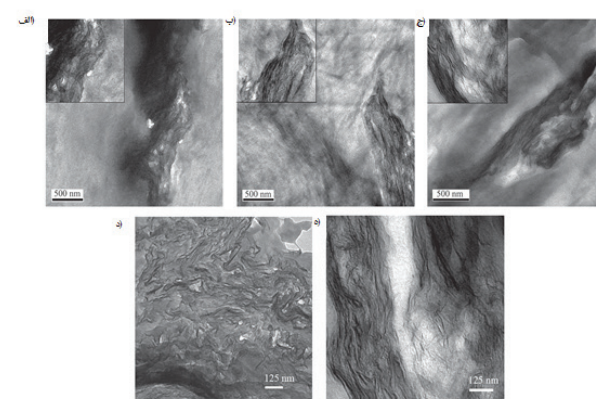
می‌شود اما در نمونه CPE۲۵ هنوز مقدار اندکی از خوشه‌ها در شکل ۵ (ب) مشاهده می‌شود که با افزایش درصد کلر به ۳۵٪ مطابق شکل ۵ (ج) هیچ خوشه‌ای از نانو صفحات گرافن اکسید مشاهده نمی‌شود که نشان دهنده سازگاری بالا بین زنجیرهای پلی‌اتیلن کلرینه شده و نانو صفحات گرافن اکسید است.

۳-۳ خواص الکتریکی

گرافن، تک لایه‌ای دو وجهی با هیبرید sp^2 از اتم‌های کربن است که پیوند π بین اتم‌های آن برقرار است. این ساختار وضعیتی مشابه با آهن از نظر داشتن الکترون‌های آزاد ایجاد می‌کند. بنابراین با توجه به مساحت سطح بالا ($1700 \text{ m}^2/\text{g}$)



شکل ۴ تصاویر TEM و AFM مربوط به پلی‌اتیلن خالص (الف، ب)، پلی اتیلن حاوی ۲۵٪ کلر (ج، د) و پلی‌اتیلن ۳۵٪ کلر (ه، ی) [۱۶].



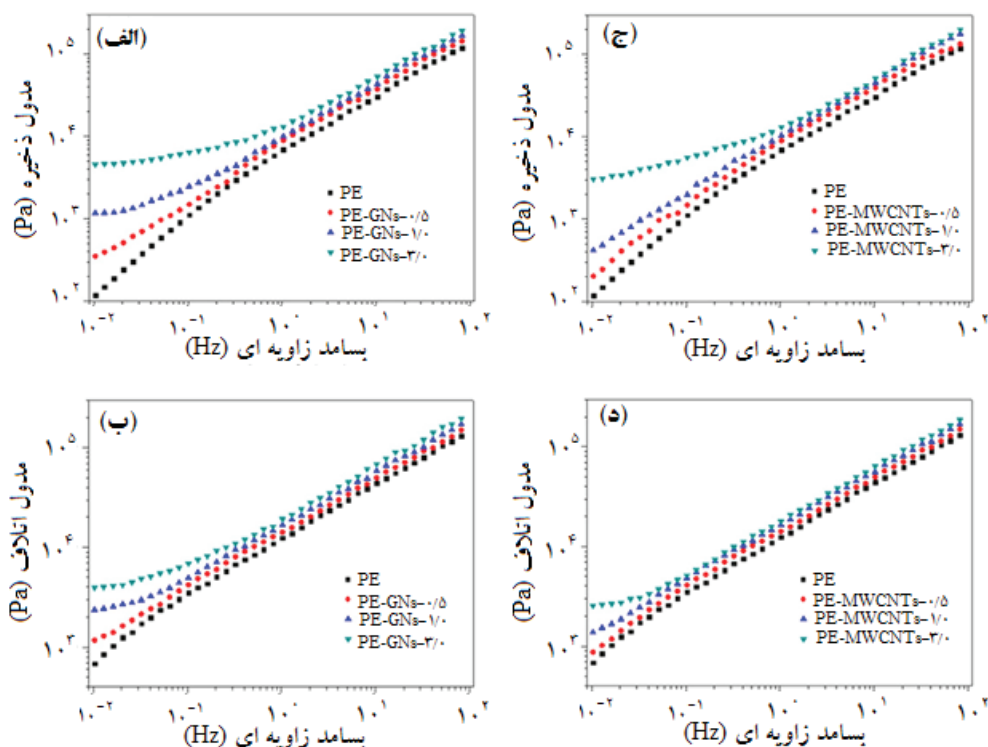
شکل ۵ تصاویر TEM مربوط به نمونه PE/GO (الف) PE/CPE۲۵/GO (ب) و PE/CPE۳۰/GO (ج) و شکل (د، ه) به ترتیب نمونه‌های PE/CPE۲۵/GO و PE/CPE۳۰/GO در بزرگنمایی بالاتر [۱۶].

اتلاف است که نشان دهنده وابستگی بیشتر مدول ذخیره به مقدار پرکننده نسبت به مدول اتلاف است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش درصد نانو ذرات در اثر برهم کنش‌های موجود، آستانه نفوذ رخ می‌دهد و ساختار شبکه‌ای تشکیل می‌شود که باعث می‌شود رفتار پلیمر از حالت شبه‌مایع به شبه جامد تغییر کند. وجود ناحیه مسطح در بسامد زاویه‌ای پایین تأییدی بر این استدلال است.

Chaudhry و همکاران [۲۴] نانوکامپوزیت‌های HDPE و گرافن اکسید را به روش اختلاط محلولی تهیه کردند و برای بهبود چسبندگی لایه بین سطحی از پلی اتیلن کلرینه شده (۲۵ و ۳۵ درصد کلر) استفاده کردند. همچنین به منظور پراکنش بهتر نانو ذرات در بستر پلیمری، بچ اصلی تهیه شده را درون اکسترودر ریخته و نانوکامپوزیت‌های نهایی را تهیه کردند. بررسی رفتار رئولوژیکی نشان داد که با افزودن ۰/۵ درصد وزنی گرافن اکسید، مدول ذخیره و گرانشی مختلط به مقدار چشمگیری افزایش می‌یابند. با افزودن سازگار کننده افزایش در مدول ذخیره به خصوص در بسامد زاویه‌ای پایین مشاهده شد. از مقایسه بین دو سازگار کننده مشاهده شد که نمونه‌ی حاوی ۲۵٪ کلر، خواص بهتری نسبت به نمونه ۳۵٪ کلر نشان می‌دهد. همچنین مشاهده

خواص گرانشی و کشسان نانوکامپوزیت‌ها می‌توان به نحوه پخش نانو ذرات در بستر پلیمری پی برد. به عنوان مثال وجود ناحیه مسطح (Plateau) در بسامد زاویه‌ای پایین برای نمودار مدول ذخیره با بسامد زاویه‌ای، نشان‌دهنده پخش مناسب نانو ذرات در ماتریس پلیمری و شکل‌گیری ناحیه شبه جامد (Solidlike) است. از میان عواملی چون مدول ذخیره (G')، مدول اتلاف (G'')، گرانشی مختلط $|\eta^*|$ و دیگر عوامل رئولوژیکی، (G') و $|\eta^*|$ وابستگی بیشتری به مقدار پرکننده دارند [۲۲].

Achaby و همکاران [۲۳] نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن سنگین/گرافن (HDPE/GNs) و HDPE/MWCNTs حاوی ۰/۵، ۱ و ۳ درصد وزنی نانو ذره را به کمک اختلاط مذاب تهیه کردند. شکل ۶ تغییرات مدول ذخیره را بر حسب بسامد زاویه‌ای برای نانوکامپوزیت‌های HDPE/GNs و HDPE/MWCNTs نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در هر دو نانوکامپوزیت با افزایش درصد پرکننده مدول ذخیره و مدول اتلاف افزایش می‌یابد. از طرفی این افزایش در نانوکامپوزیت HDPE/GNs به ویژه در بسامد زاویه‌ای پایین بیشتر است. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش مقادیر پرکننده، افزایش در مدول ذخیره به مراتب بیشتر از مدول



شکل ۶ رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌های HDPE/GNs (الف و ب) و HDPE/MWCNTs (ج و د) در برابر فرکانس زاویه‌ای [۲۳].

که گرافن باعث افزایش پایداری حرارتی پلیمرها می شود به عنوان مثال برای کامپوزیت LLDPE/DA-G با ۳ درصد وزنی DA-G پایداری حرارتی 40°C نسبت به پلیمر فاقد پرکننده افزایش می یابد. ولی مشاهده شد که با افزایش مقدار DA-G به ۵ و ۸ درصد وزنی در مقایسه با مقدار ۰/۵، ۱ و ۳ درصد وزنی، پایداری حرارتی کاهش می یابد که این روند برای دیگر کامپوزیت های حاوی سیلیکات ها نیز مشاهده شده است و سازوکار آن به طور دقیق مشخص نیست (شکل ۷). این مسئله ممکن است به علت حضور مقدار زیادی DA-G در کامپوزیت باشد که به عنوان منبع حرارتی عمل می کند. علاوه بر این، مقدار بیشتر DA-G ایجاد لایه ای با پایداری حرارتی کمتر می کند.

Noorunnisa Khanam و همکاران [۲۷] نانوکامپوزیت های LLDPE و گرافن را به روش اختلاط مذاب تهیه کردند و تأثیر درصد نانو ذرات و سرعت روتورهای اکسترودر را در پایداری حرارتی نانوکامپوزیت ها بررسی کردند. در این پژوهش به ترتیب از دور موتور ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ rpm برای اختلاط پلیمر و نانوذرات استفاده شد. نتایج نشان داد که در نانوکامپوزیت های تهیه شده با دور موتور ۱۵۰ rpm به علت پخش بهتر نانو ذرات در بستر پلیمری دمای تخریب افزایش می یابد. همچنین نانو ذرات گرافن مانند سد حرارتی عمل کرده و مقاومت حرارتی را بهبود می دهند.

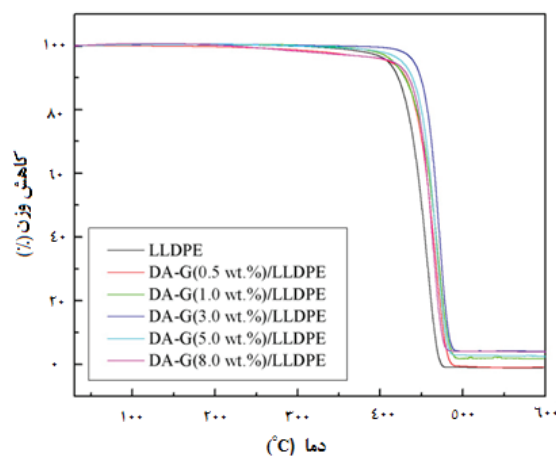
در مطالعه دیگری که توسط Cheng و همکاران [۲۸] انجام گرفت رفتار تبلور و ذوب نانوکامپوزیت های پلی اتیلن و گرافن اکسید کاهش یافته (PE/RGO) با استفاده از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) بررسی شد. در این تحقیق به کمک روش حل تبلور کنترل شده (Controlled Solution Crystallization)، بلورهای هم پافته پلی اتیلن روی نانو صفحات RGO شکل گرفت. نانوکامپوزیت های تهیه شده به این روش به ترتیب حاوی ۰/۴، ۰/۸، ۰/۱۰، ۲/۰ و ۴/۴ درصد حجمی RGO هستند. به منظور پاک کردن تاریخچه حرارتی نمونه ها، حدود ۲-۴ mg از هر ترکیب درصد با سرعت حرارت دهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تحت اتمسفر نیتروژن از دمای 30°C تا 200°C گرم شده (مرحله اول حرارت دهی)، سپس سرد و مجدداً با همان سرعت حرارت دهی گرم می شود (مرحله دوم حرارت دهی). دمای تبلور (T_c)، دمای ذوب (T_m) و درصد تبلور (X_c) برای هر دو مرحله حرارت دهی در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به جدول ۲ مشاهده می شود که با افزایش نانو ذرات، دمای ذوب نمونه ها در مرحله اول و دوم حرارت دهی تغییرات

شد که با افزایش سازگار کننده به بیش از ۵٪ وزنی مدول ذخیره کاهش می یابد که می تواند به دلیل اثر نرم شوندگی سازگار کننده باشد.

مشابه با Chaudhry، Mittal و همکارش [۲۵] نانوکامپوزیت های PE/CPE۳۵/GO را به روش اختلاط مذاب تهیه کردند. جهت بررسی سازگاری پلی اتیلن کلرینه شده و گرافن با بستر پلیمری از آزمون رئولوژی استفاده شد. به کمک این آزمون با رسم قسمت حقیقی بر حسب قسمت موهومی گرانونی مختلط که به نمودار cole-cole معروف است امتزاج پذیری نمونه ها مورد بررسی گرفت. باید توجه کرد اگر نمودارهای cole-cole خطی صاف یا به شکل نیم دایره (تک قله ای) باشند نشان دهنده امتزاج پذیری فازها است و هرگونه انحراف از این رفتار تأییدی بر امتزاج ناپذیری نانوکامپوزیت ها است. نتایج به دست آمده از این پژوهش حاکی از آن بود که نمونه های (PE/GO و ۵٪ CPE۳۵/PE/۵٪ پلی اتیلن کلرینه) کاملاً امتزاج پذیر هستند و نمودار cole-cole به شکل خط صاف است. در صورتی که نمودار cole-cole نمونه های ۱۰٪ CPE۳۵/PE/۱۰٪ پلی اتیلن کلرینه، ۵٪ CPE۳۵/GO/PE/۵٪ و ۱۰٪ CPE۳۵/GO/PE/۱۰٪ از شکل نیم دایره ای و خط صاف انحراف پیدا کرده و جدایی فازی رخ می دهد.

۳-۵ تحلیل حرارتی

Kuila و همکاران [۲۶] نانوکامپوزیت هایی از LLDPE و گرافن اصلاح شده با دو دسیل آمین (DA-G) را به روش محلولی تهیه کرده و خواص حرارتی آن ها را مورد بررسی قرار دادند. نتایج تحلیل گرما وزن سنجی (TGA) نشان داد



شکل ۷ نمودار TGA مربوط به پلی اتیلن خالص و نانوکامپوزیت های آن تحت محیط نیتروژن [۲۶].

۴ کاربردهای نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن حاوی گرافن

امروزه پس از گذشت ۵۰۰۰ هزار سال از تاریخ نگه‌داری مواد غذایی محققان در تلاشند تا از فناوری‌های نوین مانند نانوفناوری در بسته‌بندی هوشمند مواد غذایی استفاده کنند تا کیفیت و طول عمر مواد غذایی را افزایش دهند. بسته‌بندی مواد غذایی نقش مهمی را در حفاظت از ماده غذایی در طی فرآیندهای تولید، کنترل، ذخیره‌سازی، نقل و انتقال و در نهایت تحویل آن به مشتری ایفا می‌کند. علاوه بر بسته‌بندی مواد غذایی، نگه‌داری غذا نیز از اهمیت بزرگی در صنعت مواد غذایی برخوردار است. ضایعات مواد غذایی را با نانو حسگرها می‌توان تشخیص داد. با توجه به اهمیت زمان در میکروبی شناسی مواد غذایی، هدف اصلی از نانو حسگرها کاهش زمان برای تشخیص عوامل بیماری‌زا از چند روز تا چند ساعت یا حتی دقیقه است. چنین نانو حسگرهایی می‌توانند به طور مستقیم در مواد بسته‌بندی قرار بگیرند و مواد شیمیایی منتشر شده در طول فساد ماده غذایی را شناسایی کنند. خواص شیمیایی و نوری نانو ذرات راه حلی برای این مشکل ارائه می‌دهد. نانو مواد می‌توانند به گونه‌ای طراحی شوند که قادر به تشخیص حضور گازها، آلاینده‌های شیمیایی و عوامل بیماری‌زا باشند و به تغییرات در شرایط زیست محیطی پاسخ دهند [۳۰]. نانو صفحات گرافن با مساحت سطح و جذب سطحی بالا به‌عنوان گزینه‌ای خوب برای آشکارسازی تغییرات مولکولی گازها و زیست مولکول‌ها، (Biomolecules) [۳۱] شناخته شده و بیشترین کاربرد آن در حسگرها است. از طرفی نانو ذرات باعث افزایش استحکام و قدرت کشسانی پلیمرهای بسته‌بندی می‌شود [۳۲]. از این‌رو نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن حاوی گرافن و نانولوله‌های کربنی موادی مناسب برای بسته‌بندی مواد غذایی هستند. کاربردهای دیگر این نانوکامپوزیت‌ها استفاده در قطعات مختلف خودرو، فیوزها، رادیاتورها، مبدل‌های مورد استفاده در خانه، مواد وابسته به نیروی الکترومغناطیس، لایه‌های نیمه‌هادی در کابل‌های ولتاژ بالا، حفاظت برابر تداخل امواج الکترومغناطیس و تخلیه الکترواستاتیکی در بسته‌بندی‌های الکترونیکی، آنتن‌های دریافت امواج بخش‌هایی از تلفن همراه است [۲، ۳۳].

جدول ۲ شاخص‌های رفتار بلورینگی و ذوب PE و نانوکامپوزیت‌های بدست آمده از نتایج آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی [۲۸].

مرحله دوم حرارت دهی		مرحله اول حرارت دهی		T _c (°C)	RGO (درصد حجمی)
X _c (%)	T _m (°C)	X _c (%)	T _m (°C)		
۵۸/۹	۱۲۴/۹	۵۳/۷	۱۲۳/۳	۱۱۰/۸	PE
۵۸/۵	۱۲۴/۴	۵۷/۸	۱۲۱/۹	۱۱۱/۵	۰/۰۴
۵۹/۵	۱۲۴/۷	۵۹/۴	۱۲۲/۰	۱۱۱/۶	۰/۰۸
۵۷/۲	۱۲۶/۴	۵۶/۷	۱۲۵/۴	۱۱۴/۳	۰/۲
۵۸/۶	۱۲۶/۴	۶۰/۲	۱۲۴/۸	۱۱۴/۸	۰/۴
۶۰/۷	۱۲۵/۹	۷۰/۱	۱۲۵/۲	۱۱۵/۸	۱/۰
۶۰/۴	۱۲۵/۷	۷۰/۴	۱۲۵/۰	۱۱۶/۰	۲/۰
۶۱/۶	۱۲۵/۵	۷۲/۴	۱۲۴/۷	۱۱۶/۱	۴/۴

چشمگیری نمی‌کند. از طرفی نتایج نشان می‌دهد که دمای تبلور در حضور RGO نسبت به PE خالص افزایش می‌یابد که این افزایش می‌تواند به دلیل اثر هسته‌زایی نانو صفحات RGO باشد. همچنین مشاهده می‌شود که در مرحله دوم حرارت دهی با افزایش درصد RGO درصد تبلور تغییر چندانی نمی‌یابد (از ۵۸/۹ تا ۶۱٪) ولی در مرحله اول حرارت دهی این تغییرات چشمگیر است. به عنوان مثال در ۴/۴ درصد حجمی RGO درصد تبلور به مقدار ۱۸/۷٪ بیشتر از PE خالص می‌شود. این رفتار تأیید می‌کند که بلورهای پلی‌اتیلن القا شده به وسیله RGO دارای ساختاری منظم هستند و با افزایش درصد RGO این نظم ساختاری بیشتر می‌شود که در نهایت منجر به افزایش درصد تبلور می‌شود. Kim و همکاران [۲۹] نانوکامپوزیت LLDPE و گرافن را تهیه کردند و تأثیر نانو ذرات گرافن بر شاخص‌های بلورینگی را بررسی کردند. نتایج حاکی از آن بود که با افزایش نانو ذرات گرافن دمای تبلور تغییر چندانی پیدا نمی‌کند اما درصد تبلور کاهش می‌یابد. به عبارتی حضور فیزیکی نانو صفحات گرافن مانع از تحرک زنجیرهای پلیمری شده و درصد تبلور کاهش می‌یابد.

۵ نتیجه گیری

پلی اتیلن‌ها به خاطر دارا بودن عملکرد مناسب، وزن سبک، هزینه کمتر و سهولت فرآیندپذیری نسبت به دیگر پلیمرها افزایش چشمگیری در صنایع داشته است و جایگزین مواد متداول مانند (شیشه، سرامیک‌ها، فلزات، کاغذ و مقوا) در بسته‌بندی مواد غذایی شده‌اند. اما استحکام و مقاومت کم در برابر تغییر شکل و نفوذپذیری ذاتی آن‌ها در برابر گازها و بخار آب کاربردهای این مواد را محدود کرده است. لذا از فناوری نانو به منظور بهبود این معایب استفاده شده است. فناوری تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر پایه گرافن یکی از فناوری‌های منحصر به فرد است که کاربردهای فراوانی نیز دارد. اگر چه هنوز چالش‌های زیادی وجود دارد تا بتوان از تمام توانایی گرافن‌ها استفاده کرد. گرافن خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی

منحصر به فردی دارد که برای مدارهای جریان الکتریکی، حسگرها، صفحه نمایش‌ها، الکترودهای انعطاف‌پذیر و سلول‌های خورشیدی کاربرد دارد. گرافن نسبت به دیگر نانو پرکننده‌ها (Na-MMT, LDH, CNT, CNF, EG و غیره) مساحت سطح و نسبت سطح به حجم بالاتری دارد در نتیجه هدایت الکتریکی و حرارتی بهتری از خود نشان می‌دهد. همان‌طور که قبلاً شرح داده شد مطالعات زیادی برای بهبود خواص نانوکامپوزیت‌های حاوی گرافن انجام شده است و برای رسیدن به این هدف هنوز تحقیقات اساسی و بنیادی زیادی لازم است. با این وجود رسیدن به خواص مطلوب به شیمی نانوذرات، اندازه و شکل آن‌ها و همچنین نحوه فرایند کردن و ریزساختار آن‌ها وابسته است. از این رو کلید اصلی به دست آوردن نانوکامپوزیت مناسب، سطح مشترک بین پلیمر و گرافن است که برای شناخت بیشتر آن نیاز به داشتن علم شیمی فیزیک مواد و مهندسی است.

مراجع

1. Chaudhry A.U., Mittal V., Hashmi M.I. "Quick Review for Rheological Properties of Polyolefin Composites", *Sci. Ser.*, 44, 75-84, **2012**.
2. Okada A., Kawasumi M., Usuki A., Kojima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., "Nylon-6/Clay Hybrid", *Mater. Res. Soc.*, 171, 45-50, **1989**.
3. Farmany A., Esfandeh M. and Mirabedini S.M. "Preparation and Study of Syntactic Foam Nanocomposites Based on UP Resin/PMMA Microballoon /Nano clay", *MSc Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran*, February **2013**.
4. Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N., "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene", *Nano Lett*, 8, 902-907, **2008**.
5. Zhao H., Min K., Aluru N.R., "Size and Chirality Dependent Elastic Properties of Graphene Nanoribbons under Uniaxial Tension", *Nano Lett.*, 9, 3012-3015, **2009**.
6. Becerril H.A., Mao J., Liu Z., Stoltenberg R.M., Bao Z., Chen Y., "Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors", *ACS Nano*, 2, 463-470, **2008**.
7. Kuilla T., Bhadra S., Yao D., Kim N.H., Bose S., Lee J.H., "Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites", *Prog. Polym. Sci.*, 35, 1350-1375, **2010**.
8. Reddy R.J., Asmatulu R., Driessen B., Malzahn D., "Preparation, Characterization and Properties of Injection Molded Graphene Nanocomposites", *MSc Thesis, B. Tech, Jawaharlal Technological University, Andhra, Pardesh, India*, December **2010**.
9. Alexandre M., Dubois P., "Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of materials", *Mater. Sci. Eng. R*, 28, 1-63, **2000**.
10. Tanaka T., Montanari G.C., Mulhaupt R., "Polymer Nanocomposites as Dielectrics and Electrical Insulation-Perspectives Fore Processing Technologies Materials Characterization and Future Application", *IEEE T. Dielect. EL. In.*, 11, 763-784, **2004**.
11. Wu H., Sun X., Zhang W., Zhang X., Lu C., "Effect of Solid-State Shear Milling on the Physicochemical Properties of Thermally Conductive Low-Temperature Expandable Graphite/Low-Density Polyethylene Composites", *Compos. Part A*, 55, 27-34, **2013**.
12. Lin Y., Jin J., Song M., "Preparation and Characterisation of Covalent Polymerfunctionalized Graphene Oxide", *J. Mater. Chem.*, 21, 3455-3461, **2011**.
13. Kim S., Do I., Drzal L.T., "Multifunctional xGnP/LLDPE Nanocomposites Prepared by Solution Compounding Using Various Screw Rotating Systems", *Macromol. Mater. Eng.*, 294, 196-205, **2009**.
14. Lahiri D., Dua R., Zhang C., Socarraz-Novoa I.D., Bhat A., Ramaswamy S., Agarwal A., "Graphene Nanoplatelet-Induced Strengthening of UltraHigh Molecular Weight Polyethylene and Biocompatibility In vitro", *Am. Chem. Soc.*, 4, 2234-2241, **2012**.
15. Kim H., Kobayashi M.A., AbdurRahim M.J., Zhang A., Khusainova M.A., Hillmyer M.A., Abdala A.A., Macosko C.W., "Graphene/Polyethylene Nanocomposites: Effect of Polyethylene Functionalization and Blending Methods", *Polymer*, 52, 1837-1846, **2011**.
16. Mittal V., Luckachan G.E., Matsko N.B., "PE/Chlorinated-PE Blends and PE/Chlorinated-PE/Graphene Oxide Nanocomposites: Morphology, Phase Miscibility, and Interfacial Interactions", *Macromol. Chem. Phys.*, 215, 255-268, **2014**.
17. Verdejo R., Bernal M.M., Romasanta L.J., Lopez-Manchado M.A., "Graphene Filled Polymer Nanocomposites", *J. Mater. Chem.*, 21, 3301-3310, **2011**.

18. Tchernok A., Krumova M., Johannes Tölle F., Mühlaupt R., Meching S., "Composites from Aqueous Polyethylene Nanocrystal/Graphene Dispersions", *Macromolecules*, 47, 3017-3021, **2014**.
19. Kim S., Seo J., Drzal L.T., "Improvement of Electric Conductivity of LLDPE Based Nanocomposite by Paraffin Coating on Exfoliated Graphite Nanoplatelets", *Compos. Part A-Appl Sci, and Manufacturing*, 41, **2010**, 581-587 .
20. Jiang X., Drzal L.T., "Improving Electrical Conductivity and Mechanical Properties of High Density Polyethylene Through Incorporation of Paraffin Wax Coated Exfoliated Graphene Nanoplatelets and Multi-Wall Carbon Nano-Tubes", *Compos Part A-Appl. S.*, 42, 1840-1849, **2011**.
21. Mukhopadhyay P., Gupta R.K., "Graphite, Graphene and their Polymer Nanocomposites," CRC Press, Broken Sound Parkway NW, Boca Raton, USA, 531-532, **2013**.
22. Potts J.R., Dreyer D.R., Bielawski C.W., Ruoff R.S., "Graphene-Based Polymer Nanocomposites", *Polymer*, 52, 5–25. **2011**.
23. Achaby M.E., Qaiss A., "Processing and Properties of Polyethylene Reinforced by Graphene Nanosheets and Carbon Nanotubes", *Mater. Design*, 44, 81–89, **2013**.
24. Chaudhry A.U., Mittal V., "High-Density Polyethylene Nanocomposites Using Mastebatches of Chlorinated Polyethylene/Graphene Oxide", *Polym.Eng. Sci*, 35, 78-88, **2013**.
25. Mittal V., Matsko N., "PE-CPE Blends and their Graphene Oxide Nanocomposites with Reduce low Temperature Brittleness", *Colloid. Polym. Sci.*, 291, 1949–1961, **2013**.
26. Kuila T., Bose S., Hong C.E., Uddin M.E., Khanra P., kim N.H., Lee J.H., "Preparation of Functionalized Graphene/Linear Low Density Polyethylene Composites by a Solution Mixing Method", *Carbon*, 49, 1033-1051, **2011**.
27. Noorunnisa Khanam P., Almaadeed A.M., Ouederni M., Harkin-Jones E., Mayoral B., Hamilton A., Sun D., "Melt Processing and Properties of Linear Low Density Polyethylene-Graphene Nanoplates Composites", *Vacuum*, 130, 63-71, **2016**.
28. Cheng S., Chen X., Grace Hsuan Y., Li C.Y., "Reduced Graphene Oxide-Induced Polyethylene Crystallization in Solution and Nanocomposites", *Macromolecules*, 45, 993–1000, **2012**.
29. Kim S., Do I., Drzal L.T., "Multifunctional xGnP/LLDPE Nanocomposites Prepared by Solution Compounding Using Various Screw Rotating Systems", *Macromol. Mater. Eng.* 294, 196–205, **2009**.
30. Jerish Joyner J., Dhinesh Kumar V., "Nanosensors and Their Applications in Food Analysis: A Review", *Int. J. Sci. Technol*, 3, 80-90, **2015**.
31. Mohanty N., Berry V., "Resolution Biodevice and DNA Transistor : Interfacing Graphene Derivatives with Nanoscale and Microscale Biocomponents", *Nano Lett.*, 8, 4469–4476, **2008**.
32. Arora A., Padua G.W., "Review: Nanocomposites in Food Packaging", *J. Food Sci.*, 75, 43-49, **2010**.
33. Hakim S., Razavi-Nouri M., Jafari B., "Effect of Graphene Nanoplatelets on the Mechanical properties, Crystallization and Dynamic Mechanical Behavior of Poly (ethylene-g-maleic anhydride)", *The 4th International Conference on Composites Characterization, Fabrication and Application (CCFA-4)* 16-17 December, Tehran, Iran, **2014**.

واژه‌های کلیدی:

آکريل آميد
ازدياد برداشت نفت
استات کروميووم
هيدروژل‌هاي جاذب آب

کاربرد هیدروژل‌های بر پایه پلی آکريل آميد در ازدياد برداشت نفت

سحر اميري

تهران، دانشگاه آزاد اسلامي، واحد علوم و تحقيقات، گروه مهندسي پليمر

چکیده ...

تنها ۱۰ درصد از مخازن نفتي ايران داراي ساختار شني هستند و باقي مخازن کشور ساختاري کربناته دارند. بنابر اين بخش نسبتاً زيادي از نفت موجود در اين مخازن سنگين بوده، با روش‌هاي معمولي قابل استحصال نيست. به منظور انتقال مواد هيدروکربوري از ماتريس به شکاف مخازن و بالا بردن بهره‌وري مخازن نياز به استفاده از روش‌هاي ازدياد برداشت نفت است. اين روش‌ها عبارتند از روش‌هاي حرارتي، شيميائي، ميكروبي و تزريق امتزاجي / غيرامتزاجي گاز. روش‌هاي شيميائي شامل تزريق موادي از جمله پليمرها، مواد فعال سطحي و حلال‌ها و ترکيبات مختلف شيميائي درون چاه به منظور کاهش کشش سطحي دو فاز و بهبود تحرک نفت خام در مخازن است. پليمرهاي مورد استفاده به منظور ازدياد برداشت نفت عموماً برپايه آکريل آميد هستند که پليمری مصنوعي محلول در آب است و به دليل قيمت مناسب، حلاليت در آب تحت شرايط گوناگون و قابليت تهيه آن به صورت غير يوني، آنيوني و کاتيوني و همچنين قابليت دست يابي به وزن‌هاي مولکولي بالا و متفاوت در ازدياد برداشت نفت بسيار مورد توجه قرار گرفته است. در اين مقاله تشکيل هيدروژل‌هاي برپايه آکريل آميد و عوامل موثر بر کارايي اين هيدروژل‌ها مورد بررسي قرار مي‌گيرد.

*پست الكترونيكي مسئول مکاتبات:

s.amiri@srbiau.ac.ir

۱ مقدمه

آبکافت هستند که با عامل اتصال عرضی استات کرومیم منجر به تولید ژل شده و در صنعت نفت مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۱]. ساختارهای مختلفی از پلی‌آکریل آمید و عامل اتصال عرضی در صنعت نفت مورد استفاده قرار می‌گیرند از جمله پلی‌آکریل‌آمید آبکافت شده دارای وزن مولکولی بالا/کرومیم‌استات (III)، پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت با وزن مولکولی پایین/کرومیم‌استات (III)، پلی‌آکریل‌آمید آبکافت شده/کرومیم‌پروپیونات (III)، پلی‌آکریل‌آمید آبکافت شده/کرومیم‌لاکتیک/کربوکسیلات و پلی‌آکریل‌آمید آبکافت شده/آلومینیوم‌سیترات [۸-۵]. انتخاب هر یک از انواع ژل پلیمرهای فوق وابسته به هزینه، در دسترس بودن مواد اولیه، زمان ژل شدن پلیمر مورد نظر، میزان کاهش نفوذپذیری نسبت به سیال نامطلوب به سیال مطلوب، میزان مقاومت ژل پلیمر در گرادیان فشارهای بالا در محیط متخلخل (ماتریس)، میزان مقاومت ژل پلیمر، خواص رئولوژی و فیلتر شدن ژل‌های پلیمری، توانایی در وارد شدن به شکاف‌ها و مجاری ریز تا اعماق زیاد و فاصله بیشتر از دهانه چاه، پایداری در برابر دماهای زیاد و عوامل زیست محیطی است. رایج‌ترین دسته از ژل پلیمرهای مورد استفاده در مخازن نفتی، پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت با وزن مولکولی پایین/کرومیم‌استات (III) است. در این تحقیق پلیمرهای نیمه آبکافت پلی‌آکریل‌آمید در ازدیاد برداشت نفت و عوامل موثر بر کارایی این هیدروژل‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد [۸-۴].

۲ پلیمرهای نیمه آبکافت پلی‌آکریل‌آمید در ازدیاد برداشت نفت

روش‌های ازدیاد برداشت نفت و بهینه‌سازی عملیات میدان نفتی، در حال حاضر اهمیت بسیار زیادی را در صنعت نفت و گاز به خود معطوف کرده است و موجب تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه شده است. تطبیق‌پذیری پلیمرهای نیمه‌آبکافت پلی‌آکریل‌آمید کمپلکس داده شده با استات کرومیم (III)، این پلیمر را به پرمصرف‌ترین ژل پلیمری در کاربردهای ازدیاد برداشت میدان‌های نفتی تبدیل کرده است. در این مقاله عوامل موثر بر سینتیک واکنش، رئولوژی، زمان ژل شدن و خواص ساختاری پلیمرهای نیمه‌آبکافت پلی‌آکریل‌آمید مورد بررسی قرار می‌گیرند. در جامعه امروز قیمت بالای نفت و افزایش تقاضا در تولید نفت، با اوج تولید نفت جهانی در دهه اخیر همراه شده است که موجب شده است که کمبود انرژی به شدت جامعه بشری را تحت

طبق آمارهای ارائه شده بیشتر مخازن نفتی بزرگ و اصلی کشور، نیمه دوم عمر خود را سپری می‌کنند و به منظور حفظ تداوم تولید، دسترسی به سقف تولید مشخص شده در برنامه ششم توسعه از سوی وزارت نفت، افزایش میزان تولید و همچنین افزایش طول عمر مخازن نفتی کشور نیاز به استفاده از روش‌های ازدیاد برداشت نفت است [۳-۱]. با توجه به این‌که اغلب میدان‌های نفتی ایران از نوع کربناته شکاف‌دار با ذخایر قابل توجهی هستند، لذا بخش زیادی از نفت موجود در ایران نفت سنگین است که استخراج آن به آسانی میسر نیست و نیاز به استفاده از روش‌های ازدیاد برداشت نفت وجود دارد. انتخاب روش به منظور استخراج بیشتر نفت، تحت تأثیر متغیرهای متعددی از جمله شرایط دوره‌ای عمر مخزن، نوع نفت خام درون مخزن، نوع سنگ مخزن، در دسترس بودن سیال تزریقی و غیره قرار می‌گیرد [۴-۲]. همچنین تولید آب اضافی از چاه‌های تولیدی نفت و گاز یکی از چالش‌های عمده در مهندسی نفت است. برای غلبه بر مشکل تولید آب اضافی روش‌های شیمیایی و مکانیکی مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است. روش‌های مکانیکی به دلیل هزینه بالای عملیات، تأسیسات سرچاهی مورد نیاز در محل عملیات و عدم کنترل خوب آب مخازن باعث گردیده است که این روش چندان مورد استفاده قرار نگیرد. روش‌های شیمیایی متعددی در عملیات انسداد آب مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از این روش‌ها تزریق سامانه‌های ژل‌های پلیمری با وزن مولکولی بالا به مخازن است که از تولید آب اضافی در چاه‌های تولیدی نفت و گاز جلوگیری می‌کند. هیدروژل‌های پلیمری، ساختارهای سه بعدی آب‌دوست با قابلیت متورم شدن در آب برپایه پلیمری قابل حل در آب، عامل شبکه ساز (یون فلزی یا عامل آلی) و حلال (آب) هستند. با اضافه کردن عامل شبکه ساز به محلول آبی پلیمر، محصول به دست آمده ژلانت نام دارد که می‌تواند در شرایط دمایی و مخزنی مورد نظر شبکه سه بعدی ژل پلیمری را تشکیل دهد [۶-۳].

ژل پلیمر حاصل به صورت سیال وارد شکاف یا ناحیه با نفوذپذیری بالا شده و با گذشت زمان به صورت توده جامد در می‌آید، ژل پلیمرهای حاصل موجب کاهش تولید آب اضافی، انسداد یا ایجاد انحراف در مسیر حرکت آب در چاه و در نتیجه افزایش تولید نفت می‌شود. هیدروژل‌های مورد استفاده در صنعت نفت عموماً برپایه آکریل‌آمید نیمه

پلیمری اتصال عرضی شده شیمیایی به عنوان ژل پلیمر شبکه‌ای شناخته می‌شود که در همه حلال‌هایی که قادر به شکستن شبکه‌های شیمیایی نیستند، غیر قابل انحلال است. هیدروژل‌ها زمانی تشکیل می‌شوند که ژل در آب متورم شده، حجم ژل به مقدار تعادلی برسد. هیدروژل‌ها با نام‌های ژل پاسخگو یا ژل حساس به عامل تحریک نیز مطرح می‌شوند [۱۶ و ۱۷].

اولین مطالعات در زمینه ژل آکریل‌آمید شبکه‌ای شده در سال ۱۹۶۰ توسط وایت صورت گرفت که نشان داد درجه تورم آکریل‌آمید با N,N-متیلن بیس آکریل‌آمید (BIS) با افزایش چگالی، کاهش می‌یابد [۱۷]. در سال ۱۹۷۱، نسبت‌های مختلف اتصال دهنده آکریل‌آمید در نسبت ثابت درجه تورم، توسط ریچارد و تمپل مورد بررسی قرار گرفت. بررسی حجم انتقالی ژل پلی‌آکریل‌آمید از سال ۱۹۸۴ آغاز شد. هیروکاوا بیان کرد که ژل پلیمر N-ایزوپروپیل آکریل‌آمید غیر یونی با افزایش دما، منقبض می‌شود. پلی‌آکریل‌آمید (PAM) و کوپلیمرهای بر پایه آکریل‌آمید به دلیل مزایای بسیار زیاد و محدوده وسیع کاربردی، بسیار مورد توجه قرار گرفته است و طی سالیان دراز در مراکز تحقیقاتی مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

وزن مولکولی بالا، گرانیروی بالای محلول در غلظت‌های پلیمر پایین و آب‌دوستی این پلیمرها، این ژل‌های پلیمری برای تغییر رئولوژی، لخته‌سازی و کاهش اصطکاک مورد استفاده قرار می‌گیرند. پلیمرهای بر پایه پلی‌آکریل‌آمید غالباً در تصفیه آب، تولید کاغذ، پردازش و استخراج مواد معدنی و صنعت نفت مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۸ و ۱۹].

اخیراً، پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت یا پلیمرهای بر پایه آکریل‌آمید و استات کرومیم (III) به طور گسترده در تشکیل ژل پلیمرهای مورد استفاده در صنعت نفت کاربرد دارند [۸ و ۲۰].

۴ کاربردهای HPA_m/استات کرومیم (III) در تولید نفت

ژل HPA_m/استات کرومیم (III) در سال ۱۹۸۸ توسعه یافت که شامل تشکیل ژل آبی با پلی‌آکریل‌آمید شبکه‌ای شده یا پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت با کمپلکس کربوکسیلات Cr(III) بود. عامل اتصال عرضی پلی‌آکریل‌آمید، مخلوطی از یون‌های Cr(III) شامل آنیون‌های با وزن مولکولی پایین کربوکسیلات مانند استات است. استات کرومیم (III) به دلیل پایداری در شرایط مختلف مخزن و همچنین زمان ژل شدن طولانی و غیرسمی بودن در مقایسه با کرومیم (VI) (که

فشار قرار دهد [۴-۱]). قیمت سوخت مایع و بی‌ثباتی قیمت، با کاهش تولید ارزان و ساده نفت، افزایش می‌یابد و بدون کاهش هزینه‌های اقتصادی، زیست‌محیطی، اجتماعی و سیاسی این مشکل بی‌سابقه حل نخواهد شد [۴ و ۵]. به دلیل کاهش نرخ اکتشاف ذخایر جدید، روش‌های افزایش بازیافت نفت (EOR) گزینه‌ای بسیار مطلوب در راستای تعدیل تولید نفت از مخازنی است که در گذشته، بیشینه مقدار تولید را داشته‌اند [۳ و ۴].

فرآیندهای ازدیاد برداشت اغلب شامل تزریق موادی است که به طور طبیعی در مخزن وجود ندارد مانند پلیمر، فوم، حلال‌ها، و سطوح فعال و به روش‌های حرارتی، شیمیایی و تزریق حلال دسته‌بندی می‌شوند. تزریق پلیمر جزء روش‌های ازدیاد برداشت شیمیایی است که از سال ۱۹۵۰ مورد بررسی و از سال ۱۹۸۰ مورد استفاده قرار گرفته است. لایه پلیمری در مخازن ماسه سنگ ۴ برابر بیشتر از مخازن کربناته، مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶]. این فرایند بر پایه استفاده از پلیمرهای محلول در آب با وزن مولکولی بالا به عنوان مواد افزودنی سیلاب زنی به منظور کنترل حرکت سیال در مخازن، بهبود بازده رفت و برگشت و افزایش تولید نفت مورد استفاده قرار می‌گیرد. در اغلب موارد تزریق لایه‌های پلیمری در فرایند یک سوم پایانی لایه آب انجام می‌گیرد. در میدان نفتی، رایج‌ترین پلیمرهای بر پایه آب مورد استفاده، پلی‌آکریل‌آمید و پلی‌ساکاریدها (پلیمرهای زیستی) هستند [۷-۱۰]. پلیمرهای بر پایه آب همچنین می‌توانند با کاتیون‌های فلزی-معدنی به داخل مخازن تزریق شوند، که در این‌گونه موارد ژل پلیمری از واکنش بین محلول پلیمری و عامل اتصال عرضی تشکیل می‌شود [۱۰ و ۱۱].

فرمول‌بندی ژل پلیمر حاوی پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت (HPA_m) یا کوپلیمر آکریل‌آمید و یون اتصال عرضی کرومیم (III) (مانند استات کرومیم (III)) به طور گسترده در صنعت نفت و گاز برای تغییر مشخصات فرایندهای ازدیاد برداشت، مهر و موم چاه‌های باز و مخازن متروکه مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۵-۱۲].

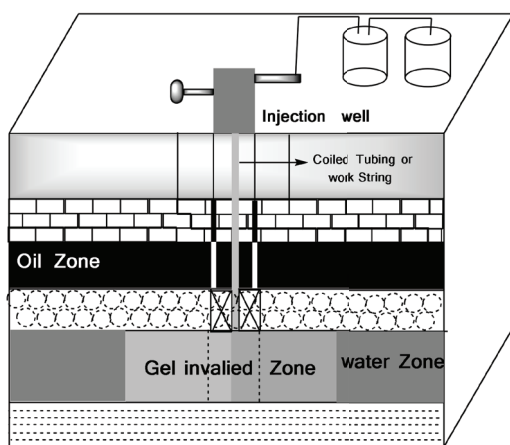
۳ ژل پلیمر آکریل‌آمید شبکه‌ای شده

ژل پلیمری حالتی از ماده است که دارای خواص همزمان جامد و مایع است. هنگامی که مولکول‌های اتصال دهنده به محلول پلیمری اضافه می‌شود، مولکول‌های پلیمر بیشتر از طریق اتصالات کووالانسی شیمیایی، شبکه‌ای شده و شبکه پلیمری سه بعدی دائمی تشکیل می‌شود. شبکه

نفوذپذیری بالا از طریق منحرف کردن جریان در مناطق اشباع نفت، می‌شود. از سال ۱۹۸۹ تا سال ۱۹۹۲، تزریق پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) در مخازن موجب افزایش ذخیره نفت تا ۱،۲۰۰،۰۰۰ استوک بشکه‌ای می‌شود [۱۳].

در چاه تولید نفت یا گاز، تولید بیش از حد آب باعث کاهش کارایی چاه، افزایش هزینه‌های عملیاتی و همچنین مهاجرت شن و ماسه در دیواره‌های چاه نزدیک به مخزن می‌شود که ممکن است منجر به زوال تولیدی مخزن شود. پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) موجب انسداد آب ناخواسته در چاه و بهبود بازیابی هیدروکربن از دیواره‌های چاه و خود مخزن می‌شود. این ژل پلیمرها در مناطق با نفوذپذیری بالا قرار می‌گیرند و در مناطق اشباع از آب به شدت نفوذ آب را کاهش می‌دهند، بنابراین جریان آب در مناطق مسدود می‌شود. در مخازن کربنات و ماسه سنگ، ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III)، تولید آب را ۷۵ تا ۹۰ درصد کاهش می‌دهد [۲۳].

ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) می‌توانند به طور موثر در شرایط عملیاتی مختلف مورد استفاده قرار گیرند. ژل شدن پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) با رشد دانه از تجمعات پیش ژل مورد بررسی قرار می‌گیرد که مولکول‌های قابل انحلال در آب تشکیل شده از بیش از یک مولکول HPAm در محلول HPAm حاصل، حضور دارد و تشکیل ژل می‌دهند. هنگامی که ژل پلیمر به داخل مخزن تزریق می‌شود، تجمع پیش ژل اتفاق می‌افتد و غشاهای سنگ مخزن بسته به اندازه و وزن مولکولی، آن‌ها را حفظ می‌کنند. این تجمعات ممکن است مسیرهای جریان را مسدود و تشکیل ژل را متوقف سازند. بررسی خواص ژل پلیمر



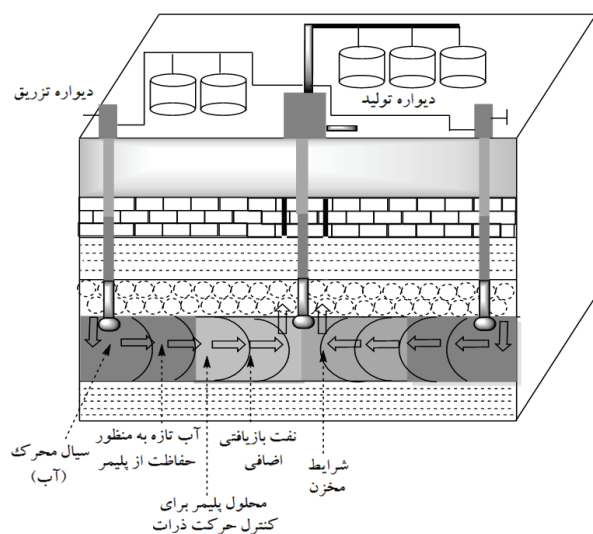
شکل ۲ منطقه عملیاتی با استفاده از ژل پلیمر فشرده.

ترکیبی سرطان‌زا است)، عامل شبکه‌ای کننده مناسبی در مقایسه با ترکیبات Cr(III) غیرآلی است [۱۲].

پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (Partially Hydrolyzed Polyacrylamide (HPAm)) با موفقیت در مخازن تزریق شد که در کاهش نسبت آب به نفت تولیدی از دیواره‌ها، مسدود کردن آب یا گاز و همچنین ایجاد فشار موثر و آب‌بندی سوراخ‌های دیواره مخازن، موفق عمل کرد. ژل پلیمر پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) (HPAm/Acetate Cr(III)) با مخلوط کردن استات کرومیم (III) با محلول پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت حاصل، به وسیله پمپ حفاری سیار به محل مورد نظر تزریق می‌شود [۱۳ و ۲۴-۲۱].

شکل‌های ۱، ۲ و ۳، طرح‌واره کاربردهای ژل پلیمر پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) را نشان می‌دهد. پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) برای مسدود کردن فشار حفاری نزدیک دیواره مخازن و تولید مایعات ناخواسته مورد استفاده قرار گرفت که در تخلیه چاه‌هایی که عمر اقتصادی آن‌ها رو به پایان بود موثر واقع شد. فشار ژل حفاری برای مسدود کردن چاه‌ها با سوراخ باز در دیواره افقی نیز مورد استفاده قرار گرفته است [۱۳ و ۲۱].

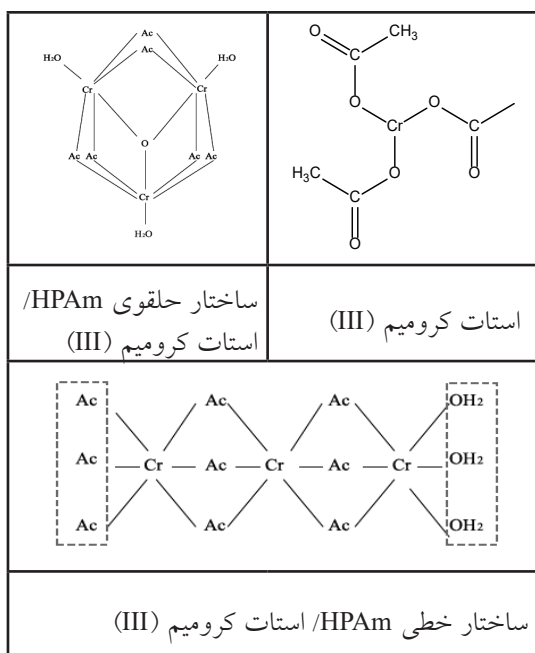
تزریق پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) در مخازن شکاف‌دار طبیعی و مجاری متخلخل با نفوذپذیری بالا مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این فرآیند موجب کاهش جریان پلیمر تزریقی در شبکه‌هایی با شکستگی بزرگ یا مناطق با



شکل ۱ تزریق ژل پلیمر به منظور کنترل جنبش ذرات

احاطه کرده و مولکول‌های آب به عنوان لیگاندهای انتهایی عمل می‌کنند. ساختار استات کرومیم (III) در محلول آبی وابسته به pH محلول است و عمدتاً به صورت تریمر حلقوی یا تریمر خطی است (شکل ۴). اگزالات و لیگاندهای استات عموماً در استات کرومیم (III) تجاری حضور دارند [۳۲].

مشخص شده است که استات کرومیم (III) از طریق گروه‌های عاملی آمید (موجود در پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت) با HPAm اتصالات عرضی تشکیل نمی‌دهد و از طریق اتصالات گروه‌های عاملی کربوکسیلات (نیمه‌آبکافت) شامل اتصالات کووالانسی کئوردینانسی شکل می‌گیرد. شکل ۵ نشان می‌دهد که اتصالات کووالانسی کئوردینانسی بین کرومیم (III) با دو مولکول کربوکسیلات موجود در دو مولکول پلیمر آکریل‌آمید تشکیل می‌شود [۳۳ و ۲۱]. علاوه بر این، واکنش‌پذیری HPAm وابسته به جز گروه کربوکسیلات است که به عنوان درجه آبکافت مطرح می‌شود که در محدوده ۲ تا ۲۰ درصد برای HPAm به شکل ژل پلیمر است [۳۴]. جدا شدن استات از کرومیم (III) گام به گام با اتصال HPAm به کرومیم (III) و جدا شدن لیگاند استات رخ می‌دهد و عمدتاً ساختار الیگومری کرومیم (III) در استات کرومیم دیده می‌شود و ژل‌های پلیمری تهیه شده با HPAm حفظ می‌شود [۲۷]. ساختار شیمیایی پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III) به عنوان فرایند تبادل لیگاند اساسی مورد بررسی قرار گرفته است [۳۵].



شکل ۴ ساختارهای مختلف استات کرومیم (III)

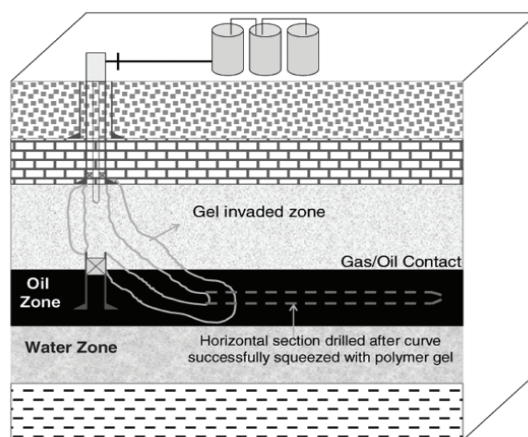
برای کارایی مناسب ژل حاصل در طی عملیات تزریق بسیار مهم است [۲۶].

۵ سینتیک واکنش ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III)

علاوه بر سینتیک پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید/کرومیم (III) بر پایه منابع مختلف کرومیم (III) (به ویژه نمک‌های غیرآلی)، فرمولاسیون شیمی اتصال عرضی ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III) با فرمول‌بندی نمک‌های غیرآلی کرومیم (III) بسیار متفاوت است. پیشنهاد شده است که ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / کرومیم (III) در مقایسه با پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III) از نظر ترمودینامیکی بسیار ناپایدار هستند. ماهیت عوامل اتصال عرضی و سینتیک پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III) همچنان مورد بررسی است [۱۵ و ۲۰ و ۲۷].

پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت (HPAm) از طریق واکنش آبکافت پلی‌آکریل‌آمید غیر یونی با اسید یا باز صورت می‌گیرد. واکنش کوپلیمر شدن بین آکریل‌آمید و آکرلیک‌اسید یا آمین‌دار کردن پلی‌آکريلات ادامه می‌یابد. دو واکنش اول رایج‌ترین روش در تولید تجاری HPAm است. در تولید تجاری، بیشینه نرخ تبدیل حدود ۹۶ تا ۹۷ درصد است [۳۰]. استات کرومیم (III) پارامغناطیس است و دارای گشتاور مغناطیسی بزرگ و موثری است [۳۱].

این عامل شبکه‌ای کننده، ساختار سه بعدی فلزی دارد که در آن شش پل استات به وسیله اکسیژن با سه یون فلزی اتصال برقرار کرده، بنابراین چهار اکسیژن کربوکسیلات هر یون کرومیم را



شکل ۳ تزریق ژل برای آب‌بندی چاه

براساس رزونانس مغناطیسی هسته‌ای واکنش اتصال عرضی پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/ استات کرومیم (III) با نسبت زمان استراحت (T_2) با سرعت اتصال مولکول‌های پلیمر به کرومیم (III) رابطه دارد [۸ و ۲۰]. با توجه به مشاهدات تجربی، واکنش ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/ استات کرومیم (III) به صورت معادله (۲) است:

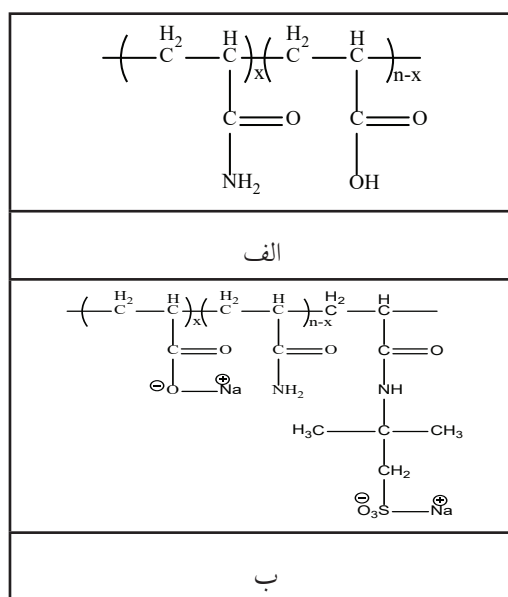
$$\frac{\Delta\left(\frac{1}{T_2}\right)}{\Delta t} \propto k[P][C] \quad (2)$$

k: ثابت سرعت واکنش $s^{-1} / hr / wt\%$
 t: زمان واکنش (s)
 [P]: غلظت پلیمر (wt%)
 [C]: غلظت عامل اتصال عرضی استات کرومیم III

یون کرومیم (III) موجب تغییر نقطه اوج طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (با توجه به خواص پارامغناطیس) و پهن شدن نقاط اوج می‌شود که شناسایی یون کرومیم (III) را دشوار می‌کند [۳۲]. زمانی که مقدار یون کرومیم (III) از ۰/۳٪ وزنی کمتر باشد، ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/ استات کرومیم (III) با آزمون NMR به راحتی شناسایی می‌شوند و اوج‌های نسبتاً پهنی را نشان می‌دهند. تحت این شرایط روش NMR تغییرات pH (تغییر مربوط جابه‌جایی شیمیایی استات)، غلظت استات آزاد، سختی ساختار اصلی پلیمر (کاهش رزونانس پروتون) و افزایش رزونانس مربوط به آمید در طی واکنش تشکیل ژل را نشان می‌دهد. مطالعات NMR ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/ استات کرومیم (III) دلالت بر این دارد که در واکنش اتصال عرضی گروه‌های استات موجود در تریمر کرومیم (III) با گروه‌های کربوکسیلات پلیمر جایگزین می‌شوند. به طور مشابه، زمانی که دو یا چند گروه کربوکسیلات با تریمر کرومیم (III) جایگزین می‌شود، اتصالات عرضی بین رشته‌های پلیمری شکل می‌گیرد. این تبادل پلیمر برای گروه استات در تریمر کرومیم (III)، فرایندی آهسته است [۳۲].

چین و همکاران در سال ۲۰۰۵ مطرح کردند که واکنش پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/ استات کرومیم (III) شامل دو مرحله جذب و اتصالات عرضی است. اولین برهم‌کنش پلیمر (P_1) با کمپلکس کرومیم واکنش جذب است و با ایجاد اتصالات عرضی بین پلیمرها به عنوان نتیجه‌ای از واکنش بین پلیمر دوم (P_2) و کمپلکس کرومیم است.

بررسی واکنش جذب نشان داده است که در ۲۵ درجه سانتی‌گراد، درصد آبکافت پلی‌آکریل‌آمید ۱۰، حلال آبی شامل ۱٪ کلرید پتاسیم و نسبت مولی استات به کرومیم ۳ است. سرعت واکنش به صورت معادله (۱) تعیین می‌شود.



شکل ۵ گروه‌های عاملی پلیمرهای (الف) پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت و (ب) پلی‌آکریل‌آمید سولفونه

$$r_{Cr3} = -\frac{dC_{Cr3}}{dt} = k \frac{C_{Cr3}^{1.01} [(C_{Cr3})_0 - ((C_{carb})_0 - C_{Cr3})]^{0.84}}{C_H^{0.39}} \quad (1)$$

r_{Cr3} : سرعت برداشت کرومیم mol/kg
 C_{Cr3} : غلظت کرومیم واکنش نکرده mol/kg
 C_{carb} : غلظت گروه‌های کربوکسیلات واکنش نکرده mol/kg
 C_H : غلظت یون هیدروژن mol/kg
 k: ثابت سرعت واکنش $6.2 \times 10^{-3} h^{-1} (mol/kg)^{-0.46}$
 t: زمان واکنش (ساعت)

۶ پارامترهای موثر در واکنش پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III)

دما، pH، شوری حلال، غلظت عامل اتصال عرضی، مواد معدنی مخزن، آبکافت پلیمر، وزن مولکولی پلیمر، تنش برشی محیط و غلظت پلیمر بر واکنش بین پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت و استات کرومیم (III) موثر است. دما موثرترین عاملی است که بر زمان ژل شدن سامانه پلی‌آکریل‌آمید/استات کرومیم (III) تأثیر دارد [۳۶]. ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) سال‌ها در محدوده دمایی ۱۲۴ تا ۱۳۱ درجه سانتی‌گراد پایدار می‌ماند و زمان ژل شدن با افزایش درجه حرارت، کاهش می‌یابد. زمان ژل شدن ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) طولانی است و حساسیت سامانه به pH محلول، کمتر از محلول اتصال عرضی با CrC_3 ساده است. این ژل‌ها می‌توانند با محلول‌های پلیمری با محدوده pH بین ۳/۳ تا ۱۲/۵ حاصل شوند [۲۱]. پیشنهاد شده است که ژل‌ها بالای pH=۷ و زیر pH=۹ از نظر سینتیکی کمتر از حالت ترمودینامیکی، پایدار است [۲۷]. زمان ژل شدن با افزایش pH، کاهش می‌یابد و در طی ژل شدن، تغییرات کوچکی در pH دیده می‌شود [۳۴]. زمان ژل شدن تابعی از غلظت عامل اتصال عرضی و غلظت پلیمر است [۳۷]. سرعت ژل شدن و میزان استحکام ژل با افزایش غلظت پلیمر و کاهش نسبت پلیمر به عامل اتصال عرضی، کاهش می‌یابد [۸ و ۲۰].

شوری عاملی موثر در کارایی تزریق پلیمر است. در محلول‌های بدون نمک، انبساط زنجیر مولکول پلیمر، غالب است و درجه وابستگی بین مولکول‌های پلیمر در مقایسه با محلول نمکی، بیشتر است [۶ و ۳۸]. ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) در حضور شوری بالا عامل‌دار می‌شود. اما تأثیر نمک‌های غیر یونی پلیمرهای محلول در آب به خوبی مشخص نشده است [۳۹ و ۴۰]. کوپلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید (PAM) نسبت به مواد معدنی موجود در مخازن حساس هستند و تحقیقات نشان داد که خاک رس مونت موریلونیت، پلی‌آکریل‌آمید را جذب می‌کند [۴۱]. همچنین کوارتز پلی‌آکریل‌آمید را جذب می‌کند [۴۲]. کارایی و تشکیل ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) از برهم‌کنش بین مواد معدنی مخزن، تأثیر می‌پذیرد [۴۲].

۷ زمان ژل شدن ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III)

زمان مورد نیاز برای تشکیل ژل و رسیدن به دو برابر گرانیروی اولیه، زمان ژل شدن نام دارد، این زمان نباید با زمان تبدیل محلول به ژل ویسکوالاستیک اشتباه شود [۴۳]. مفهوم دیگر زمان ژل شدن، زمانی است که جزء گرانیروی معادل با جزء الاستیک ژل شود [۸ و ۲۰]. برای ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) فرموله شده با پلی‌آکریل‌آمید با درجه آبکافت بین ۱ تا ۱۰٪، زمان ژل شدن به عنوان تابع آرنیوس دما است (معادله ۳) [۳۷].

$$t_g \propto \exp(-E_a / RT) \quad (3)$$

t_g	زمان ژل شدن، ثانیه
E_a	انرژی فعالسازي J/mol
R	ثابت گازها، 8.314 J/k mol
T	دمای مطلق، کلوین

انرژی فعالسازي مرحله اول از واکنش اتصال عرضی زمانی که محلول ژل تشکیل شده به مرحله ژل می‌رسد، از مدل Hurd و Letteron's محاسبه می‌شود (معادله ۱۰) [۸ و ۲۰ و ۴۳] معادله (۳) یا (۴) زمان ژل شدن را با توجه به آزمون‌های رئولوژیکی و شیشه اندازه‌گیری می‌کنند [۴۳].

$$E_a = \frac{R\delta(\ln g_{eltime})}{\delta\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (4)$$

۸ خواص رئولوژیکی ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III)

ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) ویسکوالاستیک هستند. به این معنا که خواص آن‌ها بین جامد الاستیک و مایع گرانیروی است. ماهیت الاستیک در طول دوره زمانی کوتاه غالب است در صورتی که ماهیت گرانیروی در دوره زمانی طولانی‌تر غالب است [۴۴]. مطالعات زیادی در زمینه خواص ویسکوالاستیک ژل پلی‌آکریل‌آمید با استفاده از اندازه‌گیری نوسانی پویا و اندازه‌گیری دامنه

۹ هم‌افزایی ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III)

ژل تولید شده با ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت و عامل اتصال عرضی در برابر آبکافت حرارتی پایدار نیست. این مشکل، زمانی اهمیت پیدا می‌کند که دما در دیواره‌های مخزن بالاتر از ۶۰ درجه سانتی‌گراد بشود. آبکافت خود به خود پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت در حضور کاتیون‌های دو ظرفیتی (مانند CaC_2 و MgC_2) موجب خارج شدن آب از ساختار ژل شده که این امر منجر به انقباض ژل پلیمر می‌شود. این امر علت ثانویه هم‌افزایی ژل است (خروج حلال از ژل). هم‌افزایی با تخریب ژل که به علت اکسایش یا انحلال ژل پلیمر است، متفاوت است. هم‌افزایی باعث کاهش ۹۰٪ یا بیشتر از حجم اصلی ژل است و تأثیر قابل توجهی بر ژل پلیمر در مخزن دارد. علت اصلی هم‌افزایی، غلظت بالای عامل اتصال عرضی در فرمول‌بندی ژل است. هم‌افزایی ژل به شدت وابسته به دما است [۴۸ و ۴۹].

برای جلوگیری از هم‌افزایی پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) باید غلظت بهینه استات کرومیم (III) استفاده شود [۲۹ و ۳۱]. آغاز و پیشرفت هم‌افزایی، تابعی از زمان تشکیل فرمول‌بندی ژل در غلظت بالای استات کرومیم (۱۶،۷ درصد وزنی) و غلظت ۱٪ وزنی پلیمر صورت می‌گیرد. هم‌افزایی این ژل پلیمر پس از ۱۲۰ ساعت شروع می‌شود [۴۴].

۱۰ مشخصات ساختاری ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III)

ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) در مخزن وابسته به ظرفیت قابل پیش‌بینی مخزن و اصلاح زمان ژل شدن و استحکام نهایی ژل پلیمر است. در عملیات‌های میدان نفتی، این دو عامل مهم هستند و اطلاعات مربوط به زمانی که محلول پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) قابل پمپ است و بیشینه افت جریانی که ژل پلیمر تحمل می‌کند را نشان می‌دهد [۸ و ۲۰ و ۲۷ و ۳۷ و ۴۴]. اگر چه رئولوژی، اطلاعاتی را در مورد ژل پلیمر توصیف می‌کند، اما انجام این آزمون‌ها زمان بر، گران و تهاجمی است و در نهایت شبکه ژل پلیمر را مختل می‌کند. آزمون شیشه موجب توصیف ژل می‌شود و ماهیت کیفی ژل پلیمر را توصیف می‌کند. هیچ روش عملی و دقیقی در میدان نفتی برای اندازه‌گیری زمان ژل شدن و

نوسانی کوچک ساختار ژل صورت گرفته است [۹ و ۴۵-۴۷]. در سال ۲۰۰۱ زمان ژل شدن پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) با استفاده از دامنه کوچک، فرکانس ثابت، و برش نوسانی بررسی و میزان پاسخ گرانو و الاستیک به عنوان تابعی از زمان نشان داده شد [۱۱]. مدول ذخیره‌ای (G') پاسخ الاستیک را مشخص کرده و توانایی مواد برای حفظ انرژی الاستیک مورد نیاز برای بازیابی را به صورت کمی مشخص می‌کند. مدول اتلافی (G'') پاسخ ویسکوز و مقدار انرژی مکانیکی مورد نیاز برای انتقال گرما به نیروی گرانو را مشخص می‌کند. مدول ذخیره‌ای و مدول اتلافی به صورت معادلات ۵ و ۶ نشان داده می‌شود.

$$G' = \frac{\tau'_0}{\gamma_0} \quad (5)$$

$$G'' = \frac{\tau''_0}{\gamma_0} \quad (6)$$

τ'_0	تنش الاستیک بیشینه Pa
τ''_0	تنش ویسکوز بیشینه Pa
γ_0	کرنش بیشینه %

در نسبت $G''=G'$ ، زاویه فاز یا زاویه اتلاف بین تنش و کرنش در طول برشی نوسانی، مماس است. مقاومت کلی ژل در مقابل بیشینه کرنش اعمال شده با مدول کمپلکس نشان داده شده و معادل با $[(G')^2 + (G'')^2]^{0.5}$ است [۱۱ و ۴۴]. برای سامانه‌های ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III)، مدول ذخیره‌ای با افزایش غلظت پلیمر افزایش می‌یابد. در حالی که مدول گرانو ثابت باقی می‌ماند. با افزایش غلظت پلیمر، جزء الاستیک غالب می‌شود. وابستگی دما و بسامد مدول الاستیک تعیین‌کننده مواد لاستیکی مانند است. علاوه بر این، مدول ذخیره‌ای با افزایش زمان ماندگاری، افزایش می‌یابد [۸ و ۲۰ و ۴۴]. خواص رئولوژیکی پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) به نفوذ پذیری ژل در آب وابسته است و با افزایش غلظت پلیمر، نفوذ پذیری ژل به آب کاهش می‌یابد. این رفتار را می‌توان با رابطه قانون پاورلا مدل کرد [۲۰ و ۴۴].

مناسبی برای ازدیاد برداشت نفت نبوده و چندان مورد توجه قرار نگرفته است اما امید است با بهبود خواص رئولوژیکی این هیدروژل‌ها، در ازدیاد برداشت نفت مورد بهره‌برداری قرار گیرند [۹-۱۱].

در سایر نقاط جهان نیز استفاده از این دسته از هیدروژل‌ها به دلیل نقاط ضعف مطرح شده محدود بوده است و به طور خلاصه می‌توان کاربرد هیدروژل‌های آکریل‌آمید در ازدیاد برداشت نفت در مناطق مختلف جهان را به شرح جدول ۱ خلاصه کرد [۵۵-۵۰]:

جدول ۱ کاربرد هیدروژل‌های آکریل‌آمید در ازدیاد برداشت نفت

ترکیب مورد استفاده	مرجع
Aluminium Crosslinked Polyacrylamide	۵۰
Acrylamide-Polymer/Chromium(III) Carboxylate	۵۱
Colloidal Dispersion Acrylamide Gels	۵۲
Polyacrylamide/Aluminum Citrate	۵۳
Polyacrylamides/Zirconium	۵۴
Polyacrylamide-Chromium(III) Acetate	۵۵

۱۲ نتیجه گیری

پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه آبکافت/استات کرومیم (III) ژل پلیمر چند منظوره هستند که در عملیات ازدیاد برداشت نفت از دیواره‌های مخزن و مناطق متروک مخزن مورد استفاده قرار می‌گیرند. عملیات ژل پلیمر معمولاً در کاربردهای عملیات ازدیاد برداشت نفت در سراسر جهان مورد استفاده قرار نگرفته است. اما استفاده از ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه آبکافت/استات کرومیم (III)، روشی جدید و پایدار در زمینه ازدیاد برداشت نفت است.

این ژل پلیمرها به طور موفق برای بهبود انطباق مخزن و ازدیاد طول عمر مخزن و دیواره‌ها پس از زمان اوج تولید مورد استفاده قرار گرفته است. برای بهبود کاربردهای تجاری این ژل پلیمرها، ساختار این ژل‌ها باید به دقت مورد بررسی قرار گیرند. برای مثال، هیچ روشی در تعیین زمان ژل شدن و استحکام ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه آبکافت/استات کرومیم (III)، در محیط متخلخل، موثر نبوده است.

استحکام ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه آبکافت/استات-کرومیم (III) مطرح نشده است. در حال حاضر مطالعات در زمینه ازدیاد برداشت نفت موجب توسعه روش‌های جدید در شناسایی ساختاری و دقیق ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه آبکافت/استات کرومیم (III) در میدان نفتی بدون تخریب شبکه ژل پلیمر شده است.

۱۱ کاربرد ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه آبکافت / استات کرومیم (III) در مخازن موجود در ایران و سایر نقاط جهان

هنگام انتخاب روش مناسب برای ازدیاد برداشت می‌بایست مجموعه‌ای از عوامل سنگ و سیال را مورد بررسی قرار داد. در مطالعات و پژوهش‌های مختلف معیارهای متفاوتی بررسی و ارائه شده‌اند. این معیارها تخمین‌های رایج حوزه نفت و خواص مخزن را نشان می‌دهند. مخازن خاورمیانه به طور عمده دارای سن مزوزوئیک بوده و نفت‌گیر آن‌ها از نوع ساختمانی است. مخازن در خاورمیانه از نوع کربناته با عمق مخزن متوسط هستند. قسمت اعظم مخازن ایران در پهنه زمین‌شناسی زاگرس و حوزه خلیج فارس واقع شده است. از لحاظ کمی و بدون توجه به حجم هیدروکربورها اغلب مخازن بزرگ ایران از جنس کربناته هستند. میدان پارس جنوبی، آزادگان، آسماری، هفتکل، بی‌بی حکیمه از جمله مخازن مهم کربناته کشور هستند. بنابراین با توجه به مطالب ارائه شده می‌توان گفت که روش‌های حرارتی معمولاً در مخازن کم عمق و با نفت سنگین استفاده می‌شود اما در ایران به دلیل عمیق بودن مخازن، گرمای نهان تبخیر کم است و لذا حرارت به سرعت از دست میرود در نتیجه روش‌های حرارتی معمولاً بازده پایینی دارند. همچنین در روش تزریق بخار برای تولید بخار آب در سطح نیاز به سوزاندن سوخت‌های فسیلی است که نسبت بالای بخار به نفت یا SOR مستلزم صرف انرژی زیادی است. این میزان زیاد مصرف و سوزاندن سوخت‌های فسیلی سبب انتشار گازهای گلخانه‌ای خطرناک در محل چاه تزریقی می‌شود. علاوه بر این در چاه تولیدی نیز همراه نفت متحرک شده، میعان‌ات آبی حاصل از چگال شدن بخار آب تزریقی در مخزن وجود دارد که جداسازی و دفع این آب‌ها علاوه بر صرف هزینه، مسائل زیست‌محیطی خاص خود را به دنبال دارد. با توجه به شرایط شوری و دمایی چاه‌های ایران، هیدروژل‌های پلیمری برپایه آکریل‌آمید تا کنون روش

مراجع

1. Deffeyes K.S., "The Impending World Oil Shortage", New Jersey: Princeton University, **2008**.
2. Reynolds D. B., "Scarcity and Growth Considering Oil and Energy: An Alternative Neo-Classical View", Lewiston: NY: Edwin Mellen, **2002**.
3. Mohanty K. K., "The Near-term Energy Challenge", *AIChE J.*, 40, 2454-2460, **2003**.
4. Hirsch R. L., Bezdek R., Wendling, R., "Peaking of World Oil Production: Impacts, Mitigation, and Risk Management, National Energy Technology Laboratory", U.S. Department of Energy, **2005**.
5. Farouq-Ali S. M., "Practical Heavy Oil Recovery", H.O.R. Edmonton: *Heavy Oil Technologies Ltd*, **2003**.
6. Taber J. J., Martin F. D., Seright R. S., EOR "Screening Criteria Revisited. Part 1: Introduction to Screening Criteria and Enhanced Recovery Field Projects", *SPE Reservoir Eng.*, 12,189-198, **1997**.
7. Lake L. W., "Enhanced Oil Recovery. Englewood Cliffs", NJ, *Prentice Hall*, **1989**.
8. Romero-Zerón, L. B., "Characterization of Cross-linked Gel Kinetics and Gel Strength Using NMR", SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control", Lafayette, LA, **2004**.
9. Prudhomme R. K., Uhl J. T., Poinatte J. P., Halverson F., "Rheological Monitoring of the Formation of Polyacrylamide/Cr₃ gels", *SPE J.*, 23, 804-808, **1983**.
10. Green D.W., Willhite G. P., "Enhanced Oil Recovery", SPE Textbook Series, Society of Petroleum Engineers, Vol. 6, USA, **1998**.
11. Grattoni C. A., Al-Sharji H. H., Yang C., Muggeridge A. H., Zimmerman R. W., "Rheology and Permeability of Crosslinked Polyacrylamide Gel", *J. Coll. Interface Sci.* 240, 601-607, **2001**.
12. Lockhart T. P., Albonico P., "New Chemistry for the Placement of Chromium (III)/Polymer Gels in High Temperature Reservoirs", *SPE. Prod. Facil.*, 9,273-279, **1994**.
13. Southwell G. P., Posey S. M., "Applications and Results of Acrylamide- Polymer/Chromium (III) ", SPE/DOE Ninth Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, **1994**.
14. Stavland A., Kvanvik B.A., Lohne A., "Critical Parameters for Deep Emplacement of Gels", First Annual International Conference on Reservoir Conformance Profile Control, Houston, TX, **1995**.
15. Nijenhuis K., "Crosslink Nature in Cr(III)-Polyacrylamide Gels", *Macro-mol. Symp.*, 171,189-200, **2001**.
16. Bohidar H. B., "Dynamics in Thermoreversible Polymer Gels", *Curr. Sci.* 80,1008-1017, **2001**.
17. Sjostrom J., "Surfactant Responsive Cross-Linked Polymer Hydrogels: The History of Cross-linked Polymer Gels", Ph.D. Dissertation, Lund University, Lund, Sweden, **2002**.
18. Yang Y., "Synthesis and Characterization of Hydrophobically Modified Polyacrylamide-Based Polymers", Ph.D. Dissertation, University of New York, New York, NY, **1996**.
19. Fevola M. J., "Model Polyzwitterions Based on Polyacrylamide: Synthesis, Characterization, and Stimuli-Responsive Solution Behavior in Aqueous Media", Ph.D. Dissertation. University of Southern Mississippi, Hattiesburg, **2003**.
20. Romero-Zerón L., "The Role of Porous Media Wettability of Foamed Gel Propagation and Fluid Diverting Performance", Ph.D. Dissertation, University of Calgary, Calgary, Alberta, Canada, **2004**.
21. Sydansk R., "A Newly Developed Chromium (III) Technology", *SPE Reservoir Eng.*, 346-351, **1990**.
22. Bryant S. L., Bartosek M., Lockhart T. P., Giacca D., "Polymer Gelants for High Temperature Water Shutoff Applications", *SPE J.*, 2,447-454, **1997**.
23. Portwood J. T., "Lessons Learned from Over 300 Producing Well Water Shut-off Gel Treatments", Mid-Continent Operations Symposium, Oklahoma City, **1999**.
24. Willhite G. P., Natarajan C. S., Green D. W. "Mechanisms Causing Disproportionate Permeability in Porous Media Treated With Chromium (III) Acetate /HPAAM gels", SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, **2000**.
25. Southwell G. P., Posey S. M., "Applications and

- Results of Acrylamide- Polymer/Chromium (III)", SPE/DOE Ninth Symposium on Improved Oil Recovery. Tulsa, **1994**.
26. Cheng M., Wang C., McCool C. S., Green D.W., Willhite G. P., "Modeling of Pre-aggregate Growth During the Gelation of a Polyacrylamide Chromium (III) Acetate Gel System Using the Theory of Branching Processes", International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, TX, February 2-4, **2005**.
27. Lockhart T. P., "Chemical and Structural Studies on CrC₃/Polyacrylamide Gels", SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Anaheim, CA, **1991**.
28. Nijenhuis, K., "Crosslink Nature in Cr(III)-Polyacrylamide Gels", *Macro-mol. Symp.* 171,189-200, **2001**.
29. Jin H., "Propagation of Chromium (III) Acetate Solutions Through Dolomite Rock", *SPE J.*, 141, 107-112, **2003**.
30. Malachosky E., "Status Report: Oil Field Copolymers", *Petrol. Eng. Int.*, 4, 50-53, **2005**.
31. Eshel M., Bino A., Felner I., Johnston D. C., Luban M., Miller L. L., "Polynuclear Chromium (III) Carboxylates. 1. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of an Octanuclear Complex With a Ring Structure", *Inorg. Chem.*, 39, 1376-1380, **2000**.
32. Tackett J. E., "Characterization of Chromium (III) Acetate in Aqueous Solution", *Appl. Spectrosc.*, 43,490-499, **1989**.
33. Sydansk R., "A New Conformance-Improvement-Treatment Chromium (III) gel Technology" SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium, Tulsa, **1988**.
34. Jain R., McCool C. S., Green D. W., Willhite G. P., Michnick M. J., "Reaction kinetics of the Uptake of Chromium (III) Acetate by Polyacrylamide", *SPE J.*, 10,247-254, **2005**.
35. Lockhart T. P., Albanico P., "A New Gelation Technology for Indepth Placement of CrC₃/Polymer Gels in High-Temperature Reservoirs", SPE/DOE Eighth Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, **1992**.
36. Jordan D. S., Green D. W., Terry R. E., Willhite G. P., "The Effect of Temperature on Gelation Time for Polyacrylamide/Chromium (III) Systems", *SPE J.*, 22,463-471, **1982**.
37. Broseta D., Marquer O., Blin N., Zaitoun A., "Rheological Screening of Low-Molecular-Weight Polyacrylamide/Chromium (III) Acetate Water Shutoff Gels", SPE/DEO Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, **2000**.
38. Selb J., Biggs S., Renoux D., Candau F., "Hydrophobic and Electrostatic Interactions in Water-Soluble Associating Copolymers", E. Glass, American Chemical Society, Washington, D.C., **1996**.
39. Sydansk R., "Acrylamide-Polymer/ Chromium (III)-Carboxilate Gels for Near Wellbore Matrix Treatment", SPE/DOE Seventh Symposium on Enhanced Oil Recovery", Tulsa, **1990**.
40. Livney Y. D., Portnaya I., Faupin B., Ramon O., Cohen Y., Cogan Y., Mizrahi S., "Interactions Between Inorganic Salts and Polyacrylamide in Aqueous Solutions and Gels", *J. Polym. Sci.*, 41,508-519, **2003**.
41. McConnell B., "An investigative Study of Polymer Adsorption on to Montmorillonite Clay", Ph.D. Dissertation, The University of Southern Mississippi, Hattiesburg, **1999**.
42. Tang H., Meng Y., Chen Z., "A Study of Adsorption Consumption of Polyacrylamide on Reservoir Minerals", *Oilfield Chem.*, 4,342-346, **2001**.
43. Eriksen O. I., Daasvantn K., Vigerust B., Braen T., Olafsen K., Ahmed I., Moradi-Araghi A., Hamouda A. A., "Gel Formation and Thermal Stability of Made From Novel Water-Soluble Polymers for Enhanced Oil Recovery Applications", SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, **1997**.
44. Liu J., Seright R. S., "Rheology of Gels Used for Conformance Control in fractures", SPE/DEO Improved Oil Recovery Symposium, **2000**.
45. Chauveteau G., Tabary R., Kohler N., "Rheology of Polyacrylamidebased Systems Under Near-Well Bore Conditions", SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, **1997**.
46. Reddy B. R., Eoff L., Dwyann Darlymple E., Black K., Brown D., Rietjens M., "A Natural Polymer-Based Cross-linker System for Conformance Gel Systems", *SPE* , 8, 99-106, **2003**.
47. Bani E. S., Polikar B., Tremblay B., Huang H., "Rheology of Sandy Polyacrylamide Gels: Application to Conformance", Canadian International Petroleum Conference, Calgary, Alberta, Canada, **2003**.

48. Albonico P., Lockhart T. P., "Stabilization of Polymer Gels Against Divalent Ion-Induced Syneresis", *J. Petrol. Sci. Eng.*, 18, 61–71, **1997**.
49. Moradi-Araghi A., "A Review of Thermally Stable Gels for Fluid Diversion in Petroleum Production", *J. Petrol. Sci. Eng.*, 26, 1-10, **2000**.
50. Needham R.B., Therlkeld C.B., Gall J.W., "Control of Water Mobility Using Polymers and Multivalent Cations", IOR Symposium of the SPE of AIME, Tulsa, Oklahoma, **1974** .
51. Sydansk R.D., "Acrylamide-Polymer/ Chromium (III) Carboxylate Gels for Near-Wellbore Matrix", Enhanced Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, **1990**.
52. Mack J.C., Smith J.E., "In-Depth Colloidal Dispersion Gels Improve Oil Recovery Efficiency", SPE/DOE Ninth Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, **1994**.
53. Ranganathan R., Lewis R., McCool C.S., Green D.W., Willhite G.P., "Experimental Study of the Gelation Behavior of a Polyacrylamide/Aluminum Citrate Colloidal-Dispersion Gel System", *SPE J.*, 3,337–343, **1998**.
54. Chauveteau G., Tabary R., Renard M., Omari A., "Controlling in-situ Gelation of Polyacrylamides/Zirconium for Water Shutoff", SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, **1999**.
55. Nguyen T.Q., Green D.W., Willhite G.P., McCool C.S., "Effect of Composition of a Polyacrylamide-Chromium(III) Acetate Gel on the Magnitude of Gel Dehydration and Disproportionate Permeability Reduction", SPE/DOE Fourteenth Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, **2004**.

بررسی پلیمرهای فروسنی به عنوان کاتالیست نرخ سوزش پیشرانها

عباس کبریتیچی*

استادیار، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و

مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده ...

نمای فشار کم و نرخ سوزش پایدار از خصوصیات کلیدی پیشرانهای جامد عالی هستند. اضافه کردن کاتالیست نرخ سوزش به پیشران، نرخ سوزش را افزایش و نمای فشار را کاهش می‌دهد. انواع زیادی از کاتالیست‌های نرخ سوزش نظیر نانو ذرات فلزی، اکسیدهای فلزات واسطه، کیلیت‌های فلزی (کیلیت‌های فلز آلی) و کاتالیست‌های بر پایه فروسن (Fc) وجود دارند. در میان تمام کاتالیست‌های نرخ سوزش، کاتالیست‌های بر پایه فروسن، به علت همگن بودن میکروسکوپی بهتر، اشتعال‌پذیری مناسب پیشران و سازگاری مناسب با پیونددهنده آلی، نسبت به سایر کاتالیست‌ها بیشترین استفاده را دارند. اما، کاتالیست‌های بر پایه فروسن به راحتی مهاجرت کرده، موجب تخریب پیشران، حین انبارش و کاهش عمر استفاده از راکت‌ها می‌شود. کاتالیست‌های فروسنی پلیمری نسل جدید این کاتالیست‌ها هستند که با حفظ ویژگی‌های مثبت آن‌ها، مشکل مهاجرت را نیز تا حدود بسیار زیادی حل کرده‌اند. این کاتالیست‌ها دارای ساختار پلیمری بوده که گروه فروسن می‌تواند در زنجیر اصلی یا زنجیر جانبی آن قرار گیرد. در این پژوهش ضمن معرفی کاتالیست‌های نرخ سوزش فروسنی پلیمری، به بررسی انواع آن‌ها، نحوه سنتز و نتایج بکارگیری آن‌ها و پدیده مهاجرت در پیشرانها در مقایسه با سایر کاتالیست‌ها پرداخته شده است. مطالعات انجام شده در این پژوهش نشان داد کاتالیست‌های فروسنی پلیمری از طریق پلیمرشدن حلقه‌گشا، رادیکال آزاد، اتم انتقال دهنده رادیکال (ATRP) و کلیک سنتز می‌شوند. همچنین استفاده از کاتالیست فروسنی پلیمری ابرشاخه‌ای نسبت به کاتالیست فروسنی متصل به گروه کوچک مولکول، در زمان یکسان تا ۹۰٪ میزان مهاجرت را کاهش داده است. میزان آهن موجود در کاتالیست، وزن مولکولی پلیمر، محل قرارگیری فروسن در ساختار پلیمر و میزان خطی بودن ساختار پلیمر از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار در عملکرد این کاتالیست‌ها به شمار می‌روند.

واژه‌های کلیدی:

اصلاح کننده بالستیکی
پلیمرهای فروسنی
پیشران جامد مرکب
کاهش مهاجرت

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

a.kebitchi@ippi.ac.ir

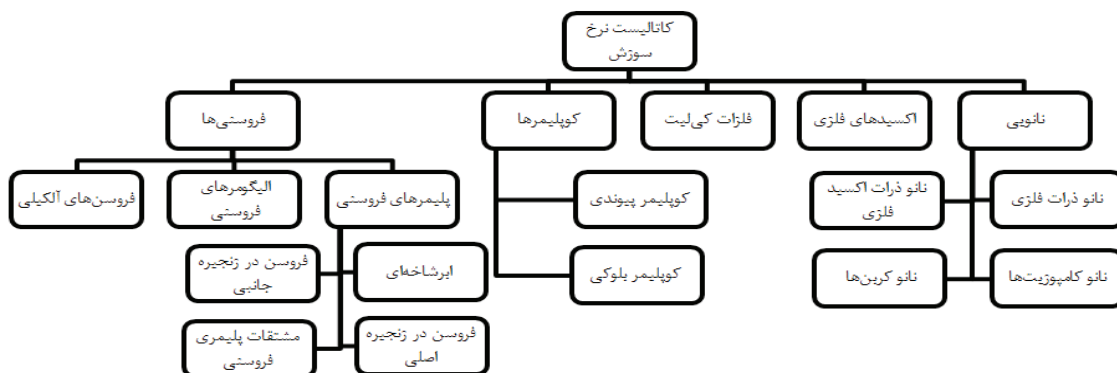
۱ مقدمه

استفاده می‌شوند [۱]. با توجه به مطالعات انجام شده در این پژوهش، انواع کاتالیست نرخ سوزش پیشراانه‌ها و زیر بخش‌های هر یک، در نگاهی کلی، به صورت شکل ۱ قابل تقسیم‌بندی و ارائه است. در ادامه با توجه به هدف اصلی مقاله به کاتالیست‌های فروسنی و زیر بخش آن یعنی کاتالیست‌های فروسنی پلیمری پرداخته می‌شود.

فروسن، ترکیبی آلی فلزی با فرمول $Fe(C_5H_5)_2$ است که شامل دو حلقه سیکلوپنتادیانیلی (Cyclopentadienyl) (Cp) متصل در دو طرف اتم آهن مرکزی است (شکل ۲). مشتقات فروسن به سبب ساختار منحصر به فرد و آروماتیکی خود، کاربردهای زیاد و متنوعی همچون کاتالیست‌های نرخ سوزش را به خود اختصاص داده‌اند [۱، ۲]. فروسن بنزن، شیمی آلی فلزی مدرن نامیده می‌شود زیرا اولین مشتق هیدروکربنی آهن است و سبب توسعه شیمی آلی فلزی گردید. بعد از کشف اتفاقی آن در سال ۱۹۵۱ [۳]، مشتقات زیادی از آن سنتز و شناسایی شدند. فروسن جامد قرمز رنگ فراری است که از همان ابتدای کشف در دهه ۱۹۵۰ به عنوان کاتالیست پیشراانه به کار گرفته شد. فروسن عملکرد بهتری نسبت به ترکیبات فلزی دیگر نظیر آهن اکسید، مس کرومیت و غیره نشان داد. فروسن نرخ سوزش بالاتری داشت و می‌توانست به طور موثر در غلظت‌های بالاتر همگام با افزایش نرخ سوزش استفاده شود. اما متأسفانه پیشراانه‌های حاوی فروسن، در طول انبارش به سبب فراریت فروسن، تغییراتی در فرمول‌بندی پیشراانه و در نتیجه افت خواص مکانیکی و بالستیکی پیشراانه با گذشت زمان، ایجاد می‌کردند. بنابراین تلاش‌ها به سمت ساخت ترکیبات جدیدی از فروسن متمرکز شد [۴].

پیشراانه‌ها یکی از پراهمیت‌ترین راه‌کارها به منظور فراهم آوردن نیروی محرکه برای پرتابه‌ها (راکت، موشک و ...)، به منظور گریز از نیروی گرانش زمین، محسوب می‌شوند. مشخصه پیشراانه جامد مرکب مناسب، نمای فشار پایین و نرخ سوزش پایدار است. روش مشخص برای تقویت نرخ سوزش پیشراانه و حذف دود اولیه، استفاده از کاتالیست‌های نرخ سوزش ((Burning Rate Catalysts (BRCs)) در فرمولاسیون است [۱].

کاتالیست‌های نرخ سوزش (BRCs) عمدتاً شامل نانو ذرات فلزی، اکسیدهای فلزات واسطه (Transition Metal Oxides)، کی‌لیت‌های فلزی (Metal Chelates) (آلی) و کاتالیست‌های بر پایه فروسن ((Ferrocene (Fc)) و مشتقات آن‌ها هستند [۱، ۴]. نانو ذرات فلزی با مساحت سطح زیاد، دارای انرژی سطحی بالایی بوده که می‌توانند نرخ سوزش را افزایش دهند. اکسیدهای فلز واسطه مانند Fe_2O_3 یا $CuCr_2O_4$ به راحتی و با هزینه کم سنتز می‌شوند، اما توانایی افزایش نرخ سوزش را به مقدار زیاد ندارند. کی‌لیت‌های فلزات آلی مانند کی‌لیت آلی مس (Organocopper Chelate) یا کی‌لیت فلزی دوگانه آهن-سرب (Iron-lead Double Metal Chelate) از خود خصوصیات پراکنش و توزیع خوب نشان می‌دهند و نرخ سوزش را به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهند. کاتالیست‌های بر پایه فروسن به سبب اشتعال‌گیری خوب، توزیع همگن در مقیاس میکروسکوپی و سازگاری مناسب با پیونددهنده آلی به نسبت دیگر کاتالیست‌های نرخ سوزش به صورت رایج‌تری در پیشراانه‌های جامد مرکب



شکل ۱ انواع کاتالیست‌های نرخ سوزش پیشراانه‌های جامد مرکب

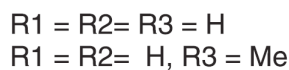
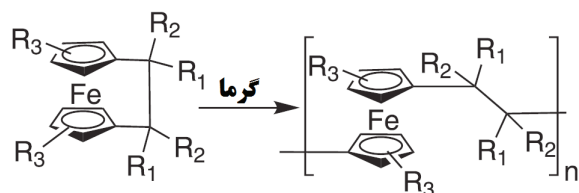
کمک عامل پخت (Co-curing type)، ۴) مشتقات فروسن از نوع عامل پیوندی و ۵) سایر مشتقات فروسن [۴]. نکته جالب آنکه در مشتقات فروسنی دارای نقش دوم، با متصل شدن فروسن به ساختار شیمیایی پیونددهنده، مشکل مهاجرت تا حدود زیادی حل می‌شود. به عنوان مثال می‌توان به مشتق فروسنی گلیسیدیل اتر پلی (بیس- فنول-آ ۱،۱'-فروسن دی کربوکسیلات) (Glycidyl ether of Poly(bisphenol-A ۱,۱'-Ferrocene Dicarboxylate (GEP-BFC)) اشاره کرد که توسط یو (Yu) و همکاران سنتز شد. این مشتق فروسنی (شکل ۳) از سمت گروه اپوکسی خود با عامل پخت پیشرانه واکنش داده، از این طریق در تشکیل ساختار سه‌بعدی اتصالات عرضی حضور داشته، میزان مهاجرت را به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهد [۵].

۲ سنتز کاتالیست‌های نرخ سوزش فروسنی پلیمری

از آنجایی که زاویه بین صفحه‌های دو حلقه‌ی سیکلوپنتادی‌انیلی (Cp) مولکول ۱-دی متیل Fc با پل سیلیکونی، ۲۰/۸ درجه است، تنش حلقوی بزرگی (حدود ۸۰ kJ/mol) دارد، بنابراین باز کردن حلقه به منظور پلیمرشدن کار ساده‌ای است [۲].

۲-۱ سنتز کاتالیست‌های نرخ سوزش فروسنی پلیمری حاوی فروسن در زنجیر اصلی

روش‌های گوناگونی برای سنتز پلیمرهای برپایه فروسن (Fc) در زنجیر اصلی با خواص کاتالیزوری مانند پلیمرشدن حلقه‌گشا ((Ringopening polymerization (ROP))، پلیمرشدن جابه‌جایی (Metathesis) و واکنش حلقه‌زایی کلیک شیمی [۲] ارائه شده است.



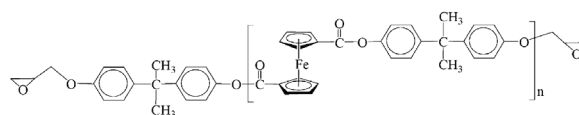
شکل ۴ واکنش پلیمرشدن حلقه‌گشای گرمایی دی‌کاربا فروسن‌فان‌ها [۶].

کاتالیست‌های فروسنی از نظر ساختار شیمیایی با توجه به بخش آلی متصل به آن به سه دسته فروسن‌های آلکیلی، الیگومرهای فروسنی و پلیمرهای فروسنی تقسیم می‌شوند (شکل ۱). از میان موارد مذکور، پلیمرهای بر پایه فروسن و مشتقات آن‌ها به علت اثرات فوق‌العاده در تقویت نرخ سوزش پیشرانه‌های حاوی آمونیوم پرکلرات ((Ammonium Perchlorate (AP Composite Solid Propellants (CSPs))، که رایج‌ترین اکسیدکننده در پیشرانه‌های جامد مرکب (Perchlorate (AP Composite Solid Propellants (CSPs)) هستند، استفاده گسترده‌ای یافته‌اند. تأثیرگذاری در نرخ سوزش پلیمرهای برپایه فروسن به ساختار شیمیایی آن‌ها، حالیت، تحرک مولکولی و میزان آهن موثر بستگی دارد. پلیمرهای بر پایه فروسن به سه دسته تقسیم می‌شوند: پلیمرهای حاوی فروسن در زنجیر اصلی (با واحد Fc به عنوان بخشی جدایی‌ناپذیر از زنجیره‌ی اصلی پلیمر)، پلیمرهای حاوی فروسن در زنجیر کناری (با واحد Fc به عنوان گروه آویز)، پلیمرهای فروسنی ابرشاخه‌ای (Hyperbranched) و مشتقات آن‌ها [۱، ۲] که در ادامه به توضیح آن‌ها پرداخته می‌شود. پلیمرهای بر پایه فروسن ابرشاخه‌ای دارای خواص منحصر بفردی همچون گرانی و پایین، وزن مولکولی بالا و خواص کاتالیستی و الکتریکی مناسب هستند [۱].

کاتالیست‌های نرخ سوزش برپایه فروسن براساس کاربرد و نقش دوم در فرمول‌بندی پیشرانه به پنج دسته تقسیم می‌شوند: ۱) مشتقات فروسن از نوع نرم‌کننده، ۲) مشتقات فروسن از نوع عامل چسبنده، ۳) مشتقات فروسن از نوع



شکل ۲ ساختار فروسن



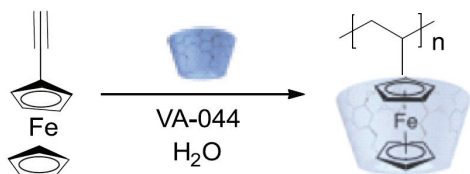
شکل ۳ ساختار مشتق فروسنی گلیسیدیل اتر پلی (بیس-فنول-آ ۱،۱'-فروسن دی کربوکسیلات) (GEPBFC) [۵].

۲-۱-۳ سنتز به روش پلیمر شدن حلقه‌گشای آنیونی (AROP)

روش پلیمر شدن حلقه‌گشای گرمایی (TROP) به علت تولید پلیمرهای با وزن مولکولی بالا کاربرد گسترده‌ای دارد، ولی محصولات نهایی آن توزیع وزن مولکولی گسترده‌ای دارند (شاخص چند توزیعی $2/5-1/5 \sim$ (PDI)). در سال ۱۹۹۴، گروه منر (Manner) برای اولین بار، پلیمر شدن حلقه‌گشای آنیونی (Anionic Ring Opening (AROP) Polymerization) پل سیلیکونی 1Fc را گزارش کردند [۸]. مونومر پل سیلیکونی 1Fc با خلوص بالا با $n\text{-BuLi}$ یا PhLi به‌عنوان آغازگر در دمای 25°C و در حلال تراهایدرو فوران (THF) برای تولید پلیمرهای با وزن مولکولی بالا ($M_n > 10^6$) و با توزیع وزن مولکولی بسیار باریک ($1.10-1.05$ (PDI)) استفاده شد (شکل ۶). آن‌ها دریافتند که پلیمر شدن حلقه‌گشای آنیونی (AROP)، سازوکاری مشابه سایر سازوکارهای پلیمر شدن آنیونی دارد که شامل حمله‌ی هسته‌دوست به اتم سیلیکون به منظور ایجاد آنیون Cp (آغازگر) و سپس مشارکت این آنیون در رشد زنجیره است. این سازوکار نشان می‌دهد که پلیمر شدن حلقه‌گشای آنیونی (AROP)، پلیمر شدن زنده است و در نتیجه نیاز به مونومر و پلیمر شدن متوسط با خلوص بالا دارد [۹، ۱۰].

۲-۲ سنتز کاتالیست‌های نرخ سوزش فروسنی پلیمری حاوی فروسن در زنجیر جانبی

گرچه در دو دهه اخیر پلیمرهای حاوی Fc زنجیره اصلی توسعه زیادی داشته است، ولی پلیمرهای بر پایه Fc زنجیره جانبی اخیراً شروع به جلب توجه کرده‌اند، زیرا تکنیک‌های پلیمر شدن رادیکالی زنده/کنترل شده جدید قادر هستند پلیمرهایی با وزن مولکولی از پیش تعیین شده، توزیع مولکولی پایین، عاملیت بالا و معماری متنوع را تهیه کنند. سنتز از طریق پلیمر شدن رادیکال آزاد ((Free Radical Polymerization (FRP))، سنتز با واکنش شیمیایی کلیک اضافه شدن حلقه ((Cycloaddition Chemistry (CC Atom Transfer Radical Polymerization))، سنتز به روش پلیمر شدن اتم انتقال‌دهنده رادیکال ((ATRP)) و سنتز با افزایش رادیکالی تکه‌شدن پلیمر شدن



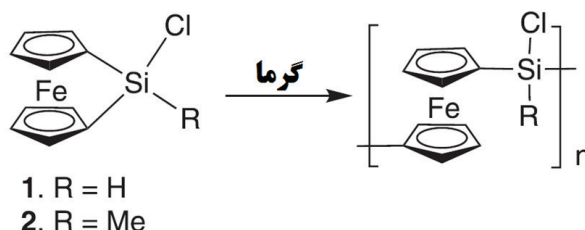
شکل ۷ FRP از وینیل فروسن با متیل ب سایکلودکستین [۱۱].

۲-۱-۱ سنتز به روش پلیمر شدن حلقه‌گشای گرمایی (TROP)

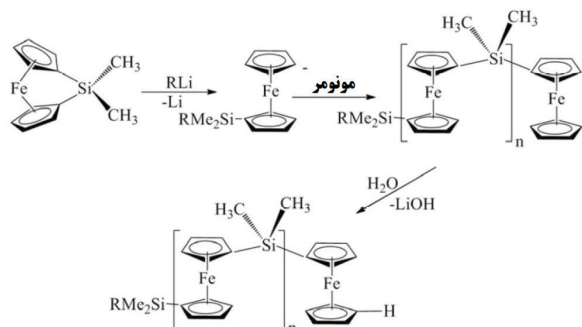
گیلروی (Gilroy) و همکارانش پلیمر فروسنی با وزن مولکولی بالا و شاخص چند توزیعی (Polydispersity index (PDI)) بالا به روش پلیمر شدن حلقه‌گشای گرمایی (Thermal Ring Opening (TROP) Polymerization) از دی‌کاربافروسن‌فان‌ها (Dicarbaferrocenophenes) سنتز کردند (شکل ۴) [۶].

۲-۱-۲ سنتز به روش پلیمر شدن حلقه‌گشای کاتالیز شده توسط فلز واسطه (TMROP)

روش پلیمر شدن حلقه‌گشای کاتالیز شده توسط فلز واسطه Transition Metal-Catalyzed Ring Opening Polymerization (TMROP)، روشی مناسب برای سنتز پلیمرهای با وزن مولکولی بالا که در پیکره (Backbone) خود دارای اتم فلزی هستند، است. دیوید (David) و همکارانش پلی (فروسنیل سیلان‌ها)ی با وزن مولکولی بالا و دارای استخلاف‌های گروه کلر و متیل در سیلیکون را با استفاده از کاتالیست‌های Pd و Pt طی پلیمر شدن حلقه‌گشای کاتالیز شده توسط فلز واسطه (TMROP) فروسن‌فان دارای پل سیلیکونی (Silicon-Bridged Ferrocenophane) سنتز کردند (شکل ۵).



شکل ۵ واکنش پلیمر شدن حلقه‌گشای کاتالیز شده توسط فلز واسطه Pd فروسن‌فان دارای پل سیلیکونی [۷].

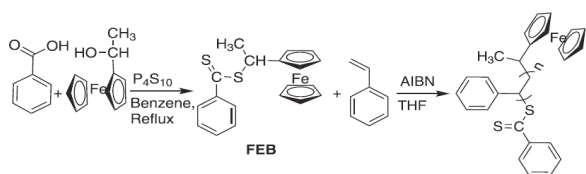


شکل ۶ پلیمر شدن حلقه‌گشای آنیونی مشتق فروسن پل سیلیکون [۱۰].

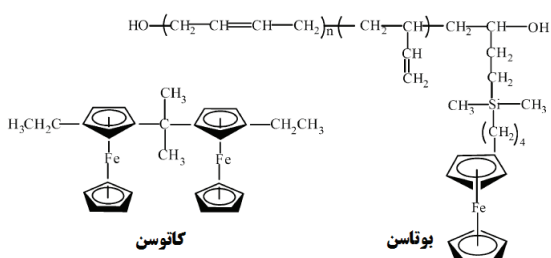
شده است که دوپه کردن (Doping) شیمیایی باعث افزایش رسانایی ترکیبات بر پایه فروسن می‌شود، اما عیب آن در این است که دوام پلیمر سنتز شده کاهش می‌یابد. علاوه بر این، فروسن خاصیت الکترون‌دهندگی موثری در این نوع واکنش از خود نشان می‌دهد. واکنش کلیک، روشی موثر برای سنتز کاتالیست‌های نرخ سوزش فروسنی حاوی فروسن در زنجیر جانبی به شمار می‌رود. فروسن به پلیمر رسانا پلی (۳،۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) (PEDOT) با استفاده از شیمی کلیک آلکین آزید کاتالیز شده با مس متصل می‌شود (شکل ۸) [۱۲].

۲-۲-۳ سنتز به روش پلیمر شدن اتم انتقال‌دهنده رادیکال (ATRP)

پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده و به‌ویژه ATRP، مناسب‌ترین روش برای پیوند زدن شانه‌های پلیمری (Polymer Brushes) به ذرات است. این روش منجر به پلیمرهایی با ترکیب درصد و جرم مولی معین می‌شود [۱۳]. این واکنش می‌تواند در محیط آبی انجام شود و گروه‌های عاملی بسیار متنوعی می‌تواند به‌کار گرفته شوند. با عامل‌دار کردن متقابل پوسته‌های آلی، ممکن است که بتوان شانه‌های پلیمری با چگالی بالا و در دامنه مختلف ایجاد کرد [۱۴]. مارکوس مازوروفسکی (Markus Mazurowski) و همکارانش شانه‌هایی با



شکل ۱۰ سنتز مونومر FEB و پلیمر شدن پلیمر بر پایه فروسن توسط RAFT [۱۵].



شکل ۱۱ ساختار بوتاسن (فروسن متصل به HTPB) و کاتوسن (فروسنیل دو هسته‌ای) [۴].

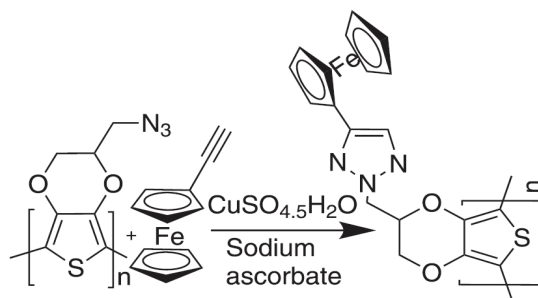
انتقال زنجیری (Radical Addition Fragmentation Chain) (RAFT Polymerization) روش‌های معمول برای سنتز کاتالیست‌های نرخ سوزش فروسنی پلیمری حاوی فروسن در زنجیر جانبی به شمار می‌روند.

۲-۲-۲ سنتز از طریق پلیمر شدن رادیکال آزاد (FRP)

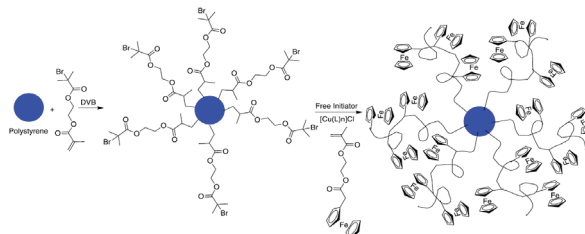
سنتز پلیمرهای بر پایه فروسن با روش پلیمر شدن رادیکال آزاد در شرایط واکنشی مختلفی انجام می‌شود که این روش نسبت به پلیمر شدن آنیونی به آلودگی مونومرها و واکنش‌دهنده‌ها، آسیب‌پذیری بیشتری نشان می‌دهد. هلمت ریتز (Helmut Ritter) و همکاران، هموپلیمری با روش FRP از وینیل فروسن (Vinylferrocene) به عنوان مهمان به میزبانی متیل-ب سایکلودکستین (Methyl-B Cyclodextrin (Methyl-B-CD) (Methy-B-CD)) سنتز کردند که در شکل ۷ مشاهده می‌کنید [۱۱].

۲-۲-۲ سنتز با واکنش شیمیایی کلیک اضافه شدن حلقه (CC)

پلیمرهای مزدوج (Conjugated Polymers) (نوع دریافت‌کننده الکترون) (Donor-acceptor) ترکیباتی مطلوب برای مواد نیمه‌رسانا و به‌ویژه در وسایل فوتوولتائیک آلی با کاربرد غیرخطی نوری هستند. بنابراین واکنش‌های CC روش جدیدی برای سنتز پلیمرهای مزدوج نوع الکترون‌دهنده‌پذیرنده مهیا می‌کند. همچنین مشخص



شکل ۸ واکنش اضافه شدن حلقه آلکین آزید کاتالیز شده با مس [۱۲].



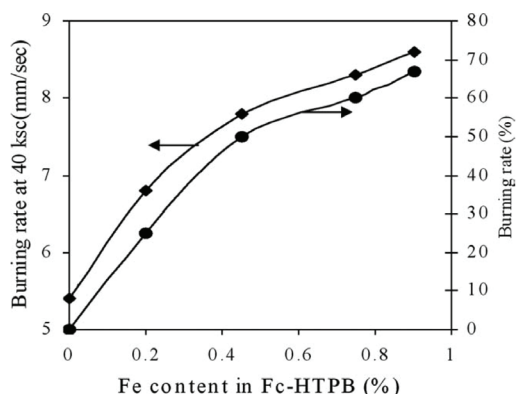
شکل ۹ سنتز شانه‌های پلی (۲-متاکریلویلوکسی) اتیل فروسن کربوکسیلات) توسط روش ATRP [۱۳].

مکانیکی را نیز حفظ می‌کنند [۱۶].

۳ خواص کاتالیستی نرخ سوزش کاتالیست‌های فروسنی پلیمری

ژاو (Jao) و همکارانش نقش دو پلی(فروسنیل سیلان) شامل پلی(فروسنیل دی متیل سیلان) Poly(Ferrocenyldimethyl) (PFDMs) و پلی(فروسنیل فنیل متیل سیلان) Poly(Lsilanes) (PFMS) با وزن‌های مولکولی و شاخص‌های چند توزیعی متفاوت را به عنوان کاتالیست نرخ سوزش در ساخت پیشرانه حاوی AP/ HTPB/HDI به کار گرفته، بررسی کردند. در شکل ۱۲ تجزیه حرارتی AP خالص (منحنی ۱)، پیشرانه حاوی فروسن به تنهایی (خارج از ساختار پلیمری) (منحنی ۲) و پیشرانه حاوی کاتالیست پلیمری PFDMs (منحنی ۳) نشان داده شده است [۱۷].

همان‌گونه که در شکل ۱۲ دیده می‌شود، نمونه‌های حاوی کاتالیست سریع‌تر شروع به تجزیه حرارتی AP می‌کنند. همچنین مشاهده می‌شود تأثیر پیشرانه حاوی کاتالیست پلیمری بیشتر از پیشرانه حاوی کاتالیست فروسن به تنهایی است. بنابراین با افزودن PFDMs دمای تجزیه حرارتی AP حدود 100°C کاهش یافته است. همچنین این محققان اثر وزن مولکولی کاتالیست‌های پلیمری مورد استفاده در فرمول‌بندی پیشرانه روی کاهش دمای تجزیه حرارتی AP را نیز بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که علی‌رغم تفاوت بودن وزن مولکولی کاتالیست‌های پلیمری ولی رفتار تجزیه



شکل ۱۳ نمودار میزان آهن موجود در Fc-HTPB برحسب نرخ سوزش و میزان بهبود نرخ سوزش پیشرانه [۱۸].

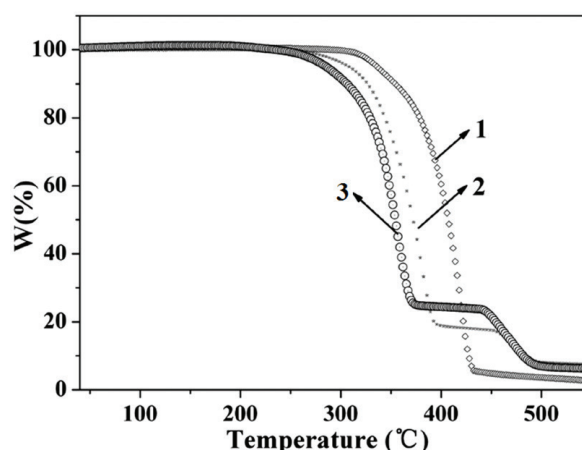
خواص مشخص از پلی(۲-متاکریلویلوکسی) اتیل فروسن کربوکسیلات) Poly(2-(Methacryloyloxy)ethyl Ferrocenecarboxylate) را توسط روش ATRP روی ذرات پلی استایرن دارای اتصالات عرضی سنتز کردند (شکل ۹) [۱۳].

۲-۲-۴ سنتز با افزایش رادیکالی نگه شدن پلیمر شدن انتقال زنجیری (RAFT)

نین چن ژو (Ninchen Zhou) و همکاران مونومر فروسن-۱-ایل اتیل بنزودی تیوات (FEB) حاوی گروه فروسن را سنتز کردند و به عنوان عامل RAFT برای پلیمر شدن استایرن به کار گرفتند. مسیر سنتزی پلیمر شدن استایرن در شکل ۱۰ نشان داده شده است [۱۵].

۲-۳ سنتز مشتقات فروسنی به عنوان کاتالیست نرخ سوزش

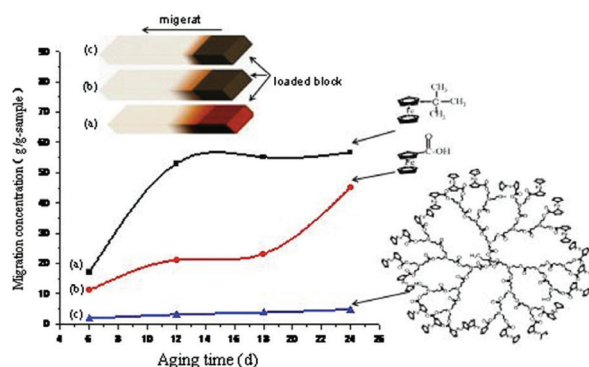
مشتقات فروسنی به طور گسترده به عنوان کاتالیست نرخ سوزش HTPB استفاده می‌شوند که از میان آن‌ها ترکیبات فروسنیل دوهسته‌ای به سبب پایداری حرارتی مناسب، فراریت و مهاجرت پایین، عملکرد بهتری نشان می‌دهند. ۲،۲-بیس(اتیل فروسنیل) پروپان کاتوسن (شکل ۱۱)، یا مشتق پروپان و پنتان آن همراه با فروسن متصل شده به HTPB یعنی بوتاسن (شکل ۱۱) مهم‌ترین مشتقات فروسنی هستند که به عنوان کاتالیست استفاده می‌شوند که نرخ سوزش را به مقدار قابل توجهی افزایش داده، نمای فشار را پایین نگه‌داشته، خواص



شکل ۱۲ منحنی‌های TGA برای نمونه AP خالص (منحنی ۱)، پیشرانه حاوی Fc (منحنی ۲) و پیشرانه حاوی PFDMs با متوسط وزن مولکولی عددی $14/64 \times 10^4$ g/mol و شاخص چند توزیعی ۲/۲ [۱۷].

۳-۲ نقش شاخه‌ای بودن ساختار کاتالیست در مهاجرت

در پژوهشی که جیاو (Xiao) و همکاران در سال ۲۰۱۰ [۲۰] از پلی (آمین) بسیار شاخه‌ای اصلاح شده با فروسن به عنوان کاتالیست نرخ سوزش در پیش‌رانه بر پایه HTPB استفاده کرده است تا روند مهاجرت کاتالیست نرخ سوزش را بررسی کند. همان‌گونه که در شکل ۱۴ دیده می‌شود، نمونه (c) که دارای ساختار بسیار شاخه‌ای است، کمترین مهاجرت را دارد.



شکل ۱۴ غلظت‌های مهاجرت (a) تری‌بوتیل فروسن، (b) فروسن کربوکسیلیک اسید و G3 HPAE-Fc(c) بر حسب زمان بعد از کپولت HTPB در 60°C [۲۰].

حرارتی آن‌ها تفاوت چندانی ندارد [۱۷].

۳-۱ نقش میزان آهن موجود در کاتالیست پلیمری فروسنی

در پژوهش دیگری توسط گور (Gore) و همکاران در سال ۲۰۰۴ [۲۱]، ابتدا استفاده از کاتالیست‌های پلیمری فروسنی (بوتاسن) به صورت نسبتی از پیونددهنده HTPB و سپس استفاده همزمان از بوتاسن و کاتالیست‌های اکسیدهای فلزات واسطه، اکسید آهن (FO) و کرمیت مس (CC) در پیش‌رانه‌های غیرآلومینیومی برپایه HTPB بررسی شده است. در جدول ۱ نرخ سوزش پیش‌رانه‌های حاوی صرفاً بوتاسن ارائه شده است. همان‌گونه که در جدول ۱ دیده می‌شود، جایگزینی ۲۵٪ از HTPB با بوتاسن منجر به افزایش ۱۰۰٪ نرخ سوزش در ناحیه فشار پایین (۲-۳ MPa) شده است. در جدول ۲ اثر استفاده همزمان از بوتاسن و اکسیدهای فلزی واسطه در تغییرات نرخ سوزش پیش‌رانه‌های غیرآلومینیومی برپایه HTPB ارائه شده است که سبب تقویت بیشتر نرخ سوزش می‌شود [۲۱]. همان‌گونه که از جدول ۲ دیده می‌شود هر چقدر مقدار HTPB کم می‌شود اثرگذاری کاتالیست معدنی نیز کاهش می‌یابد. همچنین به وضوح دیده می‌شود که کاتالیست هیبریدی عملکرد بهتری نسبت به کاتالیست پلیمری به تنهایی دارد، البته نقش کاتالیست معدنی به مراتب کمتر از کاتالیست فروسنی پلیمری (بوتاسن) است.

جدول ۱ نرخ سوزش پیش‌رانه‌های حاوی بوتاسن [۲۱].

نسبت HTPB به بوتاسن	نرخ سوزش (mm/s) در فشارهای (MPa)				
	۲	۳	۵	۷	۹
۱ به ۰	۸/۲	۱۱/۶	۱۴/۷	۱۶/۹	۱۷/۹
۳ به ۱	۱۸/۱	۲۰/۹	۲۳/۱	۲۶/۵	۲۸/۲
۱ به ۱	۱۹/۷	۲۳/۴	۲۶/۵	۲۹/۶	۳۱/۲
۳ به ۱	۲۳/۷	۲۷/۱	۳۰/۸	۳۲/۶	۳۳/۷
۱ به ۰	۲۴/۰	۲۷/۳	۳۰/۸	۳۲/۹	۳۴/۰

ترکیب پایه: ۲۲٪ بایندر، ۷۸٪ AP (μm)
 ترکیب بایندر: نسبت HTPB یا بوتاسن به DOA (۴۵ به ۵۵)، TDI (NCO:OH=۱:۱)

در پژوهشی که توسط ساراواناکومار (Saravanakumar) و همکاران در سال ۲۰۱۱ در مرکز فضایی ویکرام ساراباهی (Vikram Sarabhai Space Center) هند انجام شده است [۱۸] پس از سنتز HTPB، اقدام به به سنتز HTPB گرفت شده با فروسن کرده‌اند و آن را در فرمول‌بندی پیش‌رانه به کار برده‌اند. مطالعات تجزیه حرارتی این محققان روی HTPB-Fc نشان داد که دو مرحله تجزیه اصلی وجود دارند؛ یکی در 395°C و دیگری در 500°C . این دو مرحله افت وزنی به واپلمرشدن و تجزیه محصول حلقوی، به ترتیب با افزایش دما است. پیش‌رانه‌های حاوی Fc-HTPB دارای نرخ سوزش به مراتب بالاتر (۶/۸ mm/s) در مقایسه با پیش‌رانه‌های حاوی HTPB پایه (۵/۴ mm/s) هستند. در شکل ۱۳ تحلیل مقایسه‌ای از میزان افزایش نرخ سوزش بر حسب میزان حضور آهن در HTPB-Fc نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۱۳ دیده می‌شود، افزایش حضور فروسن سبب افزایش نرخ سوزش می‌شود. به عنوان نمونه HTPB-Fc با ۰/۴۵٪ آهن تقریباً ۵۰٪ افزایش در نرخ سوزش نسبت به پیش‌رانه پایه همراه با خواص مکانیکی و فرآیندپذیری مورد نیاز می‌دهد [۱۸]. مطالعات نشان می‌دهد آهن موجود در HTPB بسیار موثرتر از کاتالیست‌های سنتی مانند اکسید آهن و کرمیت مس است [۱۹].

۴-۳ کاتالیست کوپلیمری پیوندی نرخ سوزش

فروسن متصل شده، افزایش نشان می‌دهد. فروسن متصل شده به روش شیمیایی به پیونددهنده بیشتر سبب افزایش نرخ سوزش پیشرانه می‌شود، زیرا سایت‌های کاتالیستی برای تخریب در خود زنجیر حضور دارند. پیشرانه‌های غیرآلومینیومی از HTPB-g-PVF به عنوان پیونددهنده، (درشت به ریز با نسبت ۱:۲)، TDI و TMP به عنوان عوامل پخت و DBTDL به عنوان کاتالیست با حفظ

در پژوهش دیگری که در سال ۱۹۹۹ توسط سوبرامانیان انجام شده است، پلی (وینیل فرسن) به HTPB پیوند زده شده است. کوپلیمر حاصل HTPB-g-PVF به عنوان کاتالیست سبب افزایش نرخ سوزش پیشرانه‌های برپایه HTPB شده است. مقدار افزایش در نرخ سوزش با مقدار پلی وینیل

جدول ۲ اثر اصلاح‌کننده‌های بالستیکی روی پیشرانه برپایه Fc-HTPB [۲۱].

n	نرخ سوزش (mm/s) در فشارهای (MPa)					BMs (p)	نسبت HTPB به بوتاسن
	۹	۷	۵	۳	۲		
۰/۵۳	۱۷/۹	۱۶/۹	۱۴/۷	۱۱/۶	۸/۲	-	۰ به ۱
۰/۴۱	۳۱/۳	۲۹/۵	۲۶/۱	۲۱/۱	۱۷/۱	CC (۳)	۰ به ۱
۰/۴۳	۳۲/۶	۳۱/۸	۲۸/۳	۲۲/۲	۱۷/۲	FO (۳)	۰ به ۱
۰/۳۰	۳۱/۲	۲۹/۶	۲۶/۵	۲۳/۴	۱۹/۷	-	۱ به ۱
/۲۲	۳۸/۴	۳۱/۸	۳۰/۷	۲۸/۹	۲۴/۵	CC (۳)	۱ به ۱
۰/۲۲	۳۸/۹	۳۲/۸	۳۱/۳	۲۹/۱	۲۶/۸	FO (۳)	۱ به ۱
۰/۲۳	۳۹/۶	۳۸/۵	۳۶/۳	۳۱/۹	۲۷/۲	-	۱ به ۰
۰/۲۲	۴۲/۹	۴۱/۲	۴۰/۵	۳۹/۴	۲۸/۸	CC (۳)	۱ به ۰
۰/۲۱	۴۶/۲	۴۳/۱	۴۱/۱	۳۹/۷	۳۲/۳	FO (۳)	۱ به ۰

ترکیب پایه: ۲۲٪ بایندر، ۷۸٪ AP (μm).
 ترکیب بایندر: نسبت HTPB یا بوتاسن به DOA (۴۵ به ۵۵)، TDI (NCO:OH=۱:۱)

جدول ۳ مقادیر نرخ سوزش پیشرانه با انواع و درصد‌های مختلف کاتالیست [۲۲].

نرخ سوزش پیشرانه در (mm/s) ۳/۹ MPa	wt% فلز (آهن) در بایندر	wt% فلز در پیشرانه	wt% کاتالیست در پیشرانه	بایندر
۶/۶۶	-	-	-	HTPB
۷/۰۳	-	۰/۰۲۳	۰/۰۳۲ (Fe_2O_3)	HTPB
۷/۶۹	-	۰/۰۲۳	۰/۰۳۰ (CuCh)	HTPB
۷/۶۲	-	۰/۰۲۳	۰/۰۸۷ (free VF)	HTPB
۸/۵۶	۰/۱۶	۰/۰۲۳	۰/۰۸۷ (as % VF)	HTPB-g-PVF-۱
۸/۹۳	۰/۲۴	۰/۰۳۱	۰/۱۱۶ (as % VF)	HTPB-g-PVF-۲
۱۲/۰۸	۰/۴۳	۰/۰۶۱	۰/۲۱۳ (as % VF)	HTPB-g-PVF-۳

نرخ سوزش‌های خطی با استفاده از یک رشته سوزنده روی یک رشته به ابعاد $80 \times 7 \times 7$ mm تعیین شده است.

پیشرانه با AP درشت و ریز با نسبت وزنی ۲ به ۱ فرموله شده است.

آن سطح مشترک پیشرانه غنی از اجزا بر پایه فروسن می شود. سازوکار مهاجرت کاتالیست نرخ سوزش بر پایه فروسن از قسمت های داخلی به سطح مشترک پیشرانه در شکل ۱۶ آورده شده است [۲۳].

دو روش ضد مهاجرت موجود است که با آن می توان عملکرد ضد مهاجرت کاتالیست های نرخ سوزش بر پایه فروسن را بهبود بخشید. اولین روش شامل اضافه کردن زنجیر آلکیلی با شاخه های زیاد (Alkyl Chain Hyperbranched) به حلقه Cp و سنتز پلیمرهای بر پایه فروسن شاخه دار یا خیلی شاخه دار است که سبب افزایش جرم مولکولی و کاهش خواص مهاجرتی ترکیبات بر پایه فروسن می شود. دومین روش شامل سنتز مشتقات فروسن دارای ساختار شبکه ای است که با ایجاد گروه های عاملی فعال در ترکیبات فروسن می تواند حاصل شود. شبکه اتصال عرضی شامل مشتقات فروسن یا پیوند کوالانسی در شکل ۱۷ نشان داده شده است [۲۳].

۵ جمع بندی

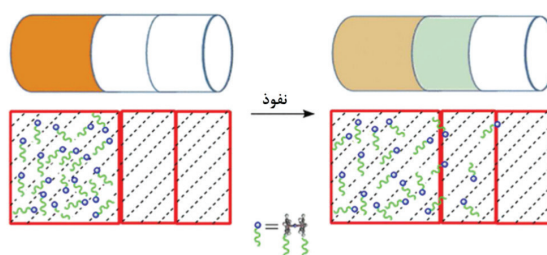
در این مقاله، سنتز، کاربرد در پیشرانه و خاصیت ضد مهاجرت کاتالیست های نرخ سوزش پلیمرهای بر پایه فروسن بررسی شد. پلیمرهای بر پایه فروسن و مشتقات آنها گزینه مناسبی برای کاتالیست نرخ سوزش هستند و کاربرد زیاد و متنوعی در پیشرانه های جامد مرکب دارند. اگرچه پیشرفت های زیادی در زمینه کاتالیست های نرخ سوزش بر پایه فروسن برای پیشرانه های جامد مرکب صورت گرفته است ولی هنوز مشکل مهاجرت در آنها وجود دارد که باعث کاهش نرخ سوزش می شود و به همان میزان به دیگر خواص پیشرانه جامد مرکب آسیب وارد می کند. نکات

نسبت استوکیومتری NCO:OH، ۱:۱ تشکیل شده اند. مقدار افزایش نرخ سوزش پیشرانه ها با مقادیر مختلف کاتالیست در جدول ۳ نشان داده شده است. همانگونه که در جدول ۳ دیده می شود، PVF متصل شده کارایی بهتری نسبت به سایر کاتالیست های فلزی و غیرپلیمری نشان می دهد. همچنین با افزایش میزان اتصال PVF به زنجیر HTPB میزان این بهبود افزایش می یابد [۲۲].

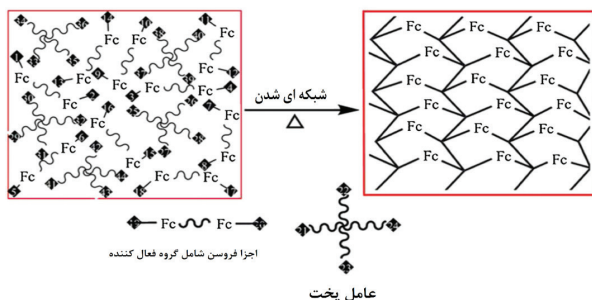
۴ نفوذ و ضد مهاجرت

کاتالیست نرخ سوزش (پلیمرهای بر پایه فروسن و مشتقات آنها) که در سامانه های پیشرانه جامد مرکب به کار می روند، در حین انبارش مهاجرت کرده و باعث توزیع نامساوی در نرخ سوزش می شوند که بر عملکرد پیشرانه، تأثیر نامطلوب می گذارد. دو سازوکار محتمل برای مهاجرت پلیمرهای بر پایه فروسن و مشتقات آنها پیشنهاد شده است: نفوذ و مهاجرت. در سازوکار نفوذ مشتقات فروسن، به علت وجود گرادیان های بالای غلظت در سامانه، مهاجرت ماکروسکوپی مستقیم اتفاق می افتد. در شکل ۱۵ نفوذ کاتالیست های نرخ سوزش بر پایه فروسن نشان داده شده است [۲۳].

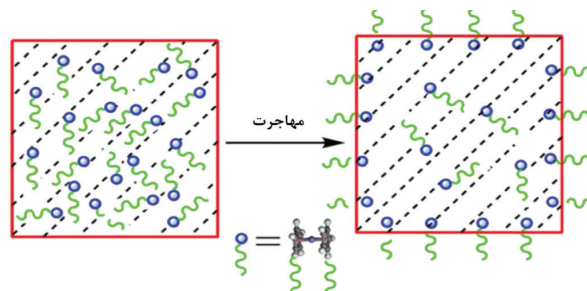
در سازوکار مهاجرت به سطح، مهاجرت پلیمرهای بر پایه فروسن و مشتقات آنها از قسمت های داخلی به سطح مشترک پیشرانه اتفاق می افتد که در نتیجه



شکل ۱۵ نفوذ پلیمرهای بر پایه فروسن در پیشرانه [۲۳].



شکل ۱۷ شبکه ای شدن با پیوندهای کوالانسی [۲].



شکل ۱۶ سازوکار مهاجرت کاتالیست نرخ سوزش بر پایه فروسن از قسمت داخلی به سطح مشترک پیشرانه [۲۳].

پایه فروسن به ساختار شیمیایی، حلالیت، تحرک مولکولی و محتوای آهن موثر آن‌ها بستگی دارد. مزیت پلیمرهای بر پایه فروسن و مشتقات آن‌ها در تسهیل تجزیه حرارتی AP و خواص احتراقی پیشران‌های جامد مرکب مطالعه شده است.

قابل توجهی در سنتز پلیمرهای بر پایه Fc و مشتقات Fc مورد استفاده به عنوان کاتالیست‌های نرخ سوزش، نقائص مربوط به مهاجرت و تبخیر آسان است که مانع عملکرد کاتالیزوری پیشران‌ها می‌شود. اثر نرخ سوزش پلیمرهای بر

مراجع

- Zain-ul-Abdin, H. Y., Wang, L., Saleem, M., Khalid, H., Abbasi, N. M., & Akram, M., "Synthesis, Anti-Migration and Burning Rate Catalytic Mechanism of Ferrocene-Based Compounds.," *Applied Organometallic Chemistry*, 28, 567-575, **2014**.
- Tong, R., Zhao, Y., Wang, L., Yu, H., Ren, F., Saleem, M., & Amer, W. A., "Recent Research Progress In The Synthesis and Properties of Burning Rate Catalysts Based On Ferrocene-Containing Polymers And Derivatives.," *Journal of Organometallic Chemistry*, 755, 16-32, **2014**.
- Kealy, T. and P. Pauson, "A New Type of Organo-Iron Compound.," *Nature*, 168, 1039-1040, **1951**.
- Gao, J. M., Wang, L., Yu, H. J., Xiao, A. G., & Ding, W. B., "Recent Research Progress In Burning Rate Catalysts.," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 36, 404-40, **2011**.
- Yu, H., Wang, L., Huo, J., Li, C., & Tan, Q., "Synthesis of Glycidyl Ether of Poly (Bisphenol-A 1, 1'-Ferrocene Dicarboxylate) and Its Electrochemical Behavior.," *Designed Monomers and Polymers*, 12, 305-313, **2009**.
- Gilroy, J. B., Russell, A. D., Stonor, A. J., Chabanne, L., Baljak, S., Haddow, M. F., & Manners, I., "An Iron-Cyclopentadienyl Bond Cleavage Mechanism For The Thermal Ring-Opening Polymerization of Dicarba [2] Ferrocenophanes.," *Chemical Science*, 3, 830-841, **2012**.
- Zechel, David L., Kai C. Hultsch, Ron Rulkens, David Balaishis, Yizeng Ni, John K. Pudelski, Alan J. Lough, Ian Manners, and Daniel A. Foucher., "Thermal and Transition-Metal-Catalyzed Ring-Opening Polymerization (Rop) of [1] Silaferrocenophanes With Chlorine Substituents At Silicon: A Route To Tunable Poly (Ferrocenylsilanes).," *Organometallics*, 15, 1972-1978, **1996**.
- Rulkens, R., A.J. Lough, and I. Manners, "Anionic Ring-Opening Oligomerization and Polymerization of Silicon-Bridged [1] Ferrocenophanes: Characterization of Short-Chain Models For Poly (Ferrocenylsilane) High Polymers.," *Journal of The American Chemical Society*, 116, 797-798, **1994**.
- Rulkens, R., Y. Ni, and I. Manners, "Living Anionic Ring-Opening Polymerization of Silicon-Bridged [1] Ferrocenophanes: Synthesis and Characterization of Poly (Ferrocenylsilane)-Polysiloxane Block Copolymers.," *Journal of The American Chemical Society*, 116, 12121-12122, **1994**.
- Ni, Y., R. Rulkens, and I. Manners, "Transition Metal-Based Polymers With Controlled Architectures: Well-Defined Poly (Ferrocenylsilane) Homopolymers and Multiblock Copolymers Via The Living Anionic Ring-Opening Polymerization of Silicon-Bridged [1] Ferrocenophanes.," *Journal of The American Chemical Society*, 118, 4102-4114, **1996**.
- Ritter, H., Mondrzik, B. E., Rehahn, M., & Gallei, M., "Free Radical Homopolymerization of A Vinylferrocene/Cyclodextrin Complex In Water.," *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 6, 60, **2010**.
- Xu, J., Tian, Y., Peng, R., Xian, Y., Ran, Q., & Jin, L.,

- “Ferrocene Clicked Poly (3, 4-Ethylenedioxythiophene) Conducting Polymer: Characterization, Electrochemical and Electrochromic Properties.”, *Electrochemistry Communications*, 11, 1972-1975, **2009**.
13. Mazurowski, M., Gallei, M., Li, J., Didzoleit, H., Stühn, B., & Rehahn, M., “Redox-Responsive Polymer Brushes Grafted From Polystyrene Nanoparticles By Means of Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization.”, *Macromolecules*, 45, 8970-8981, **2012**.
14. Siegwart, D.J., J.K. Oh, and K. Matyjaszewski, “ATRP In The Design of Functional Materials For Biomedical Applications.”, *Progress In Polymer Science*, 37, 18-37, **2012**.
15. Zhou, N., Zhang, Z., Zhu, J., Cheng, Z., & Zhu, X., “Raft Polymerization of Styrene Mediated By Ferrocenyl-Containing Raft Agent and Properties of The Polymer Derived From Ferrocene.”, *Macromolecules*, 42, 3898-3905, **2009**.
16. Finck, B. and H. Graindorge, “New Molecules For High Energetic Materials.”, *Energetic Materials- Technology, Manufacturing and Processing*, 23-1, **1996**.
17. Gao, J., Wang, L., Tai, Y.L., Wang, J., Huo, J., Amin, A.M., Yu, H. and Ding, W., “Study On Poly (Ferrocenylsilane) and Its Promotive Effect To Decomposition of Ammonium Perchlorate.”, *Journal of Propulsion and Power*, 27, 1143-1145, **2011**.
18. Saravanakumar, D., Sengottuvelan, N., Narayanan, V., Kandaswamy, M. and Varghese, T.L., “Burning-Rate Enhancement of A High-Energy Rocket Composite Solid Propellant Based on Ferrocene-Grafted Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Binder.”, *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 2517-2524, **2011**.
19. Carvalheira, P., G. Gadiot, and W. De Klerk, “Thermal Decomposition of Phase-Stabilised Ammonium Nitrate (Psan), Hydroxyl-Terminated Polybutadiene (HTPB) Based Propellants. The Effect of Iron (Iii) Oxide Burning-Rate Catalyst.”, *Thermochimica Acta*, 269, 273-293, **1995**.
20. Xiao, F., Yu, X., Feng, F., Sun, X., Wu, X. and Luo, Y., “Investigation of The Redox Property, Migration and Catalytic Performance of Ferrocene-Modified Hyperbranched Poly (Amine) Ester.”, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 23, 315-324, **2013**.
21. Gore, G.M., Nazare, A.N., Divekar, C.N., Hait, S.K. and Asthana, “Studies on Nonaluminized High Burning Rate Ap-Composite Propellants.”, *Journal of Energetic Materials*, 22, 151-169, **2004**.
22. Subramanian, K., “Synthesis and Characterization of Poly (Vinyl Ferrocene) Grafted Hydroxyl-Terminated Poly (Butadiene): A Propellant Binder With A Built-In Burn-Rate Catalyst.”, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 37, 4099-090, **1999**.
23. Jingmin, G., “Study On Synthesis, Characterization and Application of Ferrocene-Based Compounds and Ferrocene-Based Polymers and Their Grafted Carbon Materials, Phd Thesis”, Zhejiang University, **2011**.

واژه‌های کلیدی:

پلی وینیل کلرید
خوردگی
مقاومت شیمیایی
محیط شیمیایی

بررسی مقاومت شیمیایی و خوردگی پلی وینیل کلرید

ماهر و خالقی مقدم*^۱، خدیجه دیده‌بان^۲، میثم شعبانیان^۱

^۱ کرج، پژوهشگاه استاندارد، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، گروه پژوهشی پتروشیمی

^۲ تهران، دانشگاه پیام نور، گروه شیمی

چکیده ...

سالانه صنایع شیمیایی در اثر خوردگی متحمل هزینه‌های هنگفتی می‌شوند. در نتیجه مقدار زیادی از سرمایه از دست می‌رود که کاهش سود را به دنبال دارد. با انتخاب صحیح مواد، طراحی، نظارت دقیق و نگهداری مناسب می‌توان تا مقدار زیادی زیان‌های ناشی از خوردگی را کاهش داد. در برخی از موارد، به کارگیری مواد پلیمری باعث کاهش اتلاف سرمایه می‌شود. امروزه، مبحث خوردگی پلاستیک‌ها بسیار مورد توجه است. با وجود سازوکارهای متفاوت، آثار مشابهی در خوردگی فلزات و پلاستیک‌ها مشاهده می‌شود و بسیاری از انواع خوردگی فلزات در پلاستیک‌ها هم به چشم می‌خورد. پلی وینیل کلرید (PVC) از ارزشمندترین پلاستیک‌های تولیدی در صنعت پتروشیمی است که از آن در ساخت بسیاری از محصولات خانگی و صنعتی استفاده می‌شود. پلی وینیل کلرید مقاومت خوبی در برابر طیف گسترده‌ای از مواد شیمیایی نشان می‌دهد. این مقاومت تابعی از ساختار رزین وینیل کلرید و اجزای سازنده آن است. آگاهی از خواص خوردگی بلندمدت دردمای کارکرد در انتخاب نوع PVC برای محیطی خاص، اهمیت ویژه‌ای دارد. به کارگیری افزودنی‌ها برای بهبود کارایی پلی وینیل کلرید در برخی از کاربردهای ویژه، موجب کاهش مقاومت شیمیایی آن نسبت به PVC خالص می‌شود. در این مقاله، خوردگی پلاستیک‌ها، به ویژه پلی وینیل کلرید و روش‌های بهبود مقاومت شیمیایی این پلاستیک به طور اجمالی بررسی می‌شود.

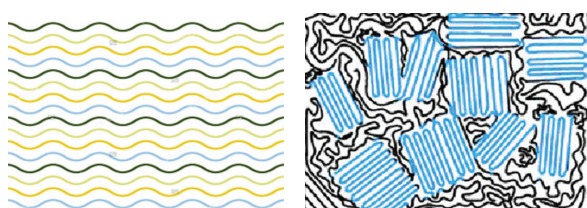
*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.khaleghi@standard.ac.ir

۱ مقدمه

فلز ساختار ۱۰۰ درصد بلوری دارد، در حالی که ساختار پلاستیک نیمه بلوری یا بی شکل است (شکل ۱). بنابراین فرایندهای فیزیکی مانند نفوذ اسمزی و تورم نقش اساسی در جریان خوردگی پلاستیکها دارند [۲ و ۳].

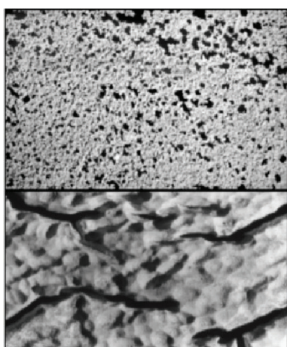
با وجود سازوکارهای متفاوت، آثار مشابهی در خوردگی فلزات و پلاستیکها مشاهده می شود. بسیاری از انواع خوردگی مشاهده شده در فلزات برای پلاستیکها هم وجود دارد، مانند خوردگی های یکنواخت، گزینشی، تنش، خستگی، سایشی، لایه ای و موضعی. برخی از انواع خوردگی، ویژه فلزات است، مانند خوردگی شیاری (Crevice Corrosion).



ب

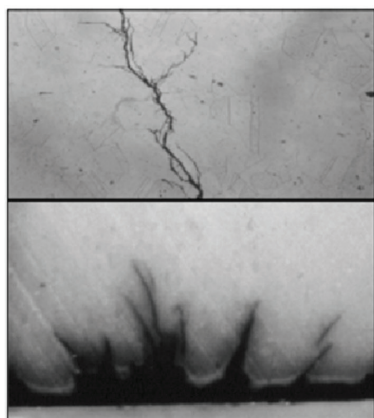
الف

شکل ۱ الف) ساختار بلوری فلزات و ب) ساختار نیمه بلوری پلاستیکها [۲].



شکل ۲ خوردگی موضعی در فولاد زنگ نزن (بالا) و پلی وینیل کلرید

(پایین) [۱].



شکل ۳ خوردگی ترک دار در فولاد زنگ نزن (بالا) و پلی اتیلن (پایین) [۱].

این واقعیت که برای مدتی طولانی، راه حل مشکل خوردگی فلزات در صنایع مختلف، استفاده از پلاستیکها بود، این باور را به وجود آورد که پلاستیکها در برابر حملات شیمیایی و حلالها مقاوم هستند؛ در حالی که این تصور اشتباه است.

امروزه به خوبی معلوم شده است که در کارخانه های صنایع شیمیایی و آسیاب ضایعات، آسیب خوردگی ممکن است در سازه های قطعات پلاستیکی نیز مانند سایر مواد رخ دهد. در بسیاری از موارد، طول عمر یا نیاز به تعمیر ساختارهای پلاستیکی با درجه حمله شیمیایی تعیین می شود [۱].

بسته به نوع مواد پلاستیکی و محیط در معرض و نیز ترکیب اجزای محیط، دما و سایر عوامل، سرعت خوردگی و تغییرات خواص مکانیکی ممکن است ناچیز بوده یا طی دوره ای بیست ساله یا بیشتر رخ دهد و حتی ممکن است به شکست در چند هفته منجر شود.

از عوامل محیطی می توان به رطوبت، تابش های فرابنفش و حتی اثر گرما و تنش در خلال عملیات قالب گیری اشاره کرد. وجود حلالها یا حتی آب، به ویژه در زمان اعمال تنش، نیز می تواند بر تخریب مولکولی پلیمرها موثر باشد. بنابراین از این دیدگاه، فلزات و پلاستیکها یا سایر مواد مشابهت دارند. در این میان، نقطه ضعف پلاستیکها در مقایسه با فلزات آن است که علم خوردگی فلزات بسیار بیشتر از پلاستیکها توسعه یافته است [۱ و ۲].

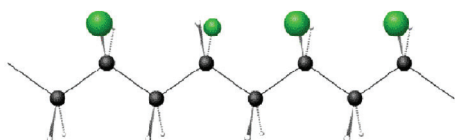
۲ مقاومت شیمیایی و خوردگی پلاستیکها

با دانستن تاریخچه و سیر تکاملی خوردگی فلزات، به لزوم توسعه علم خوردگی پلیمرها پی می بریم. هرچا سخن از خوردگی مواد پلاستیکی در متون علمی است، مقاومت شیمیایی مطرح می شود. گام مهم برای استفاده گسترده و درست از پلاستیکها در محیطهای مختلف خورنده، وجود داده های مربوط به خوردگی است. افزایش آگاهی درباره ویژگی های خوردگی مواد پلاستیکی به وجود دانش فنی کافی برای این آسیبها نیاز دارد.

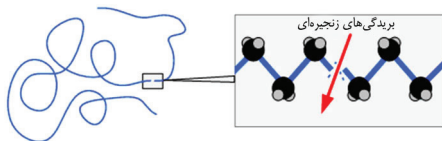
سازوکار خوردگی فلزات شامل واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی مخرب بین سطح فلز و محیط اطراف آن است. در حالی که تفسیر سازوکار معادل برای خوردگی پلاستیکها، با واکنش های شیمیایی انجام می شود. تفاوت اصلی بین فلز و پلاستیک در ساختار آنها است.

۳ پلی‌وینیل کلرید

پلی‌وینیل کلرید می‌تواند به عنوان پلاستیک صلب و سفت به کار رود یا با انواع نرم‌کننده‌ها آمیزه‌کاری شده و انعطاف‌پذیر شود. کلر بخشی از ساختار این پلاستیک است و این اتم‌ها در طول زنجیرهای درشت مولکول PVC منظم نیستند. بنابراین ساختار بی‌آرایی با مقدار بلورینگی ۱۰ تا ۱۵٪ ایجاد می‌کنند (شکل ۵) [۶]. با توجه به ساختار نسبتاً بی‌شکل، دمای انتقال شیشه‌ای PVC حدود ۷۰°C است و تهیه محصولات شفاف از این پلاستیک امکان‌پذیر است. وجود گروه معلق کلر در بدنه اصلی پلیمر باعث ایجاد خواص ویژه در آن در مقایسه با سایر پلاستیک‌ها می‌شود. اتم کلر از به هم فشردگی مولکول‌های پلیمر به یکدیگر ممانعت می‌کند. همچنین به علت الکترون‌خواهی کلر، این پلاستیک حساسیت زیادی نسبت به حلال‌ها دارد. اگرچه برخی پلیمرها به دلیل مقاومت بهتر، در مقابل آسیب‌های شیمیایی استفاده می‌شوند، ولی ممکن است تماس آن‌ها با عوامل محیطی و شیمیایی، سبب درهم‌ریختگی ساختار شیمیایی و در نتیجه تخریب آن‌ها شود. بنابراین، محصولات بر پایه PVC پایداری شیمیایی، گرمایی و نوری کمی دارند. مثلاً در تأسیسات ساختمانی، لوله‌های PVC نمی‌توانند برای انتقال آب داغ مورد استفاده قرار گیرند [۷]. مواد و محیط‌های شیمیایی نیز بسته به دمای کاربرد، غلظت و تنش اعمالی در کاربرد می‌توانند بر قدرت، انعطاف‌پذیری، ظاهر سطح، رنگ، ابعاد و وزن پلاستیک اثرگذار باشند. حالت‌های عمومی که باعث این تغییرات می‌شوند، عبارتند از: الف) تخریب شیمیایی در زنجیر پلیمر (شکل ۶) که باعث افت خواص فیزیکی می‌شود، به عنوان مثال: اکسایش یا واکنش گروه‌های عاملی در زنجیر یا روی آن.



شکل ۵ قرارگیری کلر در ساختار پلی‌وینیل کلرید بی‌آرایی [۶].

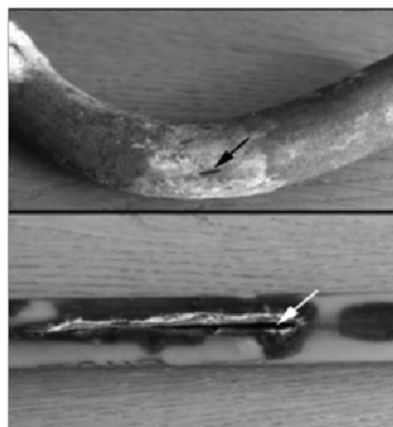


شکل ۶ شکست زنجیر پلیمری در اثر تخریب شیمیایی [۹].

تورم و نفوذ اسمزی در پلاستیک‌ها دیده می‌شود. در شکل‌های ۲ تا ۴ مقایسه‌ای بین خوردگی‌های فلزات با پلاستیک‌های مختلف نشان داده شده است. با این تفاسیر با توسعه ترکیبات و آلایزهای پلیمری و اصلاح زمینه پلیمرها رفتارهای جدیدی از خوردگی برای این دسته از مواد مشاهده می‌شود [۲].

همان‌طور که گفته شد، در برگه‌های مشخصات فنی پلاستیک‌ها معمولاً داده‌های خوردگی به چشم نمی‌خورد، به جای آن، مقاومت شیمیایی مواد در محیط‌های متفاوت به شکل توصیه درباره حداکثر دمای کاربری، یا به همراه واژه‌هایی مانند "مقاوم"، "نسبتاً مقاوم" و "غیرمقاوم" آمده است. در نتیجه این داده‌ها اطلاعاتی در خصوص نوع حمله احتمالی و سرعت فرایند حمله شیمیایی و آسیب به وجود آمده به دست نمی‌دهند [۵ و ۴].

هنگام انتخاب ماده پلاستیکی برای کاربرد در محیطی خاص، دانستن خواص خوردگی بلندمدت آن مهم است. موضوع دیگر این است که چگونه محیط‌های مختلف روی این ماده اثر می‌گذارند و ماده متحمل چه آسیبی در شرایط کاربری می‌شود. مواد پلاستیکی متأثر از محیط‌های شیمیایی، در تجهیزات به کار رفته در صنعت کاغذ و خمیر کاغذ (عمدتاً در فرایند سفید کردن و آماده سازی شیمیایی) و صنایع شیمیایی دیگر مانند سامانه‌های تولید کلر، کلرات و سولفوریک اسید، سامانه‌های لوله‌گذاری، فاضلاب و زه‌کشی تحت فشار و غیره به کار می‌رود. در این میان، PVC کاربردهای زیادی در صنایع مختلف از جمله لوله پروفیل، کف‌پوش، کابل، اسباب بازی، لوازم خانگی، لوازم پزشکی و سایر محصولات دارد.



شکل ۴ خوردگی سایشی فولاد کربنی (بالا) و پلی‌وینیلیدین کلرید (پایین) در محیط سولفوریک اسید در دماهای متفاوت [۱].

معطر و مواد دیگر (به عنوان مثال استیک انیدرید) مورد حمله شیمیایی قرار می‌گیرد [۱۳]. به طور معمول افزایش دما نیز حساسیت‌های هوموپلیمرهای PVC و کوپلیمرهای آن را نسبت به حمله شیمیایی افزایش می‌دهد.

نخستین گام در حلال‌پوشی (PVC) (Solvation)، فرایند آهسته تورم است. بر اثر این فرایند، مولکول‌های پلیمر متورم می‌شوند. در مرحله دوم، پلیمرهای خطی و شاخه‌دار حل می‌شوند. پلیمرهای شبکه‌ای این مرحله را ندارند و در همان شرایط متورم باقی می‌مانند.

تورم، اغلب باعث کاهش شدید خواص فیزیکی و مکانیکی مانند استحکام کششی، انعطاف‌پذیری و مقاومت در برابر ضربه و قابلیت ترک برداری تنش می‌شود. در این موارد، حذف محیط شیمیایی از شرایط کاربری پلاستیک باعث رفع مشکل به وجود آمده نمی‌شود. در اغلب موارد روی ساختار پلاستیک اثر گذاشته و سبب افت خواص می‌شود، اگرچه حذف محیط شیمیایی که پلاستیک در معرض آن قرار می‌گیرد، همیشه امکان‌پذیر نیست [۷].

۴ محیط‌های شیمیایی و عوامل شتاب‌دهنده

مواد شیمیایی با سرعت خاصی به پلاستیک‌ها حمله می‌کنند. عواملی چون غلظت، دما یا تنش اعمالی بر میزان اثرگذاری مواد شیمیایی بر پلاستیک‌ها موثرند. معمولاً عمر کاربری پلاستیک با توجه به شرایط محیط تعیین می‌شود. در حالی که اثر هر ماده شیمیایی منفرد، خاص است، برخی از مواد شیمیایی می‌توانند بر اساس شباهت در ویژگی‌های شیمیایی به گروه‌های کلی مانند اسیدها، بازها، الکل‌ها و ... دسته‌بندی شوند. به عنوان مثال، محلول‌های آبی نمک‌های معدنی در برابر لوله‌های گرم‌انرم معمولاً آثار مشابهی با آب دارند. بنابراین محلول‌های سدیم کلرید، کلسیم کلرید، مس سولفات، پتاسیم سولفات و روی کلرید همانند آب در این لوله‌ها عمل می‌کنند. به کارگیری پلاستیک‌ها در دما یا غلظت‌های بیشتر یا در محیط‌های دارای مواد اکسنده می‌تواند روی پلاستیک‌ها اثرگذار باشد. افزون بر این، در گروه‌های مشخص مواد شیمیایی آلی با افزایش جرم مولکولی حلال، مقاومت شیمیایی مواد پلاستیک نیز ممکن است افزایش یابد، بنابراین اگرچه به کارگیری نوعی از پلی وینیل کلرید در دمای 73°C در محیط اتیل استات، غیرمقاوم و نامناسب است، در عوض بوتیل استات با جرم مولکولی بیشتر برای این منظور مناسب است. مقاومت شیمیایی پلی وینیل کلرید در محیط‌های شیمیایی

(ب) تغییر فیزیکی، از جمله جذب حلال و در نتیجه نرم شدن و تورم پلاستیک، نفوذ حلال به پلاستیک و انحلال در حلال.

(ج) تنش ترک‌زایی از برهم‌کنش پلاستیک با عامل تنش ترک‌زایی [۳].

در برخی مواقع، شرایط کاربرد محصولات بر پایه PVC ایجاب می‌کند که در تماس با محیط‌های خاص شیمیایی یا شرایط دمایی بالایی باشند. به عنوان مثال وجود کلر در ساختار شیمیایی این پلیمر باید سبب مقاومت در برابر رشد جلبک‌ها و قارچ‌ها در آن شود؛ در حالی که این مزیت نسبی است. زیرا مواردی گزارش شده که در شرایط دمایی زیاد، نور کم و نبود اکسیژن، رشد جلبک‌ها مشاهده شده است (شکل ۷). برای جلوگیری از صدمات جبران‌ناپذیر، کاربران به ناچار از مواد شیمیایی برای رفع مشکل استفاده کرده‌اند. به عنوان مثال در لوله‌های PVC از سدیم هیپوکلریت (NaOCl) برای حذف این مشکل استفاده شده است [۱۰ و ۱۱].

هوموپلیمر پلی وینیل کلرید در دماهای معمولی به بسیاری از محیط‌های معدنی از جمله محلول‌های نمک آبی، عوامل اکسنده (به استثنای نیتریک اسید غلیظ) و کاهشی، محلول‌های آبی از مواد پاک‌کننده، روغن‌ها (معدنی، حیوانی و گیاهی)، چربی‌ها، هیدروکربن‌های آلیفاتیک و الکل مقاوم است. با این حال، این پلیمر به وسیله برخی از کتون‌ها (تراهایدروفروران، سیکلوهاگزانون و ایزوفورون) و حلال‌های کلردار هیدروکربن‌های آروماتیک ترکیبات آمینی



شکل ۷ مواردی از رشد جلبک در مخزن انتهایی برج‌های خنک‌کننده نیروگاه‌ها [۱۲].

همه می‌توانند شامل نرم‌کننده‌هایی باشند که تحت محیط‌های خاص شیمیایی در طول زمان، به ساختار PVC سخت مهاجرت کند و منجر به نرم شدن و شکست احتمالی قطعه شود [۱۷ و ۱۱].

۵-۲ تخریب شیمیایی

تخریب در PVC هنگامی رخ می‌دهد که رزین وینیل کلرید یا سایر ترکیبات و افزودنی‌های همراه، تغییر کرده یا از بین بروند. تخریب، معمولاً با در معرض قرار گرفتن طولانی مدت تحت شرایط خاص دما، فشار و غلظت مواد شیمیایی، به شکل‌های متفاوت از جمله لکه‌های سیاه و تاول بروز می‌کند [۱۷ و ۱۱].

۵-۳ ترک‌زایی تنش محیطی

هنگامی که PVC، در زیر نقطه تسلیم خود متحمل تنش یا کرنش در هوا شود (شکل ۸)، پس از دوره زمانی که ممکن است خیلی طولانی باشد، متحمل ترک‌زایی ناشی از تنش اعمالی می‌شود. این تنش‌ها می‌توانند داخلی، خارجی یا ترکیبی از هر دو باشند. قراردادن هم‌زمان در معرض محیط شیمیایی و تنش یا کرنش منجر به کوتاه شدن زمان خرابی در مقایسه با قرارگرفتن در محیط بی اثر می‌شود. این پدیده به عنوان ترک‌زایی تنش محیطی (ESC) شناخته می‌شود. به عبارت دیگر، وجود مداوم محیط شیمیایی فعال برای رخ دادن این پدیده به جهت نفوذ در ساختار پلیمر و ایجاد شکست، لزوماً شامل واکنش شیمیایی محیط فعال با پلاستیک نیست. بلکه نفوذ و نزدیک بودن عوامل انحلال‌پذیری کافی است. محیط شیمیایی یا سیال مهاجم در ساختار پلیمر برای ایجاد و شتاب‌دهی به این پدیده به علت حضور هم‌زمان دما، تنش و تأثیر محیط اتفاق می‌افتد و مقاومت پلاستیک در برابر این شکست همان ترک‌زایی تنش است.

درواقع دما، تنش و تأثیر محیط شیمیایی اثر ترکیبی هم‌افزایی داشته و ایجاد ترک‌های کوچک را تسریع می‌کنند. با این حال هنوز هم این پدیده به طور کامل شناخته شده نیست و این‌گونه به نظر می‌رسد عوامل شیمیایی حاضر در محیط با پلاستیک (پلیمر) برهم‌کنش داشته، سرعت ایجاد حفره و ترک‌های کوچک در زنجیرهای پلیمر افزایش می‌یابد و حفره‌های ایجاد شده در مقابل تنش افزایش یافته و بزرگ‌تر می‌شوند که در نهایت منجر به رشد و بزرگ‌تر شدن آن‌ها و ایجاد شکست در پلاستیک می‌شود [۱۷ و ۱۱ و ۱۴].

متفاوت در منابع مختلف بررسی و دسته‌بندی شده‌اند: - دسته اول) حلال‌های خانواده بنزن از جمله بنزن و تولوئن از دسته حلال‌هایی هستند که PVC می‌تواند با آن‌ها مواجه شود. خوشبختانه این ترکیبات آروماتیک، به ندرت در تماس با این پلیمر استفاده می‌شوند و سرعت حمله آن‌ها بسیار آهسته است. با وجود این، حلال‌های مزبور فرارند و تماس با آن‌ها می‌تواند عملکرد لوله‌های فاضلاب را به خطر بیندازد.

- دسته دوم) حلال‌های کلردار شامل کربن تتراکلرید و متیلن دی‌کلریدند که به عنوان حلال پاک‌کننده قلم‌های مخصوص نقاشی استفاده می‌شود. PVC از پلاستیک‌هایی است که در تهیه این الیاف به کار می‌رود. این حلال‌ها در آزمون‌های مقدار ژل شدن PVC به کار می‌روند. در این روش‌ها درجه تخریب ناشی از حلال شیمیایی در معرض، در مدت زمان مشخصی مشاهده می‌شود و نتیجه رد یا قبول را به دست می‌دهد. در حین فرایند ذوب PVC، ساختار قطعه به حالت ژل‌مانند درمی‌آید. ژل شدن بر کیفیت اجزا و خواص مکانیکی آن اثر می‌گذارد. دمای زیاد و زمان فرایند، درجه ژل را افزایش می‌دهد. با استفاده از این روش، بخش‌های دچار نقص ناگهانی در طول عملکرد، ارزیابی می‌شوند. این آزمون برای تعیین مقدار پخت و یکنواختی درجه ژل شدن PVC-U و تنظیم دماهای قالب انجام می‌گیرد.

- دسته سوم) گروهی از موادمند که می‌توانند آثار بسیار متفاوتی را ایجاد کنند. این دسته شامل استون نیز می‌شوند که برای آزمون حمله سطحی به PVC، از دوساعت تا چند روز استفاده می‌شود. همچنین، متیل اتیل کتون، به عنوان آستری و نیز جزئی از چسب‌های حلالی PVC استفاده می‌شود. این حلال‌ها نیز می‌توانند، عملکرد لوله‌های فاضلاب را به خطر بیندازند [۱۷ و ۱۱].

۵ انواع شکست و خوردگی شیمیایی PVC

۵-۱ نرم شدن

آلودگی شیمیایی در صنعت PVC از منابع متفاوت به وجود می‌آیند. روغن می‌تواند از پمپ‌ها یا سایر تجهیزات مکانیکی نشأت کند. نرم‌کننده‌ها می‌توانند از انواع واشر، شیلنگ یا لوله‌ها و واشرهای مخازن خارج شوند. همچنین، حلال‌ها یا نرم‌کننده‌ها ممکن است از محیط خارجی به سامانه لوله‌کشی جذب شوند. واشرهای آب بند یا پوشش مواد بر پایه پلی‌وینیل کلرید

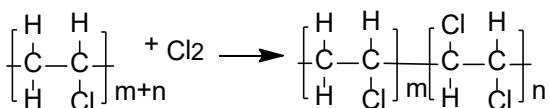
۶ روش‌های اصلاح مقاومت شیمیایی PVC

۶-۱ کلردار کردن

همانگونه که گفته شد، PVC پلیمری گرمانرم، بی‌شکل و قطبی است که در برابر شرایط جوی مواد شیمیایی و همین‌طور آتش‌سوزی مقاومت نسبتاً مناسبی دارد. ولی همواره نیاز به اصلاح آن در شرایط متفاوت و خاص شیمیایی، گرمایی وجود دارد.

به دلیل مشکلات مطرح شده در باره PVC و برای بهبود یا اصلاح خواص شیمیایی آن، در بیشتر موارد با افزودنی‌های خاص یا با سایر پلیمرها مخلوط می‌شود. به عنوان مثال، با افزایش محتوای کلر در محصولات نظیر پلی‌وینیل کلرید کلردار شده (Chlorinated Polyvinyl Chloride, CPVC) تا ۶۹ درصد با استفاده از روش‌های نورشیمیایی، می‌توان مقاومت این لوله‌ها را در برابر دمای زیاد بیشتر کند. این لوله می‌تواند تا دمای ۸۷ °C مقاومت کنند [۱۵].

پلی‌وینیل کلرید می‌تواند با کلردار شدن برای تولید پلاستیکی با مقاومت شیمیایی اصلاح شده و مقاومت در دماهای ۲۰°C تا ۳۰°C درجه بیشتر استفاده شود. بنابراین، CPVC که دارای مقاومت شیمیایی بهتری نسبت به PVC است، می‌تواند به عنوان لوله، اتصالات، مجراها، مخزن‌ها و پمپ‌های در تماس با مایعات خوردنده و آب داغ استفاده شود. CPVC در حقیقت همان هوموپلیمر PVC است که تحت واکنش کلردار شدن قرار می‌گیرد (شکل ۱۰)، در PVC، اتم‌های کلر حدود ۲۵ درصد از مواضع پیوندی را در زنجیر اصلی اشغال می‌کنند، در حالی که مواضع باقی‌مانده به وسیله هیدروژن اشغال می‌شوند. تفاوت CPVC با PVC در این است که در CPVC تقریباً ۴۰ درصد از مواضع پیوندی روی زنجیر کربنی پلیمر، به گونه متناسبی با اتم‌های کلر جایگزین می‌شوند و ۶۰ درصد باقی‌مانده در اختیار اتم‌های هیدروژن قرار می‌گیرند. وجود گروه‌های حجیم کلر در اطراف زنجیر اصلی کربنی در CPVC، دسترسی به اسکلت کربنی را محدود کرده، اتم‌های کلر اضافی آن را در برابر حمله‌های شیمیایی و همچنین گرمایی محافظت می‌کند.



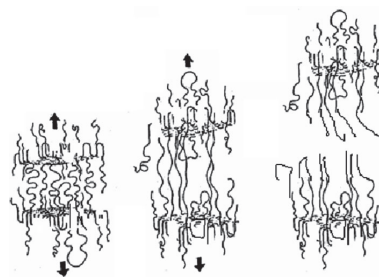
شکل ۱۰ واکنش کلردار شدن پلی‌وینیل کلرید [۸].

به طور کلی اعتقاد بر این است که ESC از طریق فرایندهای زیر روی می‌دهد:

۱- تشکیل ریزحفره در نمونه از طریق تجمع تنش میکروسکوپی پس از اعمال تنش.
۲- تشکیل و رشد درشت حفره‌های حاصل از شکستن پیوندهای درون مولکولی در فضاهای خالی که از عمل محیط شیمیایی خاص حاصل می‌شود و تشکیل ریز ترک‌هایی که ترکیبی از به هم پیوستن حفره‌ها و رشته‌های کوچک است.
۳- وجود شکاف در نوک ریز ترک‌ها که منجر به خرابی شکننده می‌شود.

۴- ترک‌ها ممکن است تا عمق ماده نفوذ کنند و آن را به دو یا چند قطعه تقسیم کنند یا روی مناطق با تنش کمتر یا ریخت‌شناسی متفاوت متوقف شوند.

افزودن فاز دوم به پلیمر در ابعاد میکرو یا نانو بر خواص مقاومت شیمیایی آن اثرگذار است. در صورتی که پلیمر نسبت به ماده شیمیایی خاصی نفوذپذیر باشد، آن پلیمر مقاومت شیمیایی ضعیفی دارد. با اضافه کردن اصلاح‌کننده یا قرار دادن آن در ماتریس پلیمر ثانویه مقاوم نسبت به آن حلال، دسترسی به بدنه اصلی پلیمر اولیه محدود می‌شود و بدین ترتیب می‌توان مقاومت شیمیایی را بهبود بخشید. در ادامه به روش‌های مختلف اصلاح مقاومت شیمیایی PVC پرداخته می‌شود.



شکل ۸ نمایشی از تغییر ساختار پلی‌وینیل کلرید در ترک‌زایی تنش محیطی [۱۱].

ABS	ABS مقاوم شیمیایی	PBT/ABS
محیط شیمیایی	محیط شیمیایی	محیط شیمیایی
حلال اجازه نفوذ به سطح را دارد و سبب افزایش تنش می‌شود	حلال نفوذی به سطح پلیمر توسط اصلاح‌کننده جذب می‌شود	حلال نمی‌تواند به سطح PBT نفوذ کند
افزایش تنش، ترک سطحی و شکست را ایجاد می‌کند	جذب حلال توسط اصلاح‌کننده‌ها از افزایش تنش جلوگیری می‌کند	عدم نفوذ سطحی؛ افزایش تنش به سیستم تحمیل نمی‌کند
مقاومت شیمیایی ضعیف	مقاومت شیمیایی خوب	مقاومت شیمیایی عالی

شکل ۹ اثر افزودن فاز دوم به پلیمرها در بهبود مقاومت شیمیایی [۱۴].

۶-۲ آلیاژ سازی با سایر پلیمرها

روش دیگر به کار گرفته شده برای افزایش مقاومت شیمیایی این گرمانرم، تهیه کوپلیمرهای وینیل کلرید یا اختلاط با پلیمرهای دیگر (آلیاژ سازی) است که یکی از روش‌های بسیار جالب و پر بازده است و معمولاً مقرون به صرفه بوده و سریع‌تر از سایر روش‌ها به نتیجه مطلوب می‌رسد.

از ترکیب و اختلاط PVC با دیگر مواد پلیمری، ماده‌ای جدید تهیه می‌شود. در روش آلیاژ سازی مواد پلیمری مختلف با خصوصیات و کاربردهای متفاوت با هم ترکیب شده تا هم بهبود خواص اجزای آلیاژ را حاصل و هم اهداف مورد تقاضا تأمین شود.

برای پلیمر PVC معمولاً از آلیاژ سازی با سایر پلیمرها با خواص سازگار همراه با نانو مواد در اصلاح خواص شیمیایی استفاده می‌شود که در ادامه بیشتر به آن اشاره می‌شود.

۶-۳ نانوکامپوزیت سازی

باتوجه به ضرورت استفاده از افزودنی‌ها در ساخت محصولات و همچنین با پیشرفت روزافزون فناوری و ایجاد کاربردهای خاص، نیاز به مواد جدید با ویژگی‌هایی متناسب ضرورت می‌یابد. در این راستا توسعه مواد جدید بر پایه پلی‌وینیل کلرید، اهمیت ویژه‌ای یافته‌اند. وارد کردن مستقیم افزودنی‌های بهبوددهنده خواص به ساختار PVC مشکلات اقتصادی و همچنین ناپایداری فرمول‌بندی و آلودگی زیست‌محیطی را به دنبال خواهد داشت. بنابراین نانوکامپوزیت‌ها از جمله موادی به شمار می‌روند که می‌توانند ویژگی‌های مورد نظر و دلخواه را پوشش دهند. همان‌گونه که می‌دانیم هدف از ساخت کامپوزیت‌ها بهره‌گیری از ویژگی‌های چند ماده به طور هم‌زمان است. نانوکامپوزیت‌های پلیمری یکی از پرمصرف‌ترین نانوکامپوزیت‌ها طی سال‌های اخیر بوده است.

به طور کلی، با افزودن مناسب فاز ثانویه در ابعاد نانو به زمینه پلیمری، می‌توان خواص آن را به طور چشم‌گیری بهبود بخشید. بنا به تعریف، نانوکامپوزیت‌ها ترکیبی از دو یا تعداد بیشتری فاز با درصد‌های متفاوتند که حداقل یک فاز آن ابعادی کمتر از ۱۰۰ nm دارد. ذرات نانو می‌توانند به شکل نانوذره، نانولوله یا صفحه‌های

نزدیک به نیم قرن، در تحقیقات مختلف در آزمایشگاه‌های آزمون، مقاومت CPVC در برابر محیط‌های شیمیایی مختلف بررسی شده است.

در جدول زیر بهبود خواص مقاومت شیمیایی نمونه‌های پلاستیک CPVC نسبت به PVC در تعدادی از محیط‌های مختلف آورده شده است. در این جدول که بر اساس داده‌های حاصل از آزمون غوطه‌وری نمونه‌ها در محیط‌های شیمیایی گزارش شده است، دماهایی که در آن پلاستیک، تورم کمتر از ۳ درصد، یا کاهش وزن کمتر از ۰/۵ درصد داشتند و همچنین ازدیاد طول تا پارگی آن‌ها تغییر چندانی نشان نداده است، عنوان "مقاوم" در آن دما برای آن پلاستیک تعیین شده است. دماهایی که در آن پلاستیک، تورم ۳-۵ درصد، یا کاهش وزن کمتر از ۰/۵-۵ درصد داشتند و همچنین ازدیاد طول تا پارگی آن‌ها کمتر از ۵۰ درصد بود، عنوان "دارای مقاومت محدود" در آن دما برای پلاستیک تعیین شده است. دماهایی که در آن پلاستیک، تورم بیشتر از ۸ درصد، یا کاهش وزن بیشتر از ۵ درصد داشتند و همچنین ازدیاد طول تا پارگی آن‌ها بیشتر از ۵۰ درصد بود، عنوان "غیرمقاوم" در آن دما برای پلاستیک تعیین شده است [۱۶].

جدول ۱ مقایسه مقاومت شیمیایی CPVC و PVC در محیط‌های شیمیایی مختلف [۱۶].

محیط شیمیایی	حداکثر دمای تحمل کاربری (°F)		
	CPVC	PVC	
استیک اسید	۱۸۰ (مقاوم)	۱۴۰ (مقاوم)	۲۵
آلومینیم سولفات	۱۸۰ (مقاوم)	۱۴۰ (مقاوم)	۲۰
باریم نیترات	۱۸۰ (مقاوم)	۷۳ (مقاومت محدود)	استاندارد
استون	غیرمقاوم	غیرمقاوم	۵
روغن ذرت	۱۸۰ (مقاومت محدود)	۱۴۰ (مقاوم)	--
سوخت دیزلی	۱۸۰ (مقاومت محدود)	۱۴۰ (مقاوم)	--
سدیم هیپوکلریت	۱۸۰ (مقاوم)	۷۳ (مقاوم)	۲
سولفوریک اسید	۱۵۰ (مقاوم)	۷۳ (مقاوم)	۹۰

نانو باشند [۱۷-۱۹]

اولاد و همکاران، با مخلوط کردن PVC با پلی آنیلین اصلاح شده با روی اکسید و تهیه نانوکامپوزیت (PVC/ZnO-PANI) نشان دادند که پوشش‌های تهیه شده از این آمیزه می‌تواند مقاومت خوبی در برابر محیط‌های خورنده شیمیایی داشته باشد [۱۹].

خان و همکاران [۲۰] در پژوهشی نشان دادند که نانوکامپوزیت‌های پلی وینیل کلرید/پلی وینیل الکل/اکسید روی در محیط‌های اکسندمانند پتاسیم پرمنگنات، اسیدی مانند نیتریک اسید ۲ مولار و قلیایی مانند سدیم هیدروکسید ۲ مولار پس از ۲۰، ۴۰ و ۱۶۰ ساعت، تورم و ترک در بافت نانوکامپوزیت حاصل نشد.

نانوذرات طی سازوکارهای مختلف مشکلات بیان شده در کاربرد محصولات PVC را رفع و باعث تولید محصول بهتری خواهند شد [۲۱]. پژوهش‌های انجام شده در این زمینه تاکنون بسیار محدود بوده است.

۷ آزمون‌های مقاومت شیمیایی

مقاومت شیمیایی مواد پلاستیکی، از جمله PVC، به طور معمول با آزمون تعیین تغییرات در شکل ظاهری، ابعاد، (جرم یا دیگر ویژگی‌های نمونه پس از دوره‌ای از تماس معمولاً با غوطه‌وری) با مواد شیمیایی مورد بررسی قرار می‌گیرد. برخی از استانداردهای مربوط فهرستی از مواد شیمیایی برای تعیین مقاومت عمومی و مشخص کردن خواص به عنوان معیارهای ارزیابی ارائه می‌دهد [۲۴-۲۲]. در میان این روش‌ها دو استاندارد پذیرفته شده بین‌المللی [۱۴، ۲۳] برای آزمون مقاومت شیمیایی PVC، استاندارد ISO ۲۲۰۲۸ به معرفی روش‌هایی برای تعیین مقاومت در برابر ترک‌زایی تنش محیطی (ESC) پلاستیک گرمانرم هنگامی که

تحت بار کششی ثابت و در محیط شیمیایی قرار دارد، می‌پردازد. در شرایط استاندارد، نمونه PVC به طور کامل در ماده شیمیایی غوطه‌ور می‌شود در زمان غوطه‌وری، یک بار کششی ثابت در جهت محور طولی به نمونه اعمال می‌شود، زمان و/یا تنش که نمونه در آن متحمل شکست می‌شود ثبت می‌شود.

استاندارد ASTM D۵۴۳، به مقاومت مواد پلاستیکی از جمله PVC در شرایط غوطه‌وری می‌پردازد. در این آزمون، نمونه PVC توزین شده، کاملاً در مایع شیمیایی، حداقل به مدت ۷ روز غوطه‌ور می‌شود. تغییر جرم نمونه‌های خارج شده از مایع غوطه‌وری، در فواصل زمانی ۲۴ ساعت تا ۷ روز و در صورت لزوم در دوره‌های زمانی بیشتر، باید تعیین شود. همچنین سطح نمونه‌ها باید به منظور وجود تغییر احتمالی بافت، رنگ‌پریدگی، تورم، کدری، پوسته پوسته شدن، ترک و حباب بررسی شود، در این استانداردها نیز آزمون مکانیکی مشابه استاندارد پیشین، پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری امکان‌پذیر است. آزمون‌های مکانیکی که پس از غوطه‌وری انجام می‌شود شامل آزمون مقاومت به ضربه، بار کششی ثابت و آزمون خمش است.

۸ نتیجه‌گیری

کاربرد زیاد PVC به علت دارا بودن خواص منحصر به فرد آن از قبیل خواص مکانیکی خوب، مقاومت ساییدگی و شیمیایی نسبتاً مناسب آن است. با تمام این مزایا، سازگاری شیمیایی در هنگام طراحی محصولات پلیمری بر پایه PVC یکی از چالش‌های اساسی در این زمینه است. این مقاله نگاهی به مقاومت شیمیایی پلیمرها، چگونگی مقاومت شیمیایی بسته به نوع ساختار مولکولی، استانداردها، آزمون‌های مرتبط و روش‌های جدید برای اصلاح مقاومت شیمیایی می‌پردازد.

مراجع

1. Bergman G., "Managing Corrosion on Plastics-An Analysis of Experience from Industrial Applications", *Corrosion-National Association of Corrosion Engineers Annual Conference (NACE)*, Orlando, Florida, **2000**.
2. Philip A., Schweitzer P.A., "Corrosion of Polymers and Elastomers", CRC, New York, **2006**
3. Ohiduzzaman Md., "Corrosion of Polymeric Materials", <https://www.corrosionpedia.com>. available in, 13 May **2015**.
4. Dhand V., Mittal G., Rhee K.Y., Park S.-J., and Hui D., "A Short Review on Basalt Fiber Reinforced Polymer Composites", *Compos. Part B: Eng.*, **73**, 166-180, **2015**.
5. Wahit M.U., Hassan A., Ibrahim A.N., Zawawi N.A., and Kunasegeran K., Mechanical, Thermal and Chemical Resistance of Epoxidized Natural Rubber Toughened Polylactic Acid Blends, *Sains Malaysiana*, **44**, 1615-1623, **2015**.
6. Owen J., "Degradation and Stabilisation of PVC", Springer, New York, **2012**.
7. Titow W.V., "PVC Plastics: Properties, Processing, and Applications", Springer, New York, **2012**.
8. Titow W.V., PVC Technology, Springer, New York, **2012**.
9. Corrosion of Polymers, <http://xapps.xyleminc.com/Crest.Grindex>, available in 23 November **2016**.
10. Smith S.O., "Method and Apparatus for Inspection of Cooling Towers", *US Pat. 20,150,279,488*, **2015**.
11. Technote, Use of PVC Sewer pipe for Industrial Applications, <http://www.vinidex.com.au>, available in 23 November **2016**.
12. Zwiers J.W.F., "As Companies Dig Deeper for New Fuel Sources, Valve and Bearing Coatings Can Ensure Long Wear and Fewer Breakdowns", <http://www.pow-er-eng.com>, available in 23 November **2016**.
13. Woishnis W. and Ebnasajjad S., "Chemical Resistance of Thermoplastics", 1st Edition, USA, **2011**.
14. "International Organization for Standardization, Plastics - Determination of Resistance to Environmental Stress Cracking (ESC)", ISO Standard, 22088, **2006**.
15. Utracki L.A., Mukhopadhyay P., and Gupta R., Polymer Blends: Introduction, Polymer Blends Handbook, Springer, 3-170, **2014**.
16. Mittal V., "Functional Polymer Nanocomposites with Graphene: A Review", *Macromol. Mater. Eng.*, **299**, 906-931, **2014**.
17. Zare Y., New Models for Yield Strength of Polymer/Clay Nanocomposites, *Compos. Part B: Eng.*, **73**, 111-117, **2015**.
18. Li H., Wang L., Song G., Gu Z., Li P., Zhang C., and Gao L., "Study of NBR/PVC/OMMT Nanocomposites Prepared by Mechanical Blending", *Iran. Polym. J.*, **19**, 39-46, **2010**.
19. Olad A. and Nosrati R., "Preparation and Corrosion Resistance of Nanostructured PVC/ZnO-Polyaniline Hybrid Coating", *Prog. Organ. Coat.*, **113-118**, **76.1** ., **2013**.
20. Khan M.M.A., "PVC Based Polyvinyl Alcohol Zinc Oxide Composite Membrane: Synthesis and Electrochemical Characterization for Heavy Metal Ions", *J. Indust. Eng. Chem.*, **2013** ,1365-1370 ,19 .
21. Feldman D., "Poly(vinyl chloride) Nanocomposites", *J. Macromol. Sci., Part A*, **2014** ,659-667 ,51 .
22. Standard Test Method for Solidification Point of BPA, "Standard Specification for Rigid Poly(vinyl chloride)(PVC) Compounds and Chlorinated Poly(vinyl chloride)(CPVC) Compounds", D 1784, **2011**.
23. Standard Test Method for Solidification Point of BPA, "Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents", D 543, **2014**.
24. Technical Reports, "Chemical Resistance of Thermoplastics Piping Materials", TR-19, Plastics Pipe Institute, **2007**.

واژه‌های کلیدی:

۱-هگزن
آلفا آلفین
کاتالیزور پایه کروم
لیگاند
اتیلن

مروری بر تولید گزینشی ۱-هگزن از اتیلن با استفاده از کاتالیزورهای متالوسنی پایه کروم

زهرا محمدنیا^{۱*}، ابراهیم احمدی^۲، زینت رضازاده^۲

۱ زنجان، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، دانشکده شیمی

۲ زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، بخش شیمی

چکیده ...

با توجه به گرایش روز افزون فهم فرآیندهای الیگومرشدن اتیلن و پیشرفت آن در محیط‌های دانشگاهی و صنعتی، کاتالیزورهای گزینش‌پذیر کروم برای تریمرشدن اتیلن در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفته‌اند. مهم‌ترین محصول حاصل از الیگومرشدن اتیلن، آلفا آلفین‌های خطی هستند که در تولید محصولات از قبیل کمک‌مونومرها، مواد فعال در سطح و روان‌کننده‌ها استفاده می‌شوند. حدود نیمی از کمک‌مونومرهایی مانند ۱-بوتن، ۱-هگزن و ۱-اکتن برای تولید پلی‌اتیلن خطی سبک (LLDPE) مورد استفاده قرار می‌گیرند. به طور معمول، تولید LLDPE از طریق فرآیند دو مرحله‌ای شامل تولید کمک‌مونومر و کوپلیمر در دو راکتور مجزا صورت می‌گیرد. این در حالی است که فناوری جدید فرآیندهای کاتالیزوری آبشاری، به تولید LLDPE مورد نظر در راکتور می‌انجامد. در این مقاله، مروری بر پژوهش‌های انجام شده در زمینه تولید گزینشی ۱-هگزن از اتیلن با استفاده از کاتالیزورهای متالوسنی پایه کروم صورت گرفته است. همچنین استفاده از آن‌ها برای تولید پلی‌اتیلن خطی سبک به روش آبشاری یا درجا نیز بررسی شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

z.mohamadnia@iasbs.ac.ir

۱ مقدمه

تولید تجاری آلفاآلفین‌ها به دهه ۱۹۶۰ برمی‌گردد. آلفا آلفین‌های خطی حد واسط‌های بسیار مهم در تولید کویل‌ها، شوینده‌ها، روان‌کننده‌های سنتزی و الکل‌های نرم‌کننده هستند. جدول ۱، کاربرد برش‌های مختلف این ترکیبات کلیدی را نشان می‌دهد.

جدول ۱ کاربردهای برش‌های مختلف آلفاآلفین‌ها

طول زنجیر	محصولات نهایی
$C_4 - C_8$	پلیمرها و کویل‌های پلی اتیلن
$C_6 - C_{18}$	اسیدهای چرب سبک و مرکاپتان
$C_6 - C_{10}$	الکل نرم‌کننده و تولید نرم‌کننده
$C_{10} - C_{12}$	پلی آلفا آلفین‌ها به عنوان پایه در ساخت روان‌کننده‌های سنتزی
$C_{10} - C_{16}$	الکل‌های مصرفی در پاک‌کننده‌ها
$C_{16} - C_{18}$	مواد فعال در سطح و افزودنی‌های روغن
$C_{20} - C_{30}$	مواد شیمیایی حفاری و میدان‌های نفتی جایگزینی برای واکس

روش‌های تولید آلفاآلفین‌های خطی شامل شکستن حرارتی، آبیگری از الکل‌ها، ایزومر شدن آلفین‌های داخلی، جداسازی یا تصفیه و الیگومر شدن اتیلن است. امروزه آلفاآلفین‌های خطی تجاری منحصراً با الیگومر شدن اتیلن تولید می‌شوند. امروزه تولیدکننده‌های آلفاآلفین‌ها بسته به شیمی فرایند به دو دسته اصلی طبقه‌بندی می‌شوند [۱]:

۱. تولیدکننده‌های چندمحصوله (Full range)
 ۲. تولیدکننده‌های تک محصوله (One-purpose)
- بزرگترین تولیدکننده‌های چندمحصوله آلفاآلفین‌ها، شل (Shell)، آموکو (BP Amoco) و شورون فیلیپس (Chevron Phillips) هستند [۲]. خصوصیت ذاتی این دسته از فرایندهای الیگومر شدن چندمحصوله، توزیع ریاضی پهنی (شولتز-فلوری (Schulz-Flory) یا پواسون (Poisson)) از الیگومرهاست که با نیاز بازار انطباق ندارد. با توجه به اینکه هر بخش از بازار آلفاآلفین‌ها ویژگی‌های متفاوتی از نظر حجم بازار، رشد، جغرافیا، سرویس‌های فنی و نیازمندی‌های منطقی دارند، توزیع گسترده محصولات چالش جدی برای تولیدکننده‌ها به‌شمار می‌رود. تلاش‌های انجام‌شده برای هدایت توزیع ریاضی آلفین‌ها به سمت کومونومرهای باارزش‌تر مانند ۱-هگزن و ۱-اُکتن [۳] نیازمند هزینه‌های

بسیار بالا و پیچیدگی‌های عملی است. به دلیل شیمی کاملاً متفاوت آلفاآلفین‌ها، مسیرهای تک‌محصولی اندکی برای تولید آلفاآلفین‌ها وجود دارد به عنوان مثال [۱]:

- ۱- کومونومر ۱-بوتن از طریق دیمر شدن اتیلن تولید می‌شود.
- ۲- کومونومر ۱-هگزن از طریق تریمر شدن اتیلن توسط شرکت شورون فیلیپس ساخته می‌شود.
- ۳- آلفاآلفین‌های ۱-هگزن و ۱-اُکتن در کارخانه ساسول آفریقای جنوبی از بخارات سیتول (Synthol) استخراج می‌شوند. اگرچه این فرایند هم می‌تواند به‌عنوان روش تک محصوله برای آلفاآلفین‌های ویژه در نظر گرفته شود اما کاملاً متفاوت از فرایندهای ذکر شده در بالا است چون براساس الیگومر شدن انتخابی اتیلن نیست.

با توجه به مشکلاتی که تولیدکننده‌های چند محصولی با آن روبرو هستند، بیشتر واحدهای تحقیقاتی روی روش‌های جدید تک محصوله برای تولید کومونومرهای آلفاآلفینی متمرکز شده‌اند. روشی که امروزه به دلیل کارایی و ارزش اقتصادی بالا مورد توجه قرار گرفته، الیگومر شدن گزینشی اتیلن به ویژه تریمر شدن اتیلن است. به دلیل این مشکلات، علاقه به تحقیقات دانشگاهی و صنعتی در راستای تولید گزینشی آلفاآلفین‌ها افزایش پیدا کرده است. از آنجایی که اولین سامانه‌های کاتالیزوری تریمر شدن گزینش‌پذیر بر پایه فلز کروم معرفی شد، توجه محققان به سمت این کاتالیزورها معطوف گشت.

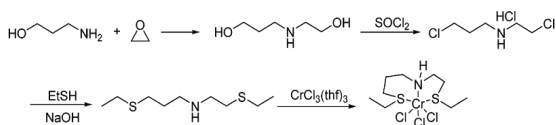
۲ تاریخچه تریمر شدن اتیلن

مانیک (Manyik) و همکارانش، محققان شرکت UCC برای اولین بار توانایی کاتالیزورهای کروم را در الیگومر شدن اتیلن گزارش کردند [۴]. آن‌ها در حین پلیمر شدن اتیلن توسط کرومیوم ۲-اتیل هگزانوات فعال شده با تری‌ایزوبوتیل آلومینیوم، تشکیل ۱-هگزن را به جای پلیمر مشاهده کردند. افزایش لیگاند ۱ و ۲-دی متوکسی اتان به مخلوط کاتالیزور، موجب افزایش فعالیت آن و تشکیل ۱-هگزن بیشتر شد. اولین نمونه از سامانه با فعالیت و گزینش‌پذیری بالا برای الیگومر شدن اتیلن توسط فرآیند فیلیپس با ترکیبات پیرولی به عنوان لیگاند مورد بررسی قرار گرفت [۳]. استفاده گسترده از کاتالیزورهای کروم-سیکلوپنتادی‌انیل برای پلیمر شدن اتیلن و شباهت الکترونی و فضایی این لیگاندها با لیگاند پیرول، دلایل مهمی برای انتخاب پیرول به عنوان لیگاند در فرآیند فیلیپس بود. بعد از آن، تحولات و پیشرفت‌های زیادی توسط شرکت فیلیپس و دیگران

در فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزور هستند. مک گینس (McGuinness) در مقالاتش، حضور ۰/۱۶٪ پلیمر را برای این کاتالیزورها گزارش کرد و این سامانه را با عنوان تریمرشدن ساسول با لیگاند SNS معرفی کرد. حضور هیدروژن بر روی اتم مرکزی نیتروژن در این لیگاند فاکتور بسیار مهمی در عملکرد کمک کاتالیزور و افزایش فعالیت کاتالیزور است. در صورتی که حضور گروه‌های متیل یا بنزیل در همین موقعیت موجب کاهش فعالیت کاتالیزور و افزایش تولید پلیمر تا ۳۰/۶٪ و ۶۶/۷٪ گشت [۹ و ۱۰]. همچنین این محققان کاتالیزورهای مشابه بر پایه فلز مولیبدن برای الیگومرشدن اتیلن گزارش کردند [۱۱]. آن‌ها با استفاده از کاتالیزور مولیبدن در حالت اکسایش‌های (I)، (IV)، (III) هیچ‌گونه فعالیت و گزینش پذیری را برای تولید ۱-هگزن مشاهده نکردند. کاتالیزور Cr(III) حاوی لیگاند نامتقارن SNS که توسط مک گینس و همکارانش پیشنهاد شد، در مقایسه با کاتالیزورهای نشان داده شده در شکل ۲ گزینش پذیری (۷۹/۳٪ برای ۱-هگزن) و فعالیت (g/g(Cr).h) ۱۴۷۷۰ (پایین تری نشان داد [۹]. شکل ۳، روش کلی سنتز لیگاند نامتقارن SNS توسط مک گینس را نشان می‌دهد.

عملکرد بی سابقه این کاتالیزورها موجب پژوهش بیشتر روی سایر مشتقات این لیگاندها گشت. در این راستا لیگاندهای سه دندانه‌ی متفاوتی مانند: SPS، PSP، SSS، SOS و MeC((CH₂)₂SR) بررسی شدند. لیگاندهای SPS و PSP فعالیت و گزینش پذیری بالایی برای ۱-هگزن دارند که در مقایسه با لیگاند SNS کمتر است [۹]. کاتالیزور Cr(III) حاوی لیگاند تری تیواتر ((S((CH₂)₂S(CH₂)₂CH₃))، ۷۱/۴٪ گزینش‌پذیری برای ۱-هگزن و ۲۷/۱٪ برای مشتق‌های لیگاند SNS با کاتالیزورهای متالوسن برای فعالیت‌های آبشاری (الیگومرشدن/پلیمرشدن) در ادامه به تفصیل اشاره خواهد شد.

محمّدنیا و همکارانش در سال ۲۰۱۱، کاتالیزورهای جدیدی از خانواده لیگاندهای SNS با گزینش‌پذیری بالاتر از ۹۹٪ برای تولید ۱-هگزن معرفی کردند (شکل ۴) [۱۳ و ۱۴]. بیشترین فعالیت تولید ۱-هگزن برای کاتالیزور ۲ و ۳



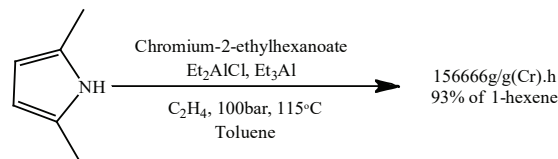
شکل ۳ روش کلی سنتز لیگاند نامتقارن SNS [۹].

ثابت شد. از آن جمله ریگان (Reagan) و همکارانش از سامانه کاتالیزوری فعال {کروم(III) آلکانوات-پیرول-تری-اتیل‌آلومینیوم} برای کاربردهای صنعتی استفاده کردند [۵]. طبق شکل ۱، لیگاند ۲ و ۵ دی‌متیل پیرول و کمک کاتالیزور کلرو دی‌اتیل آلومینیوم برای تولید ۱-هگزن با فعالیت و گزینش‌پذیری بالا استفاده شده است [۶]. در ادامه شرکت میتسوییچی (Mitsubishi Chemical Company) از کمک کاتالیزور تریس (پنتافلوئوروفیل) بوران به همراه مخلوط کاتالیزوری فیلیپس، به عنوان سامانه کاتالیزوری با فعالیت $3/78 \times 10^6$ g/Cr.h استفاده کرد [۷].

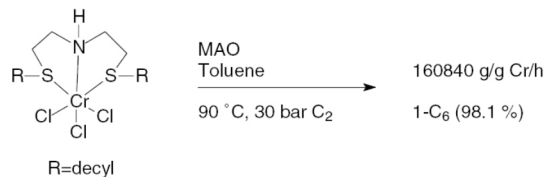
در نهایت فناوری فرآیند تریمرشدن فیلیپس به طور موفقیت آمیز در سال ۲۰۰۳ با تولید سالانه ۴۷۰۰۰ تن ۱-هگزن، برای اولین بار در قطر تجاری شد [۸ و ۹]. بعد از موفقیت استثنائی شرکت فیلیپس، بررسی بر روی لیگاندهای مشابه پیرول از لحاظ الکترونی و فضایی، مانند سیکلوپنتادی‌اتیل، مالئیمید و بنزیل بورات برای واکنش تریمرشدن آغاز شد.

۳ تریمرشدن اتیلن با استفاده از لیگاندهای حاوی دهندهای نیتروژن و سولفور

در سال ۲۰۰۳، محققان ساسول، کاتالیزورهای Cr(III) با لیگاندهای ۳ دندانه‌ی متفاوت (R(RS(CH₂)₂)₂N(H)) = آلکیل/آریل) را گزارش کردند [۸ و ۷]. تجزیه و تحلیل ساختار بلوری این کاتالیزور با اشعه X، آرایش هشت وجهی را تأیید کرد. شکل ۲، تریمرشدن اتیلن این سامانه با فعالیت و گزینش‌پذیری فوق‌العاده در حضور کمک کاتالیزور MAO را نشان می‌دهد. طول زنجیر کربن، ممانعت فضایی در اطراف فلز مرکزی و حلالیت در حلال تولوئن از جمله عوامل مهم



شکل ۱ بازده تریمرشدن اتیلن توسط کمپلکس کروم-لیگاند ۲ و ۵ دی‌متیل پیرول [۶].

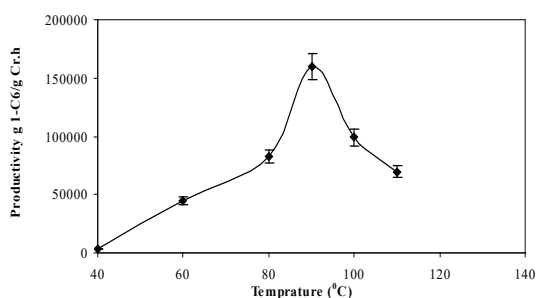


شکل ۲ بازده تریمرشدن اتیلن توسط کمپلکس کروم-لیگاند بیس(آلکیل/آریل سولفانیل اتیل) آمین [۸ و ۷].

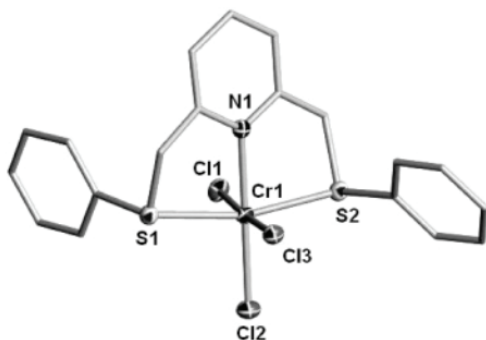
بالا بردن بیشتر فشار از نظر شرایط عملی و ایمنی امکان نداشت. به همین دلیل مطالعات بیشتر تحت فشار ۲۳ بار اتیلن انجام شدند. دمای ۹۰°C به عنوان بهترین دما برای انجام واکنش تریمرشدن اتیلن انتخاب شد. چون در این دما مکان‌های فعال مناسب به وجود می‌آیند (شکل ۵).

با افزایش بیشتر دما به دلیل تخریب ساختار کاتالیزور، فعالیت کاهش پیدا می‌کند. به دلیل فعالیت کاتالیزوری بالا و گزینش پذیری قابل قبول ۱-هگزن، تحقیقات بیشتر در ۹۰°C انجام شدند.

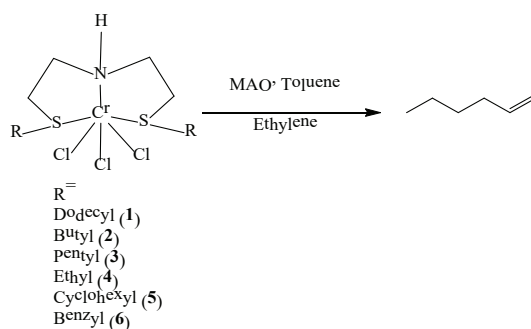
تمپل (Temple) و همکارانش لیگاندهایی مشابه SNS، حاوی ۶و۲ بیس (CH_2SR) -پیریدین (شکل ۶) معرفی کردند [۱۵]. برخلاف لیگاند SNS معمولی، در گیرشدن نیتروژن در حلقه آروماتیک موجب کاهش قابل توجه فعالیت شد. البته گزینش پذیری همچنان بالا است. در واکنش تریمرشدن کاتالیزورهای دارای استخلاف‌های فینیل و سیکلو هگزیل با اتیلن در دمای ۵۰°C و فشار ۳۵ بار، گزینش پذیری بالای ۹۹ درصد نسبت به ۱-هگزن مشاهده شد. در مورد استخلاف سیکلو هگزیل نیز افزایش نسبت Al/Cr تا ۵۰۰ موجب



شکل ۵ تأثیر دمای تریمرشدن اتیلن روی قابلیت تولید ۱-هگزن (g $1-C_6/g Cr.h$) توسط کاتالیزور بیس-(۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین / $(1) CrCl_3$



شکل ۶ ساختار کمپلکس هشت وجهی کروم-۶و۲ بیس (CH_2SR) -پیریدین [۱۵].



شکل ۴ طرح‌واره تولید ۱-هگزن با استفاده از کاتالیزورهای $CrCl_3/SNS$

جدول ۲ نتایج تریمرشدن اتیلن با استفاده از کاتالیزورهای ۱-۶

فعالیت g $1-C_6/g$ Cr.h	$1-C_6$ in % C_6 wt	۱-هگزن (ml)	نام کاتالیزور
۱۵۹۰۰۰	۹۹/۹	۵۶	۱
۱۷۴۸۹۵	۹۹/۶	۶۱/۰۷	۲
۱۷۷۳۸۰	۹۹/۸	۶۲	۳
۱۰۴۱۰۰	۹۹/۷	۳۷	۴
۶۹۷۴۰	۹۹/۷	۲۵	۵
۹۰۵	۹۲/۶	۰/۳	۶

غلظت کاتالیزور = $9/2 \times 10^{-3}$ میلی‌مول، زمان = ۳۰ دقیقه، دور همزن = ۱۱۰۰ دور بر دقیقه، فشار اتیلن = ۲۳ بار، دمای واکنش = ۹۰°C، کمک کاتالیزور = ۷۰۰ اکی‌والان

(g $1-C_6/g Cr.h$) ۱۷۷۳۸۰ و ۱۷۴۸۹۵ با طول زنجیر کربنی متوسط مشاهده شد که به دلیل ممانعت فضایی و حلالیت متوسط این کاتالیزورها بود. جدول ۲، اثر استخلاف روی اتم سولفور بر فعالیت این کاتالیزورها را نشان می‌دهد.

تأثیر عواملی مانند فشار اتیلن، دمای تریمرشدن، نوع حلال و مقدار کمک کاتالیزور بر فعالیت کاتالیزور و گزینش پذیری تولید ۱-هگزن بررسی شد. در پایان، فشار ۲۳ بار اتیلن، دمای ۹۰°C و مقدار ۷۰۰ اکی‌والان کمک کاتالیزور متیل آلومینوکسان در حلال تولوئن به عنوان شرایط بهینه برای این سامانه کاتالیزوری پیشنهاد داده شد. فعالیت با فشار اتیلن ارتباط مستقیم دارد که احتمالاً مربوط به پایداری بیشتر کاتالیزور و حلالیت بالاتر اتیلن در فشارهای بالاتر اتیلن است. گزینش پذیری (% ۹۹/۰۸) و فعالیت g $1-C_6/g Cr.h$ ۱۴۹۸۹۱ برای کاتالیزور بیس-(۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین / $(1) CrCl_3$ در فشار ۲۳ بار به دست آمد. از طرفی

شد. آن‌ها علاوه بر حذف آلودگی‌های محیطی، سه نقش کلیدی را برای MAO در این واکنش‌ها در نظر گرفتند که عبارتند از (۱) پروتون‌زدایی از لیگاند، (۲) کاهش حالت اکسایشی فلز کروم و (۳) تولید آسان‌گونه کاتیونی. در این میان تمپل و همکارانش معتقدند عامل N-H در حضور کمک کاتالیزور، بدون تغییر می‌ماند و سازوکار خنثی را برای تریمرشدن در نظر گرفتند [۱۸ و ۱۹]. همچنین اکسایش N-H و تبدیل آن به N-OH موجب ایجاد ترکیبی با پایداری بالا می‌شود که در شرایط یکسان با $CrCl_3(THF)_3$ واکنش نمی‌دهد. استخلاف‌های روی اتم سولفور اثر دوگانه روی فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزور دارند. هر چه استخلاف‌های روی سولفور کوچکتر باشند حلالیت کاتالیزور در تولوئن بیشتر شده و فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزور افزایش می‌یابد. از طرفی هر چه ممانعت فضایی کمتری داشته باشد احتمال نزدیک شدن اتیلن به محل فعال و کنوردینه‌شدن با آن بیشتر شده و فعالیت و گزینش پذیری افزایش خواهد یافت.

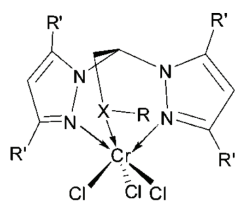
ژانگ (Zhang) و همکارانش کاتالیزورهای حاوی لیگاندهای سه دندانه بیس (پیرازولیل) متان با گروه‌های دهنده اتر و تیواتر کنوردینه شده به $CrCl_3(THF)_3$ در حلال را گزارش کردند (شکل ۸) [۲۰]. طبق جدول گروه اتر چون حاوی اکسیژن با دهندگی سخت نسبت به گوگرد است، فعالیت (۲۱۰۰۰ g/g Cr.h) و گزینش‌پذیری بالاتری (٪ ۹۹) نشان می‌دهد. همچنین وجود گروه‌های آلکیلی با زنجیره بلندتر در موقعیت R مانند هگزیل، موجب بهبود حلالیت کاتالیزور و در نتیجه افزایش فعالیت آن می‌شود. کاهش ممانعت فضایی در این گروه از لیگاندها ($R'=H$)، مانند کاتالیزور

افزایش فعالیت تولید ۱-هگزن تا مقدار ۵۱۷۷ g/g Cr.h شد. اما افزایش بیشتر این نسبت تا ۱۰۰۰ موجب کاهش فعالیت بدون تغییر در گزینش‌پذیری شد.

بررسی سازوکار تریمرشدن اتیلن با استفاده از کاتالیزورهای $CrCl_3/SNS$ نشان می‌دهد که سه ویژگی اصلی شامل: (۱) حالت اکسیداسیون فلز مرکزی، (۲) عاملیت N-H، (۳) طبیعت اتم‌های دهنده سولفور در این سامانه‌ها مسئول گزینش پذیری بسیار بالا هستند.

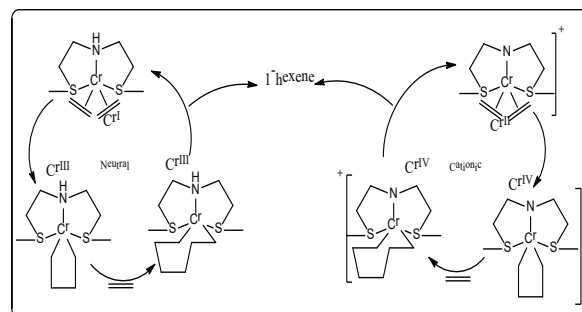
در این دسته از ترکیبات حالت اکسایش فلز مرکزی، (III) است که نسبت به حالت‌های دیگر فعالیت و گزینش‌پذیری بیشتری دارد و از آنجایی که پیش‌ماده $CrCl_3(THF)_3$ در دسترس است بیشتر کارها روی آن انجام شده است. شکل ۷، سازوکارهای تریمرشدن پیشنهادی توسط مک‌گینس را برای سامانه‌های کاتالیزوری کروم با استفاده از لیگاند SNS بعد از فعال‌سازی توسط کمک کاتالیزور را نشان می‌دهد [۱۶].

در واقع او چرخه‌های حاوی حالت‌های اکسایش $Cr(I)$ و $Cr(III)$ را برای گونه کاتالیزوری خنثی و $Cr(II)$ - $Cr(IV)$ را برای گونه کاتالیزوری کاتیونی در نظر گرفت. دومین عامل موثر بر فعالیت و گزینش‌پذیری بالا وجود عاملیت N-H است که وجود آن برای تشکیل سه پیوند با مرکز کرومیومی ضروری است. تعدادی از محققان معتقدند، عامل N-H در این گروه از کاتالیزورها بعد از فعال‌سازی توسط MAO پروتون‌زدایی می‌شود که سازوکار کاتیونی آن را تأیید می‌کند [۱۷]. آن‌ها برای اثبات نظریه خود لیگاند SNS را توسط باز DABCO پروتون‌زدایی کردند یا از لیگاند $LiN(C_2H_4StBu)_2$ استفاده نمودند. بعد از سنتز کاتالیزور مورد نظر، در مرحله تریمرشدن فعال بودن این کاتالیزورها تأیید



- | | |
|---|--|
| 1: X = S; R' = Me; R = Me | 5: X = O; R' = Me; R = ⁱ Pr |
| 2: X = S; R' = Me; R = CH ₂ Ph | 6: X = O; R' = Me; R = Hexyl |
| 3: X = S; R' = Me; R = Decyl | 7: X = O; R' = Me; R = Ph |
| 4: X = O; R' = Me; R = Et | 8: X = O; R' = H; R = Hexyl |

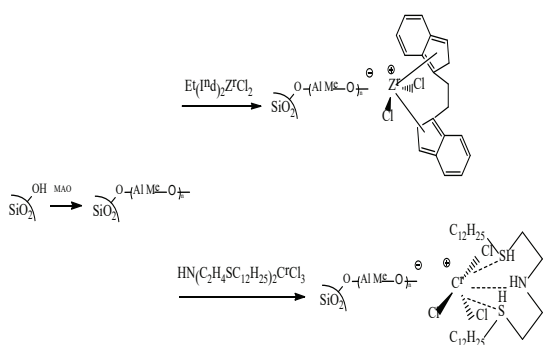
شکل ۸ کمپلکس کروم- لیگاند سه‌دندانه بیس پیرازولیل متان [۲۰].



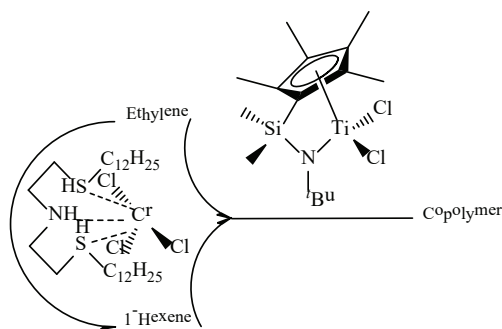
شکل ۷ سازوکارهای تریمرشدن پیشنهادی برای سامانه‌های کاتالیزوری کروم با استفاده از لیگاند SNS [۱۶].

۴ تولید LLDPE با استفاده از پلیمر شدن آبشاری اتیلن

یکی از موارد استفاده از آلفالین‌ها به‌ویژه ۱-هگزن در تولید LLDPE است. روش‌های مختلفی برای تولید LLDPE وجود دارد. در روش‌های متداول آلفالین در حضور کاتالیزور مناسب با اتیلن کوپلیمر شدن شده و LLDPE حاصل می‌شود. اما در روش‌های آبشاری جدید در چرخه اول، آلفالین توسط کاتالیزور الیگومر شدن با گزینش‌پذیری بالا در حضور اتیلن تولید می‌شود و در چرخه بعدی در حضور کاتالیزور دوم با اتیلن کوپلیمر شدن شده و LLDPE حاصل می‌شود. بعد از انجام موفقیت‌آمیز تریمر شدن اتیلن با استفاده از انواع کاتالیزورهای CrCl₃/SNS، CrCl₃/Li و همکارانش روی واکنش‌های آبشاری تریمر شدن-کوپلیمر شدن اتیلن به همراه کاتالیزورهای زیرکونیوم به صورت همگن و ناهمگن برای تولید LLDPE فعالیت کردند [۲۲]. شکل ۹، ساختار کاتالیزورهای بیس (۲-دودسیل سولفانیل اتیل)آمین/CrCl₃ و Et(Ind)₂ZrCl₂ نگه‌داری شده (Supported) را نشان می‌دهد. عملکرد همزمان دو کاتالیزور در حالت نگه‌داشته شده فعالیت بالایی در حدود ۱۰^۷ g/(mol Zr h) نشان داد.



شکل ۹ نحوه نگه‌داشتن کاتالیزورهای بیس (۲-دودسیل سولفانیل اتیل) آمین/CrCl₃ و Et(Ind)₂ZrCl₂ به منظور تولید LLDPE [۲۲].



شکل ۱۰ تهیه کوپلیمر شاخه‌دار با استفاده از کاتالیزورهای بیس (۲-دودسیل سولفانیل اتیل) آمین/CrCl₃ و Et(Ind)₂ZrCl₂ [۲۳].

شماره ۸ تولید پلیمر بیشتر را موجب شد (افزایش از ۰/۱٪ به ۵۱/۷٪).

این در حالی است که در سال ۲۰۰۷، لیگاندهای پیرازولی دیگری حاوی پل‌های اکسیژن، نیتروژن یا گوگرد را بر پایه Cr(III) معرفی شد که فعالیت تریمر شدن در آن‌ها کم‌تر از سامانه ذکر شده بود [۲۱]. نتایج الیگومر شدن اتیلن به همراه ساختار کاتالیزورها در جدول ۴، به اختصار بیان شده است. مشاهده می‌شود در کاتالیزور حاوی پل نیتروژن، هیچ الیگومری حاصل نشد.

جدول ۳ نتایج تریمر شدن اتیلن با استفاده از کاتالیزورهای ۱-۸ حاوی لیگاندهای سه دندانه بیس پیرازولیل [۲۰].

کاتالیزور	فعالیت	C ₁ -۱٪	پلی اتیلن٪
۱	۲۸۰۰	۹۹/۲	<۰/۱
۲	۱۰۵۰	۹۶/۱	<۰/۱
۳	۳۹۰۰	۹۷/۲	<۰/۱
۴	۵۴۰۰	۹۹/۳	<۰/۱
۵	۲۷۰۰	۹۷/۹	<۰/۱
۶	۲۱۰۰۰	۹۹/۵	<۰/۱
۷	۱۱۳۰۰	۹۹/۰	<۰/۱
۸	۱۰۲۰۰	۹۹/۵	۵۱/۷

شرایط واکنش: ۲۰۰ اکی والان MAO، ۶ میلی لیتر تولوئن، ۲۰ دقیقه، ۲۵ بار فشار اتیلن، ۸۰ °C

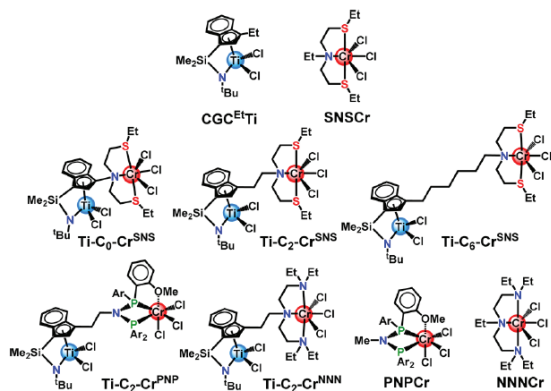
جدول ۴ نتایج الیگومر شدن با کمپلکس کروم-لیگاند بیس پیرازول [۲۱].

کاتالیزور	C ₁ (Wt/%)	C ₁ -۱٪	پلی اتیلن٪
	۲۰/۱	۹۵/۴	۱۸/۷
	۱۶/۲	۱۰۰	۶
	۰	۰	۱۰۰

شرایط واکنش: ۳۰۰ اکی والان MAO، ۵۰ میلی لیتر تولوئن، ۱۵ دقیقه، ۲۰ بار فشار اتیلن، ۸۰ °C

دمای ذوب و درصد بلوری شدن کاهش می‌یابد و سطح زیر انتقال β که مربوط به چرخش واحدهای کومونومری است در آنالیز DMTA افزایش می‌یابد.

لی‌یو (Liu) و همکارانش دسته جدیدی از کاتالیزورهای دو فلزی کروم و تیتانیوم با پل‌های $-C_nH_{2n}-$ را معرفی کردند (شکل ۱۲) [۲۶ و ۲۷]. کاتالیزور $Ti-Cr^{SNS}-C_0$ بالاترین جرم مولکولی و چگالی شاخه‌های n -بوتیل را نشان داد، این در حالی است که کاتالیزور $CGC^{Et}Cr^{+}SNS$ بالاترین فعالیت را دارا بود. به طور کلی، مجاورت دو مرکز کاتالیزوری موجب افزایش انتقال کومونومر ۱-هگزن به مرکز کاتالیزورکوپلیمرشدن می‌شود که این، افزایش نسبت سرعت انتشار به اختتام را در پی دارد، در نتیجه جرم مولکولی در این سامانه کاتالیزوری جدید افزایش می‌یابد. یکی از فعالیت‌های جالب در این پژوهش افزودن ۱-پنتن به محیط واکنش بود که در کنار مطالعات DFT به حدس سازوکار احتمالی واکنش کمک کرد. آن‌ها متوجه شدند با افزودن ۱-پنتن به محیط واکنش حاوی کاتالیزور $Ti-C_0-Cr^{SNS}$ ، ۵/۵٪ شاخه‌ها n -پروپیل بود، این در حالی است که نتیجه حاصل از کاتالیزور $CGC^{Et}Cr^{+}SNS$ ۹۱٪ محاسبه شد. در واقع مجاورت فضایی دو مرکز کاتالیزور و ضعیف بودن برهم‌کنش‌های $H-C \cdots Ti$ و $S \cdots H-C$ ، عوامل مهمی برای گزینش پذیری بالای این سامانه‌ها در جایگیری ۱-هگزن میان زنجیرهای پلیمری محسوب می‌شود.



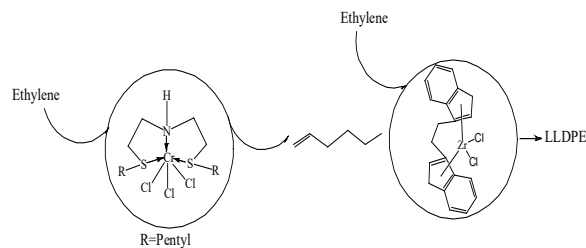
شکل ۱۲ ساختار انواع کاتالیزورها با پل‌های $-C_nH_{2n}-$ بین دو مرکز کاتالیزوری کروم و تیتانیوم [۲۶].

کوپلیمرهای حاصل نیز تنها دارای زنجیرهای جانبی بوتیل و محدوده ذوب $95-120^{\circ}C$ و مشابه LLDPE تجاری بودند. در این شرایط نمونه‌ها دارای جرم مولکولی بالاتری در میان سایر سامانه‌های مورد مطالعه بودند. آن‌ها در سال ۲۰۱۴، سامانه آبشاری دیگری را برای اتیلن با استفاده از کاتالیزورهای کروم و تیتانیوم در دو شرایط متفاوت مورد مطالعه قرار دادند [۲۴ و ۲۳]. شکل ۱۰، کاتالیزورهای $[TiCl_2(\eta^5-C_3Me_5)SiMe_2(BuN)]$ و بیس (۲-دودسیل سولفانیل اتیل) آمین/ $CrCl_3$ را نشان می‌دهد.

آن‌ها دریافتند این سامانه آبشاری در دمای $75^{\circ}C$ و فشار ۱ اتمسفر، کوپلیمرهایی نیمه‌بلورین تا آمورف یکنواخت‌تری نسبت به سامانه‌های حاوی کاتالیزورهای زیرکونیوم حاصل می‌کند. به طور کلی، زمان پیش‌تریمرشدن و نسبت مولی Cr/Ti ، دو عامل مهم برای میزان جایگیری ۱-هگزن میان زنجیرهای پلیمری در این پژوهش ذکر شد. به طوری که در دمای $110^{\circ}C$ و فشار ۳۱ بار، کوپلیمرهایی با توزیع جرم مولکولی باریک ($PDI=2$) و خواص تجاری مناسب برای نسبت‌های مولی ۵ و $Cr/Ti=2$ و زمان پیش‌تریمرشدن ۵ دقیقه به دست آمد.

در ادامه محمدمدیا و همکارانش سامانه آبشاری دیگری با استفاده از کاتالیزورهای کروم و زیرکونیوم همگن به همراه لیگاند SNS با طول زنجیر کمتر را معرفی کردند (شکل ۱۱) [۲۵].

تأثیر نسبت دو کاتالیزور، کارایی ورود ۱-هگزن میان زنجیرهای پلیمری، فعالیت کوپلیمرشدن و خصوصیات کوپلیمر حاصل شده مانند نقطه ذوب، خواص دینامیک مکانیک به طور کامل در این پژوهش بررسی شدند. آن‌ها دریافتند با افزایش درصد شاخه‌ای شدن پلی اتیلن،



شکل ۱۱ تولید LLDPE به روش آبشاری با استفاده از کاتالیزورهای بیس (۲-پنتیل سولفانیل اتیل) آمین / $CrCl_3$ و اتیلن بیس (ایندنیل) زیرکونیوم دی کلراید [۲۵].

نتیجه گیری

۱-هگزن هستند. در این مقاله به مرور مختصری بر انواع کاتالیزورهای کرومیوم حاوی لیگاندها با اتم‌های دهنده‌ی سولفور و نیتروژن و کاربرد آن‌ها در تریمرشدن و پلیمرشدن اتیلن پرداخته شد. انجام واکنش‌های آبشاری کوپلیمرشدن اتیلن برای تولید LLDPE توسط کاتالیزورهای ذکر شده، موجب صرفه‌جویی بالا در هزینه‌های تولید خواهد شد.

کاتالیزورهای کرومیوم در بین سایر کاتالیزورهای تریمرشدن اتیلن، دارای فعالیت و گزینش‌پذیری بالاتری هستند. در این میان، کاتالیزورهای بیس (۲-آلکیل سولفانیل اتیل) آمین- CrCl_3 با توجه به ارزان بودن لیگاند مورد استفاده و مصرف کم متیل آلومینوکسان به همراه گزینش‌پذیری بسیار بالا (بالاتر از ۹۷٪) گزینه مناسبی برای تجاری سازی تولید

مراجع

- Dixon J.T., Green M.J., Hess F.M., Morgan D.H., "Advances in Selective Ethylene Trimerisation", *Journal of Organometallic Chemistry*, 689, 3641-3668, **2004**.
- "Linear Alpha Olefins", *CEH Marketing Research Report*, September **2000**.
- Reagan W. K., "Process for Olefin Polymerization", EP Pat. 0,417,477, **1991**.
- Manyik R.M., Walker W.E., Wilson T.P., "Continuous Processes for the Production of Ethylene Polymers and Catalysts Suitable Therefor", *US Pat.* 3,300,458, **1967**.
- Reagan W.K, Freeman J.W., Conroy B.K., Pettijohn T.M., Benham E.A., "Process for the Preparation of a Catalyst for Olefin Polymerization", EP Pat. 0,608,447, **1994**.
- Freeman J.W., Buster J.L., Knudsen R.D., "Olefin Production, US Pat. 5,856,257, **1999**.
- McGuinness D.S., Wasserscheid P., Keim W., Morgan D., Dixon J.T., Bollmann A., Maumela H., Hess F., Englert U., "First Cr(III)-SNS Complexes and Their Use as Highly Efficient Catalysts for the Trimerization of Ethylene to 1-hexene", *Journal of the American Chemical Society*, 125, 5272, **2003**.
- Dixon J.T., Wasserscheid P., McGuinness D.S., Hess F.M., Maumela H., Morgan D., Bollmann A., "Trimerisation and Oligomerisation of Olefins Using Chromium Based Catalyst", EP pat. 1,456,152, **2002**.
- McGuinness D.S., Wasserscheid P., Morgan D.H., Dixon J.T., "Ethylene Trimerization with Mixed-donor Ligand (N,P,S) Chromium Complexes: Effect of Ligand Structure on Activity and Selectivity", *Organometallics*, 24, 552, **2005**.
- McGuinness D.S., Brown D.B., Tooze R.P., Hess F.M., Dixon J.T., Slawin A.M.Z., "Ethylene Trimerization with Cr-PNP and Cr-SNS Complexes: Effect of Ligand Structure, Metal Oxidation State, and Role of Activator on Catalysis", *Organometallics*, 25, 3605, **2006**.
- Downing S.P., Hanton M.J., Slawin A.M.Z., Tooze R.P., "Bis(alkylthioethyl)amine Complexes of Molybdenum", *Organometallics*, 28, 2417-2422, **2009**.
- Moulin J.O., Evans J., McGuinness D.S., Reid G., Rucklidge A.J., Tooze R.P., Tromp M., "Probing the Effects of Ligand Structure on Activity and Selectivity of Cr(III) Complexes for Ethylene Oligomerisation and Polymerization", *Dalton Trans*, 1177, **2008**.
- Mohamadnia Z., Ahmadi E., Nekoomanesh Haghghi m., Salehi-Mobarake H., "Synthesis and Optimization of Ethylene Trimerization Using [bis-(2-dodecylsulfanyl-ethyl)-amin]CrCl₃ Catalyst", *Catalysis Letters*, 141, 474-480, **2011**.
- Mohamadnia Z., Ahmadi E., Nekoomanesh Haghghi M., "High Productive Ethylene Tri-

- merizatin Catalyst Based on CrCl₃/SNS Ligands”, *Catalysis Letters*, 141, 1191-1198, **2011**.
15. Temple C.N., Gambarotta S., Korobkov I., Duchateau R., “New Insight into the Role of the Metal Oxidation State in Controlling the Selectivity of the Cr-(SNS) Ethylene Trimerization Catalyst”, *Organometallics*, 26, 4598, **2007**.
16. McGuinness D.S., Brown D.B., Tooze R.P., Hess F.M., Dixon J.T., Slawin A.M.Z., “Ethylene Trimerization with Cr-PNP and Cr-SNS Complexes: Effect of Ligand Structure, Metal Oxidation State, and Role of Activator on Catalysis”, *Organometallics*, 25, 3605-3610, **2006**.
17. Dixon J.T., Wasserscheid P., McGuinness D.S., Hess F.M., Maumela H., Morgan D.H., Bollmann A., “Trimerisation and Oligomerisation of Olefins Using a Chromium Based Catalyst”, WO Pat. 0,305,3890, **2001**.
18. Jabri A., Temple C., Crewdson P., Gambarotta S., Korobkov I., Duchateau R., “Role of the Metal Oxidation State in the SNS-Cr catalyst for Ethylene Trimerization: Isolation of Di- and Trivalent Cationic Intermediates”, *Journal of the American Chemical Society*, 128, 9238-9247, **2006**.
19. Temple C., Jabri A., Crewdson P., Gambarotta S., Korobkov I., Duchateau R., “The Question of the Cr Oxidation State in the {Cr(SNS)} Catalyst for Selective Ethylene Trimerization: an Unanticipated Re-oxidation Pathway”, *Angewandte Chemie*, 118, 7208-7211, **2006**.
20. Zhang J., Braunstein P, Hor T.S.A., “Highly Selective Chromium(III) Ethylene Trimerization Catalysts with [NON] and [NSN] Heteroscorpionate Ligands”, *Organometallics*, 27, 4277, **2008**.
21. Junges F., Kuhn M.C.A., Dos Santos A.H.D.P., Rabello C.R.K., Thomas C.M., Carpentierand J.F., Casagrande O.L., “Chromium Catalysts Based on Tridentate Pyrazolyl ligands for Ethylene Oligomerization”, *Organometallics*, 26, 4010, **2007**.
22. Zhang J., Fan H., Li B.G., Zhu S., “Effect of Catalysts Supporting on Tandem Polymerization of Ethylene Stock in Synthesis of Ethylene-1-Hexene Copolymer”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, **2008**.
23. Guo S., Fan H., Bu Z., Li B.G., Zhu S., “High Temperature High Pressure Tandem Polymerization of Ethylene for Synthesis of Ethylene-1-hexene Copolymers from Single Reactor with SNS-Cr and CGC-Ti Catalysts”, *Macromolecular Reaction Engineering*, 9, 32-39, **2015**.
24. Guo S., Fan H., Bu Z., Li B.G., Zhu S., “Tandem Action of SNS-Cr and CGC-Ti in Preparation of Ethylene-1-hexene Copolymers from Ethylene Feedstock”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 215, 1661-1667, **2014**.
25. Mohamadnia Z., Ahmadi E., Nekoomanesh Haghghi M., Farandpour A., Rezazadeh Z., Fallahi M., “Preparation of LLDPE Through Tandem Ethylene Polymerization Using Chromium and Zirconium Catalysts”, *Iranian Polymer Journal*, 24, 621-628, **2015**.
26. Liu S., Motta A., Delferro M., Marks T.J., Synthesis, “Characterization, and Heterobimetallic Cooperation in a Titanium-chromium Catalyst for Highly Branched Polyethylenes”, *Journal of the American Chemical Society*, 135, 8830-8833, **2013**.
27. Liu S, Motta A., Mouat A.R., Delferro M., Marks T.J., “Very Large Cooperative Effects in Heterobimetallic Titanium-chromium Catalysts for Ethylene Polymerization/ Copolymerization”, *Journal of the American Chemical Society*, 136, 10460-10469, **2014**.

انجمن پلیمر بریتانیا

هوری میوه‌چی

عضو هیئت مدیره انجمن پلیمر ایران

انجمن پلیمر بریتانیا از بخش‌های زیرمجموعه " پژوهشگاه مواد، کانی‌ها و معدن‌کاری" این کشور است. این پژوهشگاه از مهم‌ترین مراکز آموزشی، پژوهشی و صنعتی در انگلستان است که فعالیت آن تمام مراحل مرتبط با اکتشاف، استخراج تا شناسایی، فراوری، شکل‌دهی، عملیات تکمیلی و کاربرد را در برمی‌گیرد.

ادغام دو پژوهشگاه مواد معدنی و فلزشناسی در سال ۲۰۰۲ به تشکیل پژوهشگاه مواد منجر شد. در سال ۲۰۰۶ این مرکز به پژوهشگاه بسته‌بندی و در سال ۲۰۰۹ به مرکز پژوهشی خاک رس ملحق شد. پژوهشگاه مواد متشکل از ۲۲ بخش فنی، انجمن و اتحادیه است و هر یک از مزایای منحصر به فرد و مستقل برای تمرکز بر فعالیت‌های خود برخوردارند. این پژوهشگاه ۵۰ انجمن محلی مناطق مختلف بریتانیا را نیز پوشش می‌دهد.

انجمن پلیمر فعالیت‌های خود را بر حمایت از کسب دانش، کلیه جنبه‌های تولید، کاربردها، فراوری و عمر مصرف پلیمرها و الاستومرها متمرکز کرده است.

هدف این انجمن پاسخ‌گویی به همه نیازهای فنی، آموزشی و حرفه‌ای مرتبط با پلیمرها و موادی با محتوای پلیمری زیاد است. انجمن، موظف به ارائه گزارش به مجمع سیاست‌گذاری در صنعت و فناوری است. انجمن پلیمر توجه کامل به دو نقش بیرونی (خارج از ساختار انجمن) و درونی خود دارد.

نقش بیرونی

انجمن خود را سیمای تمام‌نمای پلیمر در پژوهشگاه می‌پندارد که پیونددهنده با صنعت، جوامع تجاری و بازرگانی، دولت، ابتکار و فراگیری زیرساخت‌ها، رسانه‌ها و تشکیلات کنفرانس‌ها و سایر سازمان‌های ملی و بین‌المللی است. این انجمن فعالیت‌های حرفه‌ای را به توسعه مشاغل و نیازهای شغلی برای همه اعضا و تشویق بخش جوانان برای ایجاد برخورد فعال گسترش می‌دهد.

نقش داخلی

انجمن، بحث درباره پلیمرها را با ایجاد همگرایی میان اعضای پژوهشگاه و فراهم کردن برنامه‌های مشاوره‌ای در درون انجمن و سیاست‌گذاری در تمام امور مرتبط با پلیمرها را با جدیت دنبال می‌کند. این انجمن نقش مهمی در اثرگذاری و فرمول‌بندی و پیاده‌سازی همه سیاست‌های پژوهشگاه برای رفع نیازهای اعضا ایفا می‌کند.

کمیته‌های انجمن پلیمر

انجمن دارای سه کمیته یا گروه است که هر یک دارای هویت شاخص و منحصر به فرد است.

۱- کمیته فراورش پلیمر و مهندسی

این کمیته دارای اهداف زیر است:

- تشکیل نشست‌های به‌موقع و به‌هنگام برای ارائه نظرات مختلف، بحث و تبادل نظر روی پیشرفت‌های کلیدی در

که در سایت‌های اینترنتی آن‌ها منعکس می‌شود، از جمله جامعه پلیمر شمال شرقی کشور، شمال غربی (منچستر)، اسکاتلند، ایرلند و خارج مرزهای آبی.

فعالیت‌های انتشاراتی

از مجلات تخصصی بین‌المللی انجمن می‌توان به تعدادی از آن‌ها اشاره کرد:

- Energy Materials: Materials Science & Engineering for Energy Systems
- Interdisciplinary Science Reviews
- International Heat Treatment & Surface Engineering
- International Materials Reviews
- International Wood Products Journal
- Materials Science and Technology
- Plastics, Rubber & Composites: Macromolecular Engineering
- Powder Metallurgy
- Science & Technology of Welding & Joining
- Surface Engineering
- Tribology – Materials, Surfaces & Interfaces

نظر خوانندگان محترم را به تارنمای پژوهشگاه و انجمن پلیمر بریتانیا جلب می‌کنم. در سایت این انجمن اخبار، تاریخ سمینارها و فهرست همه مجلات و کتاب‌های منتشر شده درج می‌شود.

The Institute of Materials, Minerals and Mining (IOM³)
www.iom³.org/polymer-society

"لازم میدانم یاد پروفیسور کلود هپورن را که در ISPST2003 در پژوهشگاه شرکت فعال داشتند، گرامی بدارم. طبق گزارش انجمن پلیمر بریتانیا این عالم بزرگ پلیمری در رشته الاستومرها در ژانویه ۲۰۱۷ در سن ۸۱ سالگی درگذشت.

قطب‌های مهندسی و فراوری
• ارائه آخرین پیشرفت‌های انجام شده در فناوری فراوری پلیمر، اندازه‌گیری‌ها و مدل‌سازی جریان فرایند و کنترل
• ارائه تازه‌ترین رویکرد فنی به فراوری و فناوری صنایع

۲- کمیته (گروه) لاستیک در مهندسی

ملاحظات اصلی این گروه متوجه نیروهایی است که درگیر فعالیت‌هایی به شرح زیراند:
• کسانی که علاقه‌مند به کاربرد و گسترش لاستیک‌ها در محیط مهندسی و ناظر بر خواص مشخص با اصلاح هرچه بیشتر آن هستند.
• کسانی که علاقه‌مندند، هرچه بیشتر راجع به الاستومرها و کامپوزیت‌های الاستومری اطلاعاتی را کسب کنند که مرتبط با طراحی مهندسی و تاثیر کاربردها در عملکرد دستگاه‌هاست.

۳- کمیته (گروه) پی وی سی

این کمیته برای کسانی است که درگیر کاربردهای درازمدت پی وی سی در همه زمینه‌ها بوده و به توسعه شناسایی بیشتر و تا حد امکان کامل‌تر خواص ویژه آن علاقه دارند. همچنین افرادی که مایل‌اند، دانش بیشتری درباره این ماده بسیار مقرون به صرفه در زمینه فرمول‌بندی، فراوری، کاربردهای نهایی و دوام آن کسب کنند، می‌توانند در این کمیته به عضویت درآیند.

انجمن پلیمر بریتانیا اشتیاق زیادی به جلب جوانان به فعالیت‌های گسترده و مدیریت زنان در همه سازمان‌ها و کسب رضایت آنان دارد. از این نظر، کمیته‌های تخصصی به علاقه جوانان و محافظت، حمایت فعالیت‌ها و تشویق آنان می‌پردازد. این انجمن افتخار احراز سمت‌های مدیریتی متعدد برای زنان در شاخه‌های مختلف آموزشی و صنعتی دارد.
انجمن پلیمر با شاخه‌های مختلف گروه‌های پلیمر در سراسر بریتانیا در تماس دائم است. نشست‌ها، سمینارها و کنفرانس‌ها با همکاری شاخه‌های مختلف انجام می‌پذیرد

نیرومند پلیمر پارس

ما پلاستیک ها

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@polymer.com



شرکت مشاور فنی و مهندسی رویان پلیمر آریا

عضو کانون مشاوران اعتباری و سرمایه گذاری بانکی
در حوزه نفت، گاز و پتروشیمی شماره عضویت: ۹۱۷

تهیه گزارش امکانسنجی
تهیه پلان اجرایی برای پروژه ها
مشاوره مدیریت MC



ZR

ROYAN POLYMER ARIA Co

آدرس: تهران، خیابان احمدقصر (بخارست)، کوچه سوم، پلاک یک تلفن: ۸۸۵۵۲۰۹-۸۸۵۵۴۰۵۲



شرکت
گسترش
انرژی
سرمایه گذاری



تخصص ما تأمین به موقع به صرفه و مستمر

منشی ما، صداقت، وقت، سرعت

رسالت ما، توجه به منافع مشتری، تعهد، نوآوری

تلفن: ۰۲۱-۲۶۲۰۵۷۷۲-۴ (۰۲۱) دورنگار: ۰۲۱-۲۲۰۱۰۸۵۳

رایانامه: info@behin.co

نشانی: خیابان ولیعصر، 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:

TPSD, ARFELU, TK CORPORATION, ZAVERRO, KURVERS, Valvosid, Van Leeuwen, RBR, VALVOLE 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 پالایشگاهی

نیروگاهها

شرکت های پالایشگاهی و پتروشیمی

صنایع خودرو سازی

صنایع لاستیک و پلاستیک

تولید کنندگان لوازم خانگی

تولید کنندگان چرم و قوچ

تولید کننده سیستم های تک رنگ رزینی:

رنگ پلاستیک و نیمه پلاستیک
کنتکس پایه آب
رنگ نمای پایه آب ساختمان
عایق سفید با م
پوشش گرانولیتی نما
آهار موکت و فرش
مدرجات نازک و لایه
چسب چوب
چسب کارتن

رزین های استایرن آکریلیک پایه آب
رزین های آکریلیک خاص پایه آب
رزین های کوبلیمر وینیل استات
رزین های هومپلیمر وینیل استات

RS
رزین سازان
تولید کننده هر رنگی که شما بخواهید

دفتر فروش: تهران، پونک، سردار جنگل، بالاتر از چهارراه گسستان، خیابان غروی شرقی، کوچه سننر، پلاک ۳
تلفن: ۴۴۸۹۲۲۲۵ - ۴۵
فکس: ۴۴۴۳۱۱۳۱
www.resinsazan.com sales@resinsazan.com

بساپلیمر
کیفیت یکپارچه

تولید کننده کفپوش های یکپارچه رزینی

مشخصات سیستم های تک رنگ رزینی:

- ✓ یکپارچه و بدون درز
- ✓ عدم وجود زوایای نود درجه در محل اتصال کف به دیوار
- ✓ جذب سطحی ناچیز
- ✓ مقاومت سایشی بالا و عدم چیدایش ذرات از سطح کفپوش
- ✓ آب بند و محافظ سازه
- ✓ چسبندگی عالی به کف و عدم چیدایش در اثر استفاده
- ✓ قابل نصب بر انواع سطوح بتنی، سنگ و موزالیک

واحد ارتباط با مشتریان: ۴۴۷۷۱۲۷۰ ، ۴۴۷۷۱۲۹ ، ۴۴۷۷۱۲۶ (۲۱)
www.Basapolymer.com info@basapolymer.com

ISO 9001 REGISTERED FIRM
european certification group

Chimiaran Co.
شرکت کیمیاوران

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

استایلازهای پایه سرب
استایلازهای پایه بهداشتی کسیم / روی
استارات های فلزی
پلی اتیلن و اکس

اصلاح کننده ضربه (AGR, CPE)
کنک فرایند
رنگدانه آبی
سفید کننده
اسید استاریک

**تجربه دیروز
تکنولوژی امروز
تضمین فردا**

www.chimiaran.com
Sale@chimiaran.com
Tel: +98 26 32 77 70 15&16
Fax: +98 26 32 74 62 56

**مرکز تحقیقات
شرکت پلیمر پیشرفته دانا
(دانش بنیان)**

- معرفی مواد اولیه و محصولات جدید
- معرفی تکنولوژی های نوآورانه
- همکاری با مراکز تحقیقات بین المللی در اجرای پروژه های مشترک
- مشاوره، عیب یابی و ارائه راه حل
- اجرای پروژه ها به صورت Turn Key

یوسف آباد، خیابان فتحی شفقانی، میدان سلما س، ابتدای خیابان شهریار، پلاک ۴، طبقه ۲ واحد ۳
تلفن: ۰۲-۸۸۶۳۰۴۶۰ ، ۰۲-۸۸۵۵۲۰۲۸۸۰
فکس: ۰۲-۳۳۵۹۴۸۸
www.polymer-pishrafteh.com info@polymer-pishrafteh.com