



مجله علمی و فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال هشتم، شماره ۴
شماره پیاپی ۳۳، زمستان ۱۴۰۲، بهاء، ۱۴۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



فهرست مطالب:

شناسنامه:

مقالات علمی

- مروری بر رئولوژی مواد منفجره پلیمری ... ۵
محمود حیدری
- بررسی رهایش نانوحامل‌های دارویی پایه کیتوسان ... ۱۵
محمدحسین کرمی مجید عیدوس، ماندانا کرمی
- مدل‌سازی رفتار لوله‌های کامپوزیتی زمینه پلیمری ... ۳۱
علیرضا رحیمی، احسان سلاخی
- بررسی خواص و کاربرد انواع چسب‌های مورد ... ۴۱
حمیدرضا حیدری، مرضیه حسینی
- اندازه‌گیری بلورینگی پلیمرها توسط گرماسنج ... ۵۳
مینا علیزاده اقدم
- فرایندهای پلیمری در پرتو هوش مصنوعی ... ۶۱
زینب سادات حسینی

تبلیغات

۷۵

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوجبی

سر دبیر:

دکتر محمدرضا مقبلی

دبیر اجرایی:

مهندس سیده‌آرزو 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

دانشیار 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

اعظم رحیمی

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

مهدی رزاقی کاشانی

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

فاطمه رفیع منزلت

دانشیار 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

مهرداد کوکبی

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

استاد دانشگاه علم و صنعت
Mr_moghbali@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 جهان اسلام (ISC) درج می شود.

سخن نخست ...

هوش مصنوعی، یادگیری ماشین، یادگیری عمیق و کلان داده، اصطلاحاتی هستند که امروزه بیش از پیش شنیده می‌شوند. در این خصوص دیدگاه‌های متنوعی وجود دارد اما آنچه به قطعیت می‌توان گفت این است که دانشمندان "هیجان زده" و "نگران" هستند. هیجان زده از دستاوردهای هوش مصنوعی در معرفی محصولات و فناوری‌های جدید، کاهش زمان پژوهش‌ها و افزایش اثر بخشی آنها و از طرف دیگر نگران از پیامدهای اخلاقی، سوگیری الگوریتم‌ها و خطاهای احتمالی.

اما آنچه برای دانشمندان و پژوهشگران حوزه پلیمر دارای اهمیت است چگونگی تاثیرگذاری هوش مصنوعی بر آینده علوم و فناوری پلیمرهاست. بی‌تردید توسعه هوش مصنوعی و روش‌های یادگیری ماشین، دانشمندان علم پلیمر را قادر خواهد ساخت تا با تحلیل مقادیر زیادی از داده‌ها، ضمن بهینه کردن فرآیندها، فرمول بندی‌های جدید را سریعتر و دقیق‌تر معرفی نمایند. با استفاده از یادگیری ماشین می‌توان خواص پلیمرها را بر اساس ساختار شیمیایی آنها پیش‌بینی نمود. به‌عنوان مثال می‌توان از مدل‌های یادگیری ماشین برای پیش‌بینی زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری پلیمرها استفاده کرد. در همین رابطه، توسعه سامانه‌های حمل و رهايش دارو در حال انجام است که انتظار می‌رود موثرتر و دارای عوارض جانبی کمتری باشند.

در حوزه سنتز نیز هوش مصنوعی می‌تواند ضمن بهینه کردن شرایط واکنش‌ها، پلیمرهای جدیدی را معرفی نماید. در این خصوص از روش "یادگیری تقویتی" که نوعی از یادگیری ماشین پیشرفته است، استفاده می‌شود. اما این مسیر که می‌تواند انقلابی در علم پلیمر ایجاد کند، چالش‌هایی را نیز درپیش رو دارد. یکی از این چالش‌ها نیاز به داده‌هایی با صحت و کیفیت بالا است.

چالش دیگر پیامدهای اخلاقی و اجتماعی حاصل از آن است. یکی از نگرانی‌های اصلی هوش مصنوعی، استفاده نامناسب از این دانش است. همانطور که از هوش مصنوعی می‌توان برای تولید محصولات دارویی و سلامت محور استفاده کرد، می‌تواند در حوزه‌هایی نظیر تولید سلاح‌های مخرب و یا مواد مضر به کار رود.

چالش جدی دیگر، موضوع سوگیری در الگوریتم‌هاست. به عبارت دیگر اگر داده‌هایی که با استفاده از آنها الگوریتم‌ها آموزش می‌بینند متنوع، صحیح و قابل اعتماد نباشد، می‌تواند سوگیری خاصی داشته، نتایج آن را تحت تاثیر قرار دهد.

در پایان همانطور که ملاحظه می‌شود اگرچه نگرانی‌هایی در خصوص هوش مصنوعی وجود دارد، اما می‌توان پیش‌بینی کرد که آینده پلیمر با بهره‌گیری از هوش مصنوعی، آینده‌ای بسیار امیدوارکننده خواهد بود و در سال‌های آتی شاهد نوآوری‌ها و پیشرفت‌های بیشتری در علوم و فناوری پلیمر خواهیم بود.

مهدی غفاری

عضو هیئت علمی گروه مهندسی پلیمر دانشگاه گلستان

مروری بر رئولوژی مواد منفجره پیوندی با پلیمر

محمود حیدری*

تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی،
گروه مهندسی شیمی

چکیده ...

امروزه مواد منفجره پیوندی با پلیمر در صنایع دفاعی و تجاری کاربرد گسترده‌ای دارند. در این نوع مواد منفجره، مقادیر بسیار بالای بلورهای انفجاری (حدود ۹۰٪ وزنی) با محمل‌های پلیمری (حدود ۱۰٪) احاطه شده‌اند که منجر به کاهش حساسیت و افزایش ایمنی قابل توجه حین کاربری و انبارداری می‌شود. این آمیزه‌ها به روش‌های متفاوتی همچون فشاری، ریخته‌گری، اکستروژن و تزریق قالبگیری می‌شوند. مطالعه رئولوژی این آمیزه‌های با درصد بالای جامد، منجر به یافتن روش مناسب کنترل کیفیت در مراحل مختلف تولید می‌شود. در ابتدا به مرور مطالعات انجام شده پیرامون جایگزین‌های شبیه‌ساز رفتار رئولوژیکی مواد منفجره همچون دکلران، کربنات کلسیم، شکر و ... پرداخته شد. رفتار عمومی آمیزه‌های شبیه‌ساز همچون تنش تسلیم، وابستگی به نرخ برشی، وابستگی به زمان و ... با آمیزه‌های انفجاری اصلی مقایسه شد. نتایج نشان داد با وجود مشابهت در برخی از رفتارهای رئولوژیکی، امکان پیش‌بینی و مطالعه همه رفتارهای رئولوژیکی آمیزه‌های انفجاری پیوندی با پلیمر با استفاده از مواد شبیه‌ساز وجود ندارد. در ادامه عوامل تأثیرگذار بر رئولوژی آمیزه‌های منفجره پیوندی با پلیمر، همچون توزیع اندازه ذرات بلورهای انفجاری، اصلاح سطح بلورهای انفجاری، حضور نرم‌کننده و ... مرور شد. بررسی منابع علمی نشان داد استفاده از توزیع پهن اندازه ذرات بلورهای انفجاری نسبت به توزیع باریک منجر به کاهش قابل توجه گرانی و وابستگی به نرخ برشی و زمان آمیزه شد. عدم برهم‌کنش‌های نیرومند میان ذرات بلوری و محمل پلیمری منجر به عدم مشاهده رفتار شبه‌جامد حتی در ۸۵٪ وزنی از بلورهای انفجاری همچون اکتوزن در بستر پلی‌بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

مواد منفجره پلیمری،
رئولوژی،
محمل پلیمری،
تنش تسلیم،
توزیع اندازه ذرات

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Mahmoud.heydari@ihu.ac.ir

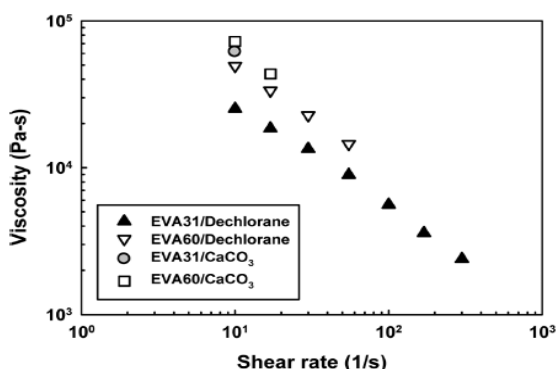
۱ مقدمه

اندازه‌گیری رفتار رئولوژیکی در این نوع آمیزه‌ها از رئومتر در حالت چرخشی (Rotational Mode) استفاده می‌شود. عموماً از رئومترهای با هندسه صفحات موازی (Parallel plates) برای اندازه‌گیری رفتار رئولوژیکی آمیزه‌های با درصد بالای جامد استفاده می‌شود. مقادیر بالای ذرات جامد در این نوع آمیزه‌ها، امکان دستیابی به فاصله شکاف (Gap) کمتر از ۵۰۰ میکرون در هندسه‌های مخروط-صفحه و استوانه‌های هم‌محور را دشوار می‌کند. فاصله بین صفحات موازی می‌بایست بزرگ‌تر از ۱۰ برابر بزرگ‌ترین اندازه ذرات موجود در آمیزه باشد. به‌منظور اندازه‌گیری صحیح رفتار رئولوژیکی دو شرط جریان آرام و چسبندگی مناسب میان صفحه و آمیزه ضروری است. در آمیزه‌های با درصد بالای ذرات، امکان تماس مستقیم ذرات و صفحه بالایی رئومتر و در نتیجه کاهش اصطکاک وجود دارد. امکان تشکیل یک لایه با درصد ذرات کمتر از حالت توده نیز در نزدیکی سطح صفحه رئومتر امکان‌پذیر است. هر دو پدیده منجر به سرخوردگی آمیزه در حین رئومتری می‌شود [۱۴-۱۱]. عموماً به‌منظور جلوگیری از سرخوردگی در این نوع آمیزه‌ها از صفحات شیاردار با قطر ۲۰ تا ۲۵ میلی‌متر استفاده می‌شود [۱۵]. آمیزه‌های پلیمری با درصد بالای جامد در نرخ‌های برشی پایین، تنش تسلیم از خود نشان می‌دهند. با افزایش نرخ برشی به‌دلیل جهت‌گیری ذرات در راستای میدان سرعت، رفتار رقیق‌شوندگی با نرخ برشی مشاهده می‌شود. در این مقاله، مطالعات انجام‌شده در حوزه رئولوژی مواد منفجره پیوندی با پلیمر مرور خواهد شد. در ابتدا مطالعات رئولوژیکی انجام‌شده پیرامون شبیه‌ساز آمیزه‌های انفجاری پیوندی با پلیمر مورد مطالعه قرار خواهد گرفت. در ادامه تأثیر برخی ویژگی‌های موادی و فرایندی همچون توزیع اندازه ذرات، برهم‌کنش‌های بین‌سطحی و ... بر رفتار رئولوژیکی مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

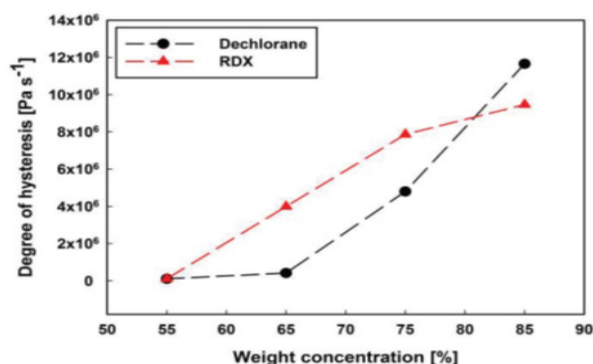
۲ رفتار شبیه‌ساز آمیزه‌های مواد انفجاری

باتوجه به خطرات کار با آمیزه‌های انفجاری، تحقیق پیرامون یافتن ذرات خنثی با رفتار رئولوژیکی مشابه ذرات و بلورهای انفجاری قابل‌توجه محققان حوزه پیشران‌ها و مواد انفجاری است. لی و همکاران امکان استفاده از دکلران (Dechlorane) به‌عنوان جایگزین ایمن هگزوژن (RDX) در محمل پلی‌اتیلن‌وینیل‌استات/دی‌اکتیل‌آدیپات در مطالعات رئولوژیکی را بررسی کردند [۱۶]. آنان دریافتند منحنی جریان آمیزه هر دو نوع ذره مشابه یکدیگر بوده و هر دو مقدار تنش تسلیم نزدیک به یکدیگر در ترکیب درصد‌های متفاوت نشان دادند. هر دو آمیزه رفتار رقیق‌شوندگی با زمان (Thixotropic) نشان دادند ولی

مواد منفجره پیوندی با پلیمر (Polymer Bonded Explosive) یا مواد منفجره پیوندی با پلاستیک (Plastic Bonded Explosive)، آمیزه‌ای از مواد پرانرژی هستند که در آن‌ها از محمل (Binder) پلیمری به‌منظور چسباندن و اتصال ذرات ماده انفجاری در کنار یکدیگر استفاده می‌شود [۱]. امروزه از مواد منفجره پیوندی با پلیمر (به اختصار PBX) در موشک‌های ضدتانک، موشک‌های زمین به سطح، موشک‌های زمین به زمین، صنعت معدن و راه‌سازی و ... استفاده می‌شود. اولین آمیزه انفجاری پلیمری در سال ۱۹۵۲ از ترکیب ماده منفجره هگزوژن، پلی‌استایرن و نرم‌کننده دی‌اکتیل فتالات تهیه شد [۲]. معروف‌ترین ذرات یا بلورهای انفجاری مورد استفاده در تولید مواد منفجره پیوندی با پلیمر می‌توان به ۵،۳،۱-تری‌نیتروپروپیلیدروتری‌آدین (که نام‌های هگزوژن (Hexogen) یا RDX نیز به آن اطلاق می‌شود)، ۷،۵،۳،۱-ترانیترو-۵،۳،۱-تری‌نیتروپروپیلیدروتری‌آدین (که نام اکتوژن (Octogen) یا HMX نیز به آن اطلاق می‌شود) و هگزانیتروآزیسورتریتان (که به آن CI-20 نیز اطلاق می‌شود) اشاره کرد. پلیمرهای طبیعی همچون نیتروسولوز یا پلیمرهای مصنوعی مانند رزین پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل، رزین سیلیکون، وایتون، پلی (اتیلن/وینیل‌استات) و ... در ترکیب آمیزه‌های منفجره پیوندی با پلیمر به‌عنوان محمل استفاده می‌شوند [۳-۷]. از دیگر اجزای این آمیزه‌ها می‌توان به نرم‌کننده‌های کاهش‌دهنده گرانروی و بهبوددهنده فرآیندپذیری اشاره کرد. امروزه تلاش برای تهیه پلیمرها و نرم‌کننده‌های پرانرژی نیتروژن‌دار نیز رو به گسترش است [۸]. این نوع آمیزه‌ها دارای درصد بالایی از ذرات انفجاری (حتی تا حدود ۹۰٪ وزنی) هستند [۹]. با توجه به درصد بالای بلورهای انفجاری، فاز پلیمری به‌صورت لایه نازک پوشش‌دهنده پیرامون ذرات انفجاری قرار می‌گیرد. این لایه پلیمری موجب کاهش حساسیت در برابر ضربه و اصطکاک و بهبود ایمنی در حین حمل‌ونقل و انبارداری می‌شود. مواد منفجره پیوندی با پلیمر با قابلیت قالب‌گیری فشاری، ریخته‌گری، اکستروژن یا حتی تزریق نیز تهیه شده‌اند. مطالعه فرایندهای قالب‌گیری مستلزم بررسی رئولوژی این آمیزه‌هاست. مطالعات بسیاری در حوزه رئولوژی آمیزه‌های با درصد بالای جامد انجام شده است. از گرانوسنج‌های ساده تا رئومترهای پیشرفته برای بررسی رفتار رئولوژی آمیزه‌های پلیمری با مقادیر بالای جامد مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰]. با توجه به میزان بالای ذرات جامد در این آمیزه‌ها، استفاده از گرانروی پیچیده (Complex Viscosity) و قانون کاکس-مرز (Cox-Merz Rule) در حالت نوسانی چندان معتبر نخواهد بود. بنابراین برای



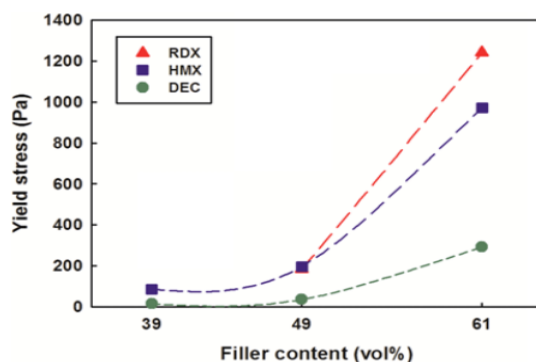
شکل ۳ مقایسه گرانروی برحسب نرخ برشی آمیزه‌های با درصد بالای دکلران و کربنات کلسیم بر پایه دو گونه اتیلن‌وینیل‌استات [۱۸].



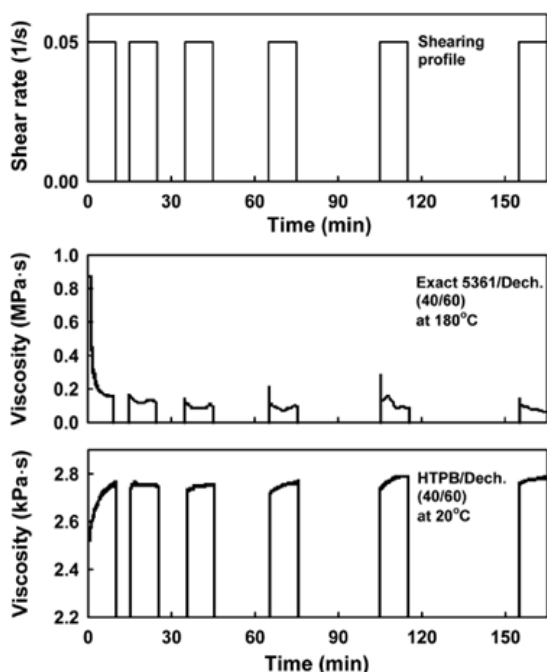
شکل ۱ مقایسه میزان پسماند آمیزه حاوی هگزوزن (RDX) و دکلران (DEC) [۱۶].

در آمیزه‌های با مقادیر بالای هگزوزن (RDX) و اکتوزن (HMX) رفتار شبه‌جامد مشاهده شد و این در حالی است که رفتار آمیزه دارای مقادیر بالای دکلران (DEC) همچنان سیال‌گونه بود. این گروه، در پژوهشی دیگر امکان استفاده از کربنات کلسیم را نیز به‌عنوان جایگزین هگزوزن (RDX) مورد بررسی قرار دادند [۱۸]. نتایج نشان داد برهم‌کنش دکلران با محمل بر پایه اتیلن‌وینیل‌استات بیشتر از کربنات کلسیم بود، بنابراین دکلران شبیه‌ساز مناسب‌تری از رفتار رئولوژیکی RDX نشان داد. این گروه استفاده از پلاستومرهای آمورف پلی‌اتیلنی را به‌عنوان جایگزین مناسب و شبیه‌ساز محمل Poly(BAMO-AMMO) پیشنهاد دادند [۱۹]. پلاستومرهای آمورف پلی‌اتیلنی، کوپلیمرهای اتیلن با آلفا‌الین‌هایی همچون اکتان با استفاده از کاتالیزورهای متالوسنی هستند. این ترکیبات چقرمگی و مقاومت به ضربه بسیار بالایی از خود نشان می‌دهند. لی و همکاران استفاده از ذرات شکر و دکلران را در جایگزینی هگزوزن در بسترهای پلی‌اتیلن آمورف و پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل مقایسه کردند [۲۰]. آنان دریافتند رفتار رقیق‌شوندگی با زمان حاصل از منحنی رفت‌وبرگشت گرانروی برحسب نرخ برش آمیزه بر پایه شکر و پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل در دور اول مشاهده شده، در دور دوم کاملاً ناپدید شد، شکل ۴. بنابراین مساحت بین منحنی رفت و برگشت در دور اول برابر با انرژی لازم برای شکست ساختارهای درونی آمیزه در نظر گرفته شد. آنان رفتار رقیق‌شوندگی با زمان آمیزه پلی‌اتیلن آمورف/دکلران را با استفاده از اعمال نرخ برشی یکسان در بازه‌های زمانی با استراحت متفاوت بررسی کردند، شکل ۵. نتایج نشان داد بازیابی ساختاری آمیزه دکلران/پلی‌اتیلن آمورف حتی در بازه‌های زمانی استراحت ۴۰ دقیقه نیز مشاهده نشد. با این حال بازیابی ساختاری در آمیزه دکلران/پلی‌بوتادین

به‌دلیل برهم‌کنش ضعیف‌تر میان ذرات دکلران (DEC)، پسماند (Hysteresis) منحنی جریان در حالت رفت و برگشت آمیزه دکلران (DEC) کمتر از آمیزه هگزوزن (RDX) بود، شکل ۱. آنان رفتار رئولوژی آمیزه‌های مواد منفجره پیوندی با پلیمر بر پایه اتیلن‌وینیل‌استات/دی‌اکتیل‌آدیپات با درصد بالای پرکننده‌های هگزوزن (RDX)، اکتوزن (HMX) و دکلران (DEC) را در آزمون جاروب بسامد در حالت نوسانی نیز مقایسه کردند [۱۷]. آنان با برازش رابطه کاسن (Casson Model) بر منحنی تنش بر حسب نرخ برشی، تنش تسلیم آمیزه‌های دارای مقادیر متفاوت از این مواد منفجره را محاسبه کردند. نتایج نشان داد افزایش تنش تسلیم آمیزه منفجره حاوی ذرات هگزوزن (RDX) با افزایش مقدار آن، بیشتر از دو ذره دیگر بود. با وجود احتمال برهم‌کنش‌های هیدروژنی بالاتر اکتوزن (HMX) با محمل اتیلن‌وینیل‌استات/دی‌اکتیل‌آدیپات، ممانعت فضایی بیشتر، موجب کمتر شدن تنش تسلیم آن نسبت به آمیزه هگزوزن (RDX) شد، شکل ۲.

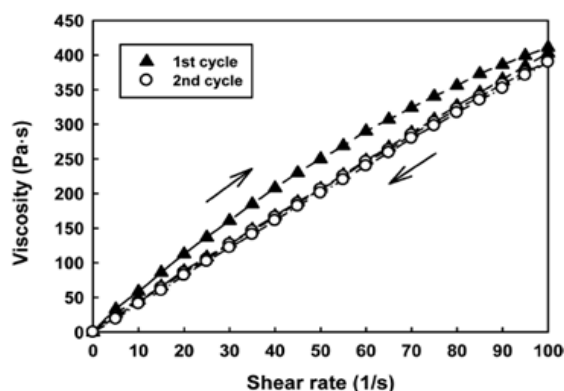


شکل ۲ تنش تسلیم آمیزه‌های انفجاری پیوندی با پلیمر بر حسب مقادیر بلورهای انفجاری هگزوزن (RDX)، اکتوزن (HMX) و شبیه‌ساز دکلران (DEC) [۱۷].



شکل ۵ آزمون اعمال نرخ برشی و استراحت‌های متوالی آمیزه های دکلران / پلی‌اتیلن‌آمورف و دکلران/پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل [۲۰].

اندازه ذره کوچک‌تر، بزرگ‌تر باشد، کاهش گرانروی محسوس‌تر بوده و کاهش مدول ذخیره و اتلاف شدیدتر خواهد بود، شکل ۷. کاهش گرانروی و مدول‌های ذخیره و اتلاف منجر به تسهیل تولید و فرایندپذیری آمیزه انفجاری می‌شود. لیو و همکاران دریافتند تأثیر سهم دانه‌بندی ذرات کوچک و بزرگ اکتوزن را بر رئولوژی آمیزه انفجاری برپایه رزین آلدهیدی بررسی کردند. نتایج نشان داد افزایش نسبت ذرات اکتوزن (HMX) با دانه‌بندی کوچک (۱۲ میکرون) نسبت به ذرات با دانه‌بندی بزرگ (۲۵۰-۴۲۵ میکرون)، در نرخ برشی پایین، در ابتدا افزایش گرانروی مشاهده شده و سپس کاهش

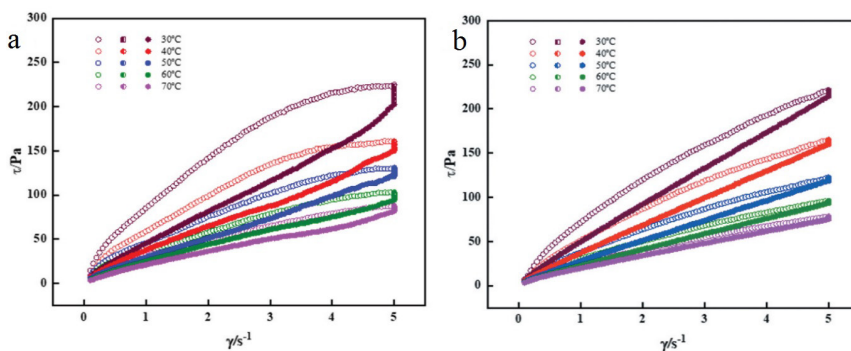


شکل ۴ گرانروی برحسب نرخ برشی منحنی رفت و برگشت آمیزه شکر / پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل در دورهای اول و دوم [۲۰].

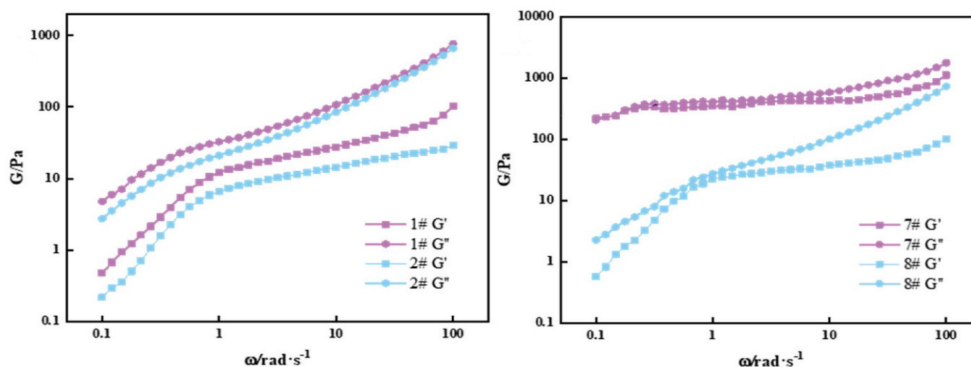
خاتمه‌یافته با هیدروکسیل صورت گرفت. بنابراین مرور منابع علمی نشان داد باوجود مشابهت در برخی از رفتارهای رئولوژیکی، امکان استفاده از شبیه‌ساز ایمن رئولوژیکی به جای ذرات انفجاری در آزمون‌های رئومتری وجود ندارد.

۳ تأثیر توزیع اندازه ذرات بر رفتار رئولوژی آمیزه‌های منفجره پیوندی با پلیمر

تأثیر استفاده از دو اندازه ذره هگزوزن (RDX) بر رئولوژی آمیزه منفجره بر پایه پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل توسط چنگ و همکاران مطالعه شد [۲۱]. آنان دریافتند استفاده از دو اندازه ذره نسبت به یک نوع اندازه ذره موجب کاهش مساحت بین منحنی رفت و برگشتی منحنی جریان شده و در نتیجه وابستگی به زمان آمیزه در دماهای مختلف کاهش یافت، شکل ۶. نتایج نشان داد شدت رقیق‌شوندگی با نرخ برشی با افزایش ذرات با اندازه کوچک‌تر کاهش یافت. از طرف دیگر، هرچقدر نسبت اندازه ذره بزرگ‌تر نسبت به



شکل ۶ منحنی جریان رفت و برگشتی در دماهای مختلف برای آمیزه با (a) یک نوع اندازه ذره و (b) دو نوع اندازه ذره [۲۱].



شکل ۷ مدول ذخیره و اتلاف پس از استفاده از ذرات کوچکتر (a) نسبت اندازه ذرات کوچک و (b) بزرگ [۲۱]

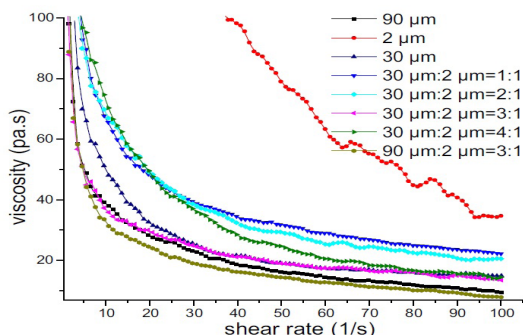
نسبت ۳ به ۱، گرانروی بسیار پایین تری نسبت به مقادیر ۱ به ۲، ۱ به ۱ و یا حتی ۴ به ۱ نشان داد، شکل ۹. در حالت کلی، اگر نسبت قطر ذرات بزرگتر به کوچکتر تعلیقی برابر با λ و نسبت ذرات کوچک به کل ذرات را برابر با ξ در نظر بگیریم، در صورتی که کل مقادیر جامد تعلیقی ثابت باشد، با افزایش مقدار صورتی که λ از ۱ به $7/25$ ، گرانروی تعلیقی کاهش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد افزایش مقادیر λ به بزرگتر از ۱۰ تاثیری در کاهش گرانروی ندارد. نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد مقادیر بهینه برای کاهش گرانروی $6/25 = \lambda$ و $25\% = \xi$ است [۲۳، ۲۴].

۴ اثر اصلاح سطح و برهم کنش‌های بین سطحی

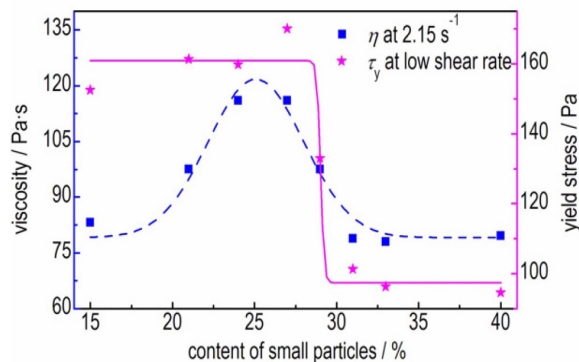
دویان و همکاران اثر اصلاح سطح آب‌گریز و آب‌دوست بر رئولوژی آمیزه انفجاری شامل هگزانیتر و آزیسوورتزیتان (CI-20) به‌عنوان ماده انفجاری و پنتاتری اتینول آکریلات به‌عنوان محمل را بر گرانروی مورد مقایسه قرار دادند [۲۵]. شکل ۱۰. نتایج نشان داد در نرخ‌های برشی پایین (کمتر از $20 s^{-1}$)، گرانروی آمیزه آب‌دوست (CI-20@hydrophilic) به دلیل برهم کنش‌های

یافت، شکل ۸ [۲۲]. این پدیده به افزایش سطح تماس میان ذرات با افزایش سهم ذرات با دانه‌بندی کوچک نسبت داده شد. افزایش سهم ذرات با دانه‌بندی کوچک به بیش از ۲۷٪ درصد وزنی، منجر به افزایش غلظت و سرخوردن و در نتیجه کاهش گرانروی شد. در نرخ‌های برشی بالاتر، با افزایش سهم ذرات با دانه‌بندی کوچک، گرانروی با شیب ملایمی، افزایش یافت. تنش تسلیم با افزایش درصد ذرات کوچک به بیش از ۳۰٪ وزنی، کاهش یافت. این پدیده به بیشتر بودن اینرسی ذرات بزرگ نسبت به ذرات کوچک در میدان برشی نسبت داده شد، شکل ۸ [۲۲].

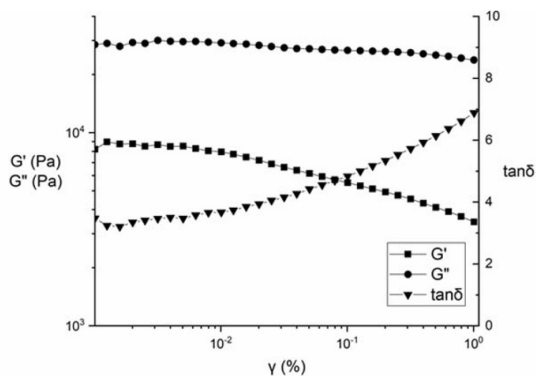
لی و همکاران رفتار رئولوژیکی آمیزه برپایه بلورهای انفجاری هگزانیتر و آزیسوورتزیتان (CI-20) و محمل پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل را بررسی کردند. با کاهش اندازه ذرات هگزانیتر و آزیسوورتزیتان (CI-20) گرانروی آمیزه در کل بازه نرخ برشی کاهش یافت. آنان دریافتند در مقادیر یکسان از این بلورهای انفجاری، استفاده از مقادیر نسبی ذرات با اندازه متوسط ۳۰ میکرونی به ذرات با اندازه متوسط ۲ میکرونی با



شکل ۹ گرانروی بر حسب نرخ‌برشی آمیزه انفجاری برپایه رزین پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل با توزیع اندازه ذرات هگزانیتر و آزیسوورتزیتان (CI-20) متفاوت [۲۴].

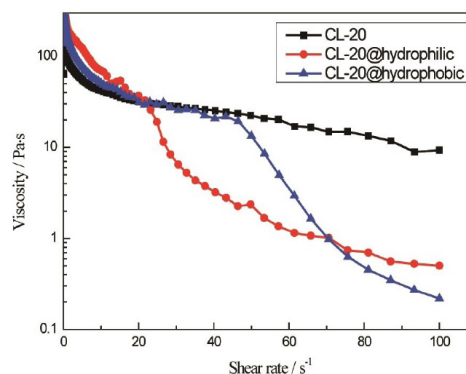


شکل ۸ گرانروی و تنش تسلیم آمیزه انفجاری پیوندی با پلیمر بر پایه رزین آلدهیدی بر حسب سهم ذرات با دانه‌بندی کوچک اکتوژن [۲۲].



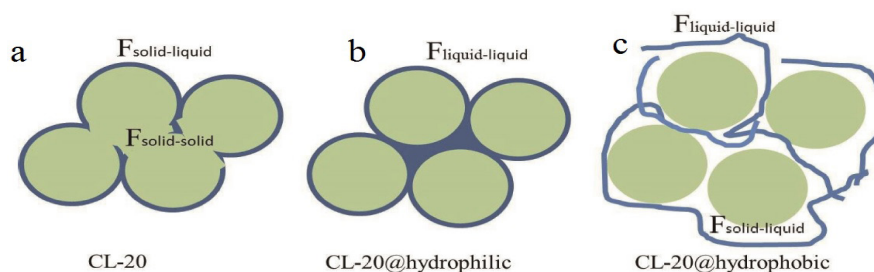
شکل ۱۲ مدول ذخیره و اتلاف و ضریب اتلاف در برابر کرنش در آزمون جاروب کرنش آمیزه ۸۵٪ وزنی اکتوژن در بستر پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل [۲۶].

در اثر اصلاح سطح، منجر به مشاهده چنین پدیده‌ای می‌شود. رفتار رئولوژیکی آمیزه مواد منفجره شامل اکتوژن (HMX) و محمل برپایه پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل و عامل پخت ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات (IPDI) توسط باجیک و همکاران بررسی شد [۲۶]. نتایج نشان داد با افزایش نسبت عامل پخت به پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل، شیب مدول ذخیره و اتلاف در برابر بسامد در آزمون جاروب بسامد به ترتیب از ۲ و ۱ بیشتر شدند. شیب مدول ذخیره و اتلاف سیال گرانبه ایده‌آل مدل ماکسول، در برابر بسامد به ترتیب ۲ و ۱ هستند. میزان انحراف از این شیب‌ها نشان‌دهنده رفتار جامدگونه است [۲۷]. از طرف دیگر، نتایج نشان داد آمیزه مواد منفجره شامل ۸۵٪ وزنی از اکتوژن (HMX) نیز در آزمون‌های جاروب دامنه و جاروب بسامد رفتار شبه‌جامد نداشته و مدول اتلاف بیشتر از مدول ذخیره بود، شکل ۱۲. عدم مشاهده رفتار شبه‌جامد حتی تا این میزان از درصد جامد، مربوط به برهم‌کنش‌های ضعیف میان محمل غیرقطبی پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل و ذرات اکتوژن است.

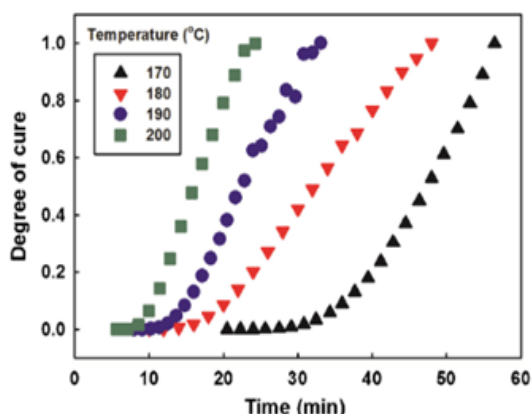


شکل ۱۰ مقایسه اثر اصلاح سطح ماده منفجره هگزانیتر و آزیسورتریتان (CL-20) بر گرانبه برحسب نرخ برشی [۲۵].

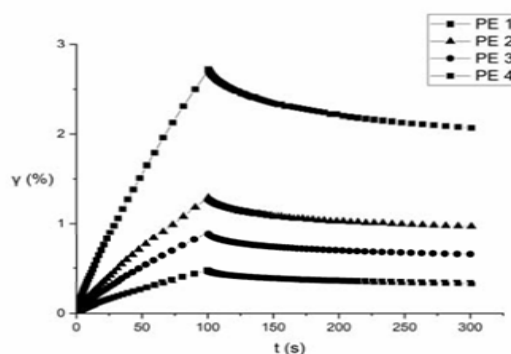
نیرومندتر با رزین پلیمری، بیشتر از هگزانیتر و آزیسورتریتان اصلاح نشده و هگزانیتر و آزیسورتریتان آب‌گریز (CL-20@hydrophobic) بود. با این حال، با افزایش نرخ برشی و تغییر وضعیت ذرات، در نرخ برشی بالاتر از 20 s^{-1} ، گرانبه آمیزه هگزانیتر و آزیسورتریتان آب‌دوست (CL-20@hydrophilic) افت ناگهانی نشان داد. آمیزه دارای ذرات (CL-20@hydrophobic) نیز افت ناگهانی در نرخ برشی 46 s^{-1} نشان داد. آمیزه هگزانیتر و آزیسورتریتان اصلاح‌نشده (CL-20) تغییرات ملایمی تا نرخ‌های برشی بالا نشان داد. این پدیده به ضرایب اصطکاک میان اجزای آمیزه نسبت داده شد. در آمیزه دارای ذرات آب‌دوست (CL-20@hydrophilic) و ذرات آب‌گریز (CL-20@hydrophobic) اصطکاک میان ذرات اصلاح‌شده و رزین (در اصطلاح اصطکاک مایع-مایع) غالب بوده و این در حالی است که در ذرات اصلاح‌نشده، اصطکاک میان ذرات (در اصطلاح اصطکاک جامد-مایع) غالب است، شکل ۱۱. رقابت میان کاهش اصطکاک (منجر به کاهش گرانبه) از یکسو و افزایش برهم‌کنش میان اجزای آمیزه (منجر به افزایش گرانبه)



شکل ۱۱ طرح‌واره از برهم‌کنش میان اجزای آمیزه انفجاری پیوندی با پلیمر (a) هگزانیتر و آزیسورتریتان اصلاح‌نشده (CL-20) و (b) هگزانیتر و آزیسورتریتان اصلاح‌شده آب‌دوست (CL-20@hydrophilic) و (c) هگزانیتر و آزیسورتریتان آب‌گریز (CL-20@hydrophobic) [۲۵].



شکل ۱۵ پیشرفت واکنش پخت پلی بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل با عامل پخت ایزوفوران دی ایزوسیانات در دماهای مختلف [۲۹].



شکل ۱۳ آزمون خزش برشی آمیزه های مواد منفجره با مقادیر مختلف نسبت عامل پخت به رزین پلی بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل (PE 1) ۰/۲ ، (PE 2) ۰/۲۵ ، (PE 3) ۰/۳ و (PE 4) ۰/۳۵ [۲۶].

به رقابت میان کاهش گرانروی در اثر افزایش دما و افزایش آن به سبب تشدید فرایند پخت نسبت داده شد. بهترین دمای قالبگیری و فرایندپذیری ناحیه کمینه در بازه دمایی ۷۰ تا ۸۰ درجه سانتی گراد بود.

لی و همکاران [۲۹] اثر دما بر پخت محمل پلی بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل با عامل پخت ایزوفوران دی ایزوسیانات (IPDI) را بررسی کردند. آنان با اندازه گیری تغییرات مدول ذخیره و اتلاف برحسب زمان در بسامد ۱ هرتز، تأثیر دما را بر فرایند پخت بررسی کردند. آنان با استفاده از نسبت اختلاف مدول ذخیره در هر لحظه $G'(t)$ و مدول ذخیره در لحظه اولیه $G'(0)$ به اختلاف مدول ذخیره در زمان انتهایی $G'(\infty)$ و مدول ذخیره در لحظه اولیه $G'(0)$ میزان پیشرفت واکنش پخت را کمی کردند، شکل ۱۵.

$$\alpha = \frac{G'(t) - G'(0)}{G'(\infty) - G'(0)} \quad (1)$$

با افزایش دما از ۱۷۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد، زمان رسیدن به پخت نهایی به ۱/۳ کاهش یافت. از طرف دیگر با استفاده از محل تقاطع مدول ذخیره و اتلاف (ضریب اتلاف برابر با یک $\tan \delta = 1$) زمان رسیدن به نقطه ژل (Gel Time) اندازه گیری شد. با افزایش دما از ۱۷۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد زمان رسیدن به نقطه ژل از ۳۵ دقیقه به ۱۰ دقیقه کاهش یافت.

۶ اثر نرم کننده

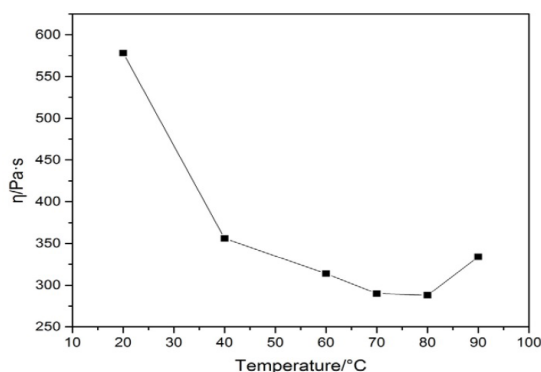
یلماز و همکاران اثر چهار نوع نرم کننده متداول بر رئولوژی آمیزه انفجاری موسوم به PBXN-109 مورد مطالعه قرار دادند [۳۰]. این آمیزه انفجاری بر پایه هگزوزن (RDX) و رزین پلی بوتادین

محمل غیرقطبی بوده و امکان تشکیل برهم کنش های قطبی-قطبی و هیدروژنی با ذرات اکتوزن وجود ندارد.

نتایج آزمون خزش نیز نشان داد، میزان کرنش گرانو این آمیزه انفجاری بیشتر از کرنش الاستیک بوده و با افزایش نسبت عامل پخت (IPDI) به رزین پلی بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل (HTPB)، نسبت کرنش الاستیک به کرنش کلی افزایش یافت، شکل ۱۳.

۵ اثر دما

وی و همکاران نیز گرانروی آمیزه انفجاری هگزانیتروآزیسورتریتان (CI-20) را با محمل پلی بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل بررسی کردند [۲۸]. نتایج نشان داد آمیزه در حالت پخت رفتار رقیق شونده با نرخ برشی داشته و دارای کمینه گرانروی نسبت به دما بود، شکل ۱۴. این کمینه



شکل ۱۴ گرانروی بر حسب دمای آمیزه انفجاری برپایه ی هگزانیتروآزیسورتریتان (CI-20) و پلی بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل در حال پخت با تولوئن دی ایزوسیانات در نرخ برشی ۲ [۲۸].

جدول ۱ اثر نوع نرم‌کننده بر ضرایب مدل توانی برازش شده بر آمیزه منفجره پیوندی با پلیمر [۳۰].

نوع نرم‌کننده	دی‌اکتیل‌آدیپات [۳۱]	ایزودسیل‌پراگونات (IDP)	دی‌ایزونونیل‌فتالات (DINA)	دی‌ایرونونیل‌آدیپات (DINP)
ضریب K	۴۰۲۴	۵۹۵۰	۴۲۵۴	۲۹۴۸
ضریب توانی n	۰/۵۲۶۲	۰/۳۹۱۴	۰/۵۲۶۳	۰/۶۱۱۳

برش نشان می‌دهند. این پدیده مربوط به جهت‌گیری ذرات در راستای اعمال نرخ برشی است. رفتار وابسته به زمان این آمیزه‌ها، مربوط به شکست ساختارها در حین اعمال تنش و عدم تشکیل و بازیابی آن است. با وجود دارا بودن برخی شباهت‌ها، ذرات ختشی همچون دکران، شکر یا کربنات کلسیم شبیه‌ساز مناسبی برای رفتار رئولوژیکی بلورهای انفجاری نبودند. استفاده از توزیع اندازه ذرات پهن بلورهای انفجاری منجر به کاهش سطح میان منحنی رفت و برگشت منحنی جریان و در نتیجه وابستگی به زمان آمیزه شد. جایگزینی بخشی از ذرات بلورهای انفجاری با ذرات با اندازه بسیار کوچک منجر به کاهش قابل توجه مدول ذخیره و اتلاف آمیزه در برابر بسامد شد. این پدیده برای ذرات اولیه بزرگ‌تر محسوس‌تر بود. اصلاح سطح بلورهای انفجاری و افزایش برهم‌کنش با محمل پلیمری، به کاهش قابل توجه گرانروی منجر شد. نرم‌کننده‌ها موجب کاهش گرانروی آمیزه‌های انفجاری و بهبود فرایندپذیری آن‌ها می‌شوند. با این حال رفتار رقیق‌شوندگی با نرخ‌برشی شدید می‌شود. افزایش رفتار رقیق‌شوندگی به معنای کاهش پایداری آمیزه در حین شکل‌دهی است.

خاتمه‌یافته با هیدروکسیل است. نتایج نشان داد حضور نرم‌کننده موجب تغییر رفتار رقیق‌شوندگی شده و اثر نرم‌کننده ایزودسیل پراگونات (IDP) بیشتر از سایر نرم‌کننده‌ها بود، جدول ۱. لی و همکاران اثر سه نوع نرم‌کننده دی‌اکتیل‌آدیپات [۳۱]، دی‌اکتیل‌سباسات (DOS) و دی‌بوتیل‌فتالات (DBP) را بر رئولوژی آمیزه انفجاری هگزانتروآزیسورتریتان (CI-20) با محمل پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل بررسی کردند. آنان دریافتند در کل منحنی جریان، گرانروی آمیزه‌های حاوی دی‌اکتیل‌آدیپات کمتر از دی‌اکتیل‌سباسات و دی‌بوتیل‌فتالات بود. دی‌اکتیل‌آدیپات همچون دی‌اکتیل‌سباسات خطی بوده، با این حال جرم مولکولی آن کمتر است. دلیل کمتر بودن اثر دی‌بوتیل‌فتالات در کاهش گرانروی، به حلقوی بودن آن نسبت داده شد. با این وجود، نرم‌کننده موجب افزایش رقیق‌شوندگی با نرخ‌برشی شد. از این منظر، دی‌اکتیل‌سباسات کم‌ترین میزان افزایش رقیق‌شوندگی با نرخ‌برشی را نشان داد.

۷ نتیجه‌گیری

آمیزه‌های منفجره پیوندی با پلیمر با دارا بودن مقادیر بالایی از بلورهای انفجاری (حدود ۹۰٪ وزنی) رفتار وابسته به نرخ

مراجع

- Zhang Z., Cao X., Gao G., Chen Y., Preparation and Thermal Stability of Nano-Sized Hmx-Based Polymer Bonded Explosives, *Combustion Science and Technology*, 195, 1945-1959, **2023**.
- Yan Q.-L., Zeman S., Elbeih A., Recent Advances in Thermal Analysis and Stability Evaluation of Insensitive Plastic Bonded Explosives (Pbxs), *Thermochimica Acta*, 537, 1-12, **2012**.
- Szala M., Polymer-Bonded Secondary Explosives, *Materiały Wysokoenergetyczne*, 13, 5-16, **2021**.
- Zalewski K., Chyłek Z., Trzciniński W.A., A Review of Polysiloxanes in Terms of Their Application in Explosives, *Polymers*, 13, 1080-1091, **2021**.
- Mark Hoffman D., Dynamic Mechanical Signatures of Viton A and Plastic Bonded Explosives Based on This Polymer, *Polymer Engineering & Science*, 43, 139-156, **2003**.
- Daniel M.A., Polyurethane Binder Systems for Polymer Bonded Explosives, *Chemistry, Engineering*, **2006**.
- Elbeih A., Zeman S., Jungova M., Vávra P., Akstein Z., Effect of Different Polymeric Matrices on Some Properties of Plastic Bonded Explosives, Propellants, Explosives, *Pyrotechnics*, 37, 676-684, **2012**.
- Gozin M., Fershtat L.L., Recent Advances in Chemistry of Nitrogen-Rich Energetic Polymers and Plasticizers, *Inbook: Nitrogen-Rich Energetic Materials*, 189-238, **2023**.
- Xiao Y., Gong T., Zhang X., Sun Y., Multiscale Modeling for Dynamic Compressive Behavior of Polymer Bonded Explosives, *International Journal of Mechanical Sciences*, 242, 108007, **2023**.
- Rueda M.M., Auscher M.-C., Fulchiron R., Périé T., Martin G., Sonntag P., Cassagnau P., Rheology and Applications of Highly Filled Polymers: A Review of Current Understanding, *Progress in Polymer Science*, 66, 22-53, **2017**.
- Kalyon D.M., Aktaş S., Factors Affecting the Rheology and Processability of Highly Filled Suspensions, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 5, 229-254, **2014**.
- Cloitre M., Bonnacaze R.T., A Review on Wall Slip in High Solid Dispersions, *Rheologica Acta*, 56, 283-305, **2017**.
- Malkin A.Y., Patlazhan S., Wall Slip for Complex Liquids—Phenomenon and Its Causes, *Advances in Colloid and Interface Science*, 257, 42-57, **2018**.
- Buscall R., Wall Slip in Dispersion Rheometry, *Journal of Rheology*, 54, 1177-1183, **2010**.
- Kukla C., Duretek I., Gonzalez-Gutierrez J., Holzer C., Rheology of Highly Filled Polymers, *Polymer rheology*, Mexico, 153-173, **2018**.
- Naeun L., Rheological Properties Comparison Between Polymer Bonded Explosives (Pbx) and Its Simulant. in AIP Conference Proceedings, AIP Publishing, Korea, **2016**.
- Choi J.H., Lee S., Lee J.W., Non-Newtonian Behavior Observed Via Dynamic Rheology for Various Particle Types in Energetic Materials and Simulant Composites, *Korea-Australia Rheology Journal*, 29, 9-15, **2017**.
- Lee S., Hong I.-K., Lee J.W., Shim J.S., Estimation of Rheological Properties of Highly Concentrated Polymer Bonded Explosive Simulant by Microstructure Analysis, *Polymer (Korea)*, 38, 225-231, **2014**.
- Lee S., Hong I.-K., Lee J.W., Lee K.D., Highly Concentrated Polymer Bonded Explosive Simulant: Rheology of Exact/Dechlorane Suspension, *Polymer (Korea)*, 38, 286-292, **2014**.
- Lee S., Hong I.-K., Ahn Y., Lee J.W., Rheological Characteristics of Highly Concentrated Polymer Bonded Explosive Simulant: Wall Slip, Thixotropy, and Flow Instability, *Polymer (Korea)*, 38, 213-219, **2014**.
- Cheng W., Li K., Gao L., Feng C., An C., Ye B., Wang J., Effect of the Fractal Characteristics of the Rdx Particles on the Rheology of the Rdx-Based Casting Aluminized Explosives, *Journal of Energetic Materials*, 41, 615-631, **2023**.
- Effects of Hmx Gradation on the Rheological Properties of the Aldol Based Polymer Bonded Explosive, *Chinese Journal of Energetic Materials*, 24, 978-984, **2016**.
- Chong J., Christiansen E., Baer A., Rheology of Concentrated Suspensions, *Journal of Applied Polymer Science*, 15, 2007-2021, **1971**.
- Li H. X., Wang J. Y., An C. W., Study on the Rheological Properties of CI-20/Htpb Casting Explosives, *Central European Journal of Energetic Materials*, 11, 237-255, **2014**.
- Duan S., Ding F., Sun H., Xiao C., Li S., Zhu Q., Construction of CI-20 Surface Layer with Different Wetting Properties and Its Effect on Slurry Rheological Behavior and Mechanical Sensitivities, Propellants, Explosives, *Pyrotechnics*, 46, 1837-1843, **2021**.
- Bajić D., Dimitrijević I., Terzić S., Influence of Differently Cured Polymeric Binders on Rheology Properties of Plastic Explosives, *Scientific Technical Review*, 72, 38-43, **2022**.
- Ramli H., Zainal N.F.A., Hess M., Chan C.H., Basic Principle and Good Practices of Rheology for Polymers for Teachers

and Beginners, *Chemistry Teacher International*, 4, 307-326, **2022**.

28. Wei Y., Wang J.-Y., An C., Li H., Curing Reaction and Rheological Properties of the Slurry of an Htpb/C1-20-Based Composite Explosive, *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 14, 437-451, **2015**.

29. Lee S., Choi J.H., Hong I.-K., Lee J.W., Curing Behavior of Polyurethane as a Binder for Polymer-Bonded Explosives, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 980-985,

2015.

30. Yılmaz G.A., Şen D., Kaya Z.T., Tinçer T., Effect of Inert Plasticizers on Mechanical, Thermal, and Sensitivity Properties of Polyurethane-Based Plastic Bonded Explosives, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 40907(1-8), **2014**.

31. Holland R.A., Kirschvink J.L., Doak T.G., Wikelski M., Bats Use Magnetite to Detect the Earth's Magnetic Field, *Plos One*, 3, 1-6, **2008**.

بررسی رهایش نانوحامل‌های دارویی پایه کیتوسان در درمان تومورهای سرطانی

محمدحسین کریمی^۱، مجید عبدوس^{۲*}، ماندانا کریمی^۳

۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده شیمی، پژوهشگر پسا دکتری

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده شیمی

۳- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی

چکیده ...

سامانه‌های هدفمند رهایش دارو منجر به کاهش عوارض جانبی در بدن انسان می‌شوند و به دلیل افزایش نفوذپذیری، امکان تجمع بهتر داروها در محل تومور سرطانی را فراهم می‌کنند. سرعت رهاسازی آهسته برای کاربرد رهایش دارو مناسب است، زیرا میزان آسیب به سلول‌های طبیعی را کاهش می‌دهد و منجر به کاهش عوارض جانبی می‌شود. پیوند هیدروژنی در محیط بافت سالم، باعث افزایش پایداری می‌شود و همچنین ساخت نانوحامل دارویی به روش امولسیون دوگانه باعث رهایش داروها به صورت آهسته می‌شود. استفاده از نانوذرات به عنوان حامل دارو نیز به دلیل قابلیت حمل دارو به قسمت‌های مختلف بدن در زمان مناسب، بسیار مهم است. استفاده از سامانه‌های دارورسانی بر پایه نانوذرات بارگذاری شده با عوامل ضدسرطان، روشی موثر برای هدف‌گذاری سلول‌های سرطانی است. این سامانه‌ها با قابلیت نفوذ بهتر در داخل سلول‌ها، دارو را به صورت هدفمند در سلول‌ها ترکیب می‌کنند. همچنین، به دلیل افزایش نفوذپذیری (EPR)، امکان تجمع بهتر داروها در محل تومور فراهم می‌شود. در سامانه‌های دارورسانی، افزایش رهایش در محیط سرطانی نسبت به سامانه‌های فیزیولوژیکی به عنوان مزیت برای کاهش سمیت بر روی بافت سالم در نظر گرفته می‌شود. در این پژوهش برای اولین بار، پروفایل رهایش نانوحامل‌های دارویی حاوی داروهای ضدسرطان بررسی شده است

واژه‌های کلیدی:

نانوحامل،
کیتوسان،
سرطان،
تومور،
رهایش دارو

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

phdabdouss44@aut.ac.ir

۱ مقدمه

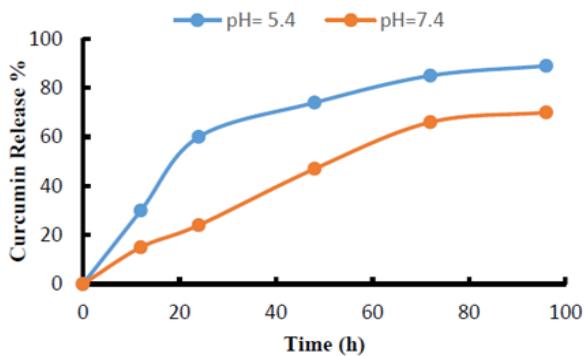
افزایش سریع شیوع سرطان در سراسر جهان، باعث توجه بیشتر به اهمیت راهبردهای درمانی شده است. سامانه‌های هدفمند رهایش دارو، علاوه بر کاهش عوارض جانبی درمان‌های سنتی، عملکرد و اثربخشی را بهبود می‌بخشند. در حال حاضر روش‌های درمانی مختلفی مانند پزشکی، پرتودرمانی و شیمی‌درمانی وجود دارند، اما هر کدام دارای محدودیت‌هایی هستند و به‌عنوان روش‌های امن و مؤثر شناخته نمی‌شوند [۱]. رهایش دارو در بدن بر روی سلول‌های سرطانی هدف در مقایسه با بافت سالم، از طریق سامانه‌های رهایش دارو امکان‌پذیر است [۲].

محیط تومور سرطانی، pH کمتری نسبت به بافت‌های سالم دارد. بنابراین سامانه‌های هدفمند رهایش دارو منجر به کاهش عوارض جانبی در بدن انسان می‌شود و به دلیل افزایش نفوذپذیری، امکان تجمع بهتر داروها در محل تومور سرطانی فراهم می‌شود [۳]. با پیشرفت فناوری، عواملی مانند سیگار کشیدن، آلودگی هوا، عدم تحرک بدنی و غذاهای فوری، باعث ایجاد سرطان می‌شوند. پژوهشگران، تلاش‌های زیادی برای درمان سرطان انجام دادند، در حالی که روش‌های مرسوم از جمله جراحی، رادیوتراپی و شیمی‌درمانی سنتی بی‌اثر بودند یا عوارض جانبی زیادی داشتند. بنابراین سامانه‌های رهایش دارو، با بهره‌برداری از علوم نانو و زیست‌فناوری توسعه یافت [۴]. به‌طور کلی، استفاده از سامانه‌های رهایش دارو می‌تواند باعث افزایش کارایی دارو در مقابل سلول‌های سرطانی و کاهش اثرات جانبی بر روی بافت‌های سالم شود. همچنین، این سامانه‌ها می‌توانند بهبود قابلیت جذب و توزیع دارو در بدن را نیز به همراه داشته باشد [۵]. ویژگی‌های منحصر به فرد نانوحامل‌های دارویی باعث می‌شود که پژوهشگران داروهای ضدسرطان را در رفتار حساس به محرک کنترل کنند [۶]. با این حال، برخی محدودیت‌های جدید از جمله زیست‌سازگاری، حلالیت و نفوذپذیری ظاهر شده‌اند که باید برای درمان موثرتر سرطان‌ها بهینه شوند. در این پژوهش، برای اولین بار به بررسی و تحلیل رهایش نانوحامل‌های دارویی جدید پرداخته شد.

۲ بررسی پروفایل رهایش دارو در نانوحامل‌های دارویی

هیدروژل نانوکامپوزیت کیتوسان-آگارز حاوی نانورس را برای بهبود رهایش دارو ضدسرطان کورکومین در رده سلولی سرطان سینه طراحی کردند [۷].

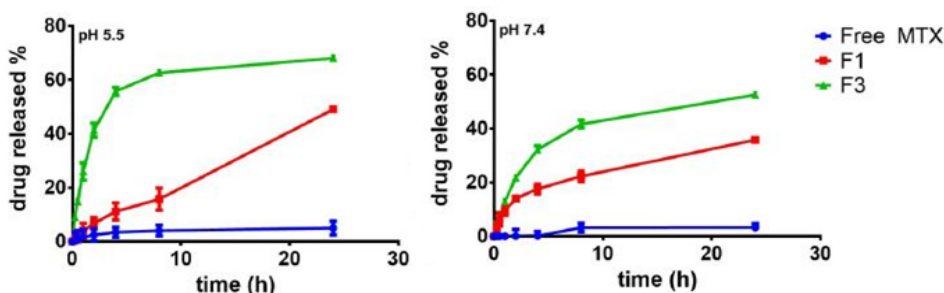
مطالعه رهایش دارو کورکومین از نانوکامپوزیت هیدروژلی با روش دیالیز در دو محیط بافر مختلف pH=7/4 برای بافت سالم و pH=5/4 برای بافت توموری در دمای ۳۷ درجه



شکل ۱ نمودار رهایش دارو کورکومین از نانوکامپوزیت کیتوسان-آگارز حاوی نانورس [۷].

سلسیوس به مدت ۹۶ ساعت انجام شد (شکل ۱). پس از ۲۴ ساعت، ۲۴ درصد کورکومین از نانوکامپوزیت ساخته شده در بافت سالم آزاد شد. در پروفایل رهایش در بافت سالم، به صورت رهایش تدریجی و تقریباً پایدار از کورکومین مشاهده شد. در مقابل، در بافت توموری (محیط اسیدی)، نرخ رهایش کورکومین در مقایسه با بافت سالم بیشتر بود. پس از ۲۴ ساعت در بافت اسیدی، ۶۰ درصد کورکومین از نانوکامپوزیت آزاد شد [۸]. این نتیجه رفتار حساس به pH نانوکامپوزیت‌ها را تأیید می‌کند. پس از ۹۶ ساعت، در بافت توموری رهایش بیشتری (۸۹ درصد) در مقایسه با بافت سالم (۷۰ درصد) پس از ۷۲ ساعت) مشخص شد. نتایج این مطالعه انتشار طولانی مدت را نشان می‌دهد که با رهایش پایدار در یک دوره زمانی ۹۶ ساعت به دست آمده است. رهایش طولانی مدت می‌تواند منجر به تجویز کمتر دارو شود و مقدار دارو برای مدت طولانی‌تری در سطح درمانی باقی می‌ماند [۹].

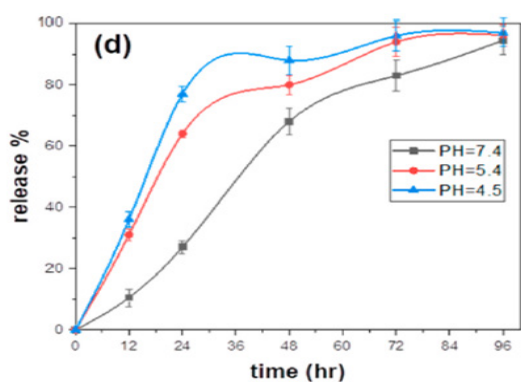
نانوحامل کیتوسان حاوی نانوذرات آلبومین (Bovine Serum Albumin) برای رهایش دارو ضدسرطان متوترکسات (Methotrexate) برای بهبود درمان سرطان سینه آماده کردند [۱۰]. همان‌طور که در شکل ۲، مشخص است، نانوحامل کیتوسان (F3) در مقایسه با نانوحامل بدون کیتوسان (F1)، رهایش بهتری را دارد. نانوحامل کیتوسان الگوی رهاسازی دو فازی با رهایش انفجار اولیه دارد و به دنبال آن رهایش طولانی مدت را نشان داد. رهاسازی اولیه می‌تواند از داروی محصور شده در لایه پوشش حاصل شود و رهایش طولانی مدت با مولکول‌های دارو در نانوذرات هسته مرتبط شود. دلیل این رهایش بهتر را می‌توان به نقطه ایزوالکتریک کیتوسان نسبت داد. نقطه ایزوالکتریک (Isoelectric Point)، کیتوسان حدود ۶/۵ است و در زیر این نقطه، پلیمر پروتونه، و آب‌دوست‌تر



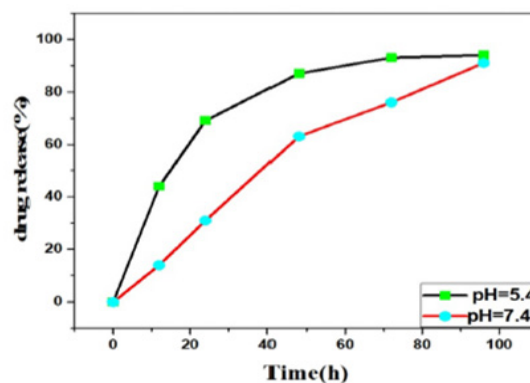
شکل ۲ نمودار رهائش داروی متوترکسات از نانوحامل کیتوسان حاوی نانوذرات آلومین (F3)، و نانوذره بدون حضور کیتوسان (F1) [۱۱].

می‌شود که دارو در محیط اسیدی بهتر آزاد می‌شود [۱۴]. نانوحامل کیتوسان حاوی نانوذرات آگارز برای بهبود درمان سرطان سینه طراحی کردند [۱۵]. در ابتدا داروهای ضدسرطان کورکومین و فلورواوراسیل (5-fluorouracil)، در این نانوحامل بارگذاری شد تا به صورت همزمان رهائش داشته باشند (شکل ۴). نتایج رهائش همزمان دو دارو نشان داد که پس از ۲۴ ساعت نانوحامل مقدار ۶۴ درصد از دارو را آزاد می‌کند و برای بافت سالم مقدار ۲۷ درصد آزاد می‌شود. رهائش دارو از نانوحامل مقدار داروی جزئی (Drugs Fraction)، روی سطح نانوکامپوزیت باعث می‌شود که سرعت رهائش اولیه سریع باشد، اما رهائش انفجاری در محیط اسیدی در ساعات بعدی ادامه نمی‌یابد. رهائش دارو در محیط‌های شبیه‌سازی شده، فاز آهسته را به همراه خواهد داشت. در نتیجه، رهائش مداوم داروها منجر به رهائش کنترل شده و هدر رفتن کمتر دارو می‌شود و عوارض جانبی را محدود می‌کند [۱۶]. نانوحامل کیتوسان حاوی نانولوله هالوزیت، نانولوله کربنی برای بهبود درمان سرطان سینه طراحی کردند. در این نانوحامل داروی ضدسرطان کورکومین بارگذاری شد [۱۷].

و متورم می‌شود و اجازه می‌دهد تا از طریق منافذ نانوذره نفوذ کند. بنابراین، این ساختار آب‌دوست بیشتر کیتوسان باعث افزایش رهائش بیشتر دارو می‌شود [۱۱]. در پژوهشی دیگر، نانوحامل کیتوسان حاوی نانوذرات اکسید آهن نوع سوم (Fe_3O_4) و نانوذرات اکسیدگرافن را برای بهبود رهائش داروی ضدسرطان کورکومین در رده سلولی سرطان سینه بررسی کردند [۱۲]. همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است، در دو محیط بافت سالم و بافت توموری، رهائش دارو بررسی شده است. محیط فیزیولوژیک (pH ۷/۴) برای تقلید از pH معمول خون و محیط اسیدی (pH ۵/۴) برای تقلید از شرایط معمول ریزمحیط تومور انتخاب شد [۱۳]. پس از ۲۴ ساعت، ۶۹ درصد دارو از نانوحامل در محیط اسیدی آزاد شد، در حالی که این میزان در محیط خنثی، بسیار کمتر بود. حدود پس از ۷۲ ساعت درصد، ۹۶ درصد کورکومین در بافت توموری رهائش دارد، اما در بافت سالم پس از ۷۲ ساعت تنها ۴۰ درصد کورکومین رهائش دارد. روند رهائش دارو در بافت اسیدی بیشتر از بافت سالم بود که نشان از رفتار حساس نانوحامل به pH دارد و مشخص



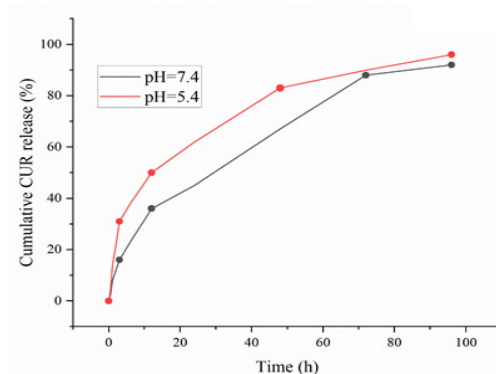
شکل ۴ نمودار رهائش داروی کورکومین و فلورواوراسیل از نانوحامل کیتوسان حاوی نانوذرات آگارز [۱۵].



شکل ۳ نمودار رهائش داروی کورکومین از نانوحامل کیتوسان حاوی نانوذرات اکسید آهن و نانوذرات اکسیدگرافن [۱۲].

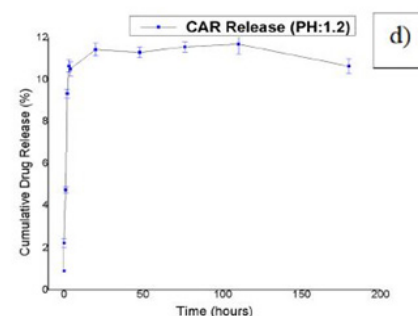
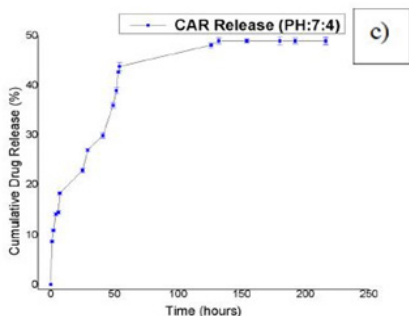
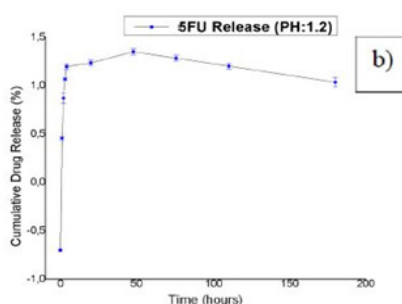
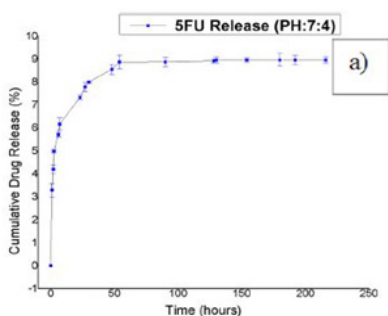
بود. با تجزیه و تحلیل رفتار رهاسازی، می توان نتیجه گرفت که نانوحامل حساسیت خود را به pH بسیار نشان داده است. در محیط با $pH=5/4$ ، شبیه سازی شده به عنوان محیط سرطانی، در ابتدا انتشار انفجار مشاهده شد. این رفتار به دلیل این است که در این pH، گروه های آمین در کیتوسان پروتونه می شوند و هیدروژن را تشکیل می دهند [۱۹]. در نتیجه با مولکول های آب اطراف خود پیوند برقرار می کند و این منجر به تشدید دافعه الکترواستاتیکی بین گروه های آمین پروتونه شده در شبکه پلیمری و بزرگ شدن آن می شود. فضای بین زنجیر پلیمر در نتیجه این انبساط متورم می شود و باعث افزایش رهایش دارو در محیط اسیدی می شود. پس از آن، سرعت رهایش کاهش می یابد و دارو با تأثیر گردش طولانی مدت تا ۴۸ ساعت با سرعت کنترل شده و پایدار به رهایش در بدن ادامه می دهد. سرعت رهایش پس از ۴۸ ساعت حتی آهسته تر می شود. در محیط بافت دارو مناسب است، زیرا میزان آسیب به سلول های طبیعی را کاهش می دهد و منجر به کاهش عوارض جانبی می شود [۲۰]. نانو حامل پلی اتیلن گلیکول حاوی نانوذرات رزین استر (Rosin Ester) را برای بهبود درمان سرطان سینه با هدف بهبود رهایش داروهای ۵ فلورو اوراسیل و کارمافور (Carmofur) طراحی کردند (شکل ۶) [۲۱].

نتایج پروفایل رهایش دو دارو در شکل ۶، نشان داد که این



شکل ۵ نمودار رهایش داروی کورکومین از نانوحامل کیتوسان حاوی نانولوله هالوزیت و نانولوله کربنی [۱۷].

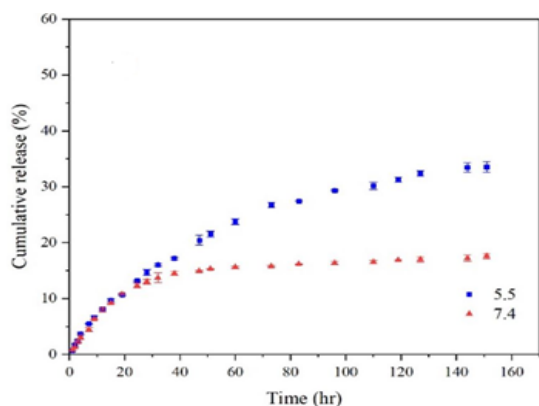
نتایج بررسی پروفایل رهایش نانوحامل نشان داد که در ۱۲ ساعت اول، ۳۶ درصد رهایش در بافت سالم انجام شد، در حالی که ۵۰ درصد دارو از نانوکامپوزیت در بافت اسیدی آزاد شد. این به معنای رهایش اولیه سریع است و در مدت ۲۴ ساعت، ۶۲ درصد از داروی کورکومین در بافت توموری رهایش شد و در همین مدت، فقط ۴۵ درصد از دارو در بافت سالم آزاد شد (شکل ۵) [۱۸]. همچنین در بافت توموری به ترتیب پس از ۴۸ و ۷۲ ساعت مقدار ۸۳ و ۹۲ درصد از دارو آزاد شد و در آخر در مدت ۹۶ ساعت، ۹۶ درصد از دارو آزاد شد. مقدار داروی آزاد شده در همین مدت برای بافت سالم برابر با ۹۲ درصد



شکل ۶ نمودار رهایش داروی فلورو اوراسیل و کارمافوراز نانوحامل پلی اتیلن گلیکول حاوی نانوذرات رزین استر [۲۱].

آماده و بررسی کردند (شکل ۸) [۳۵]. نتایج نشان داد که رهایش دارو بدون حضور فولیک‌اسید در بافت سالم و توموری بعد از ۱۵۰ ساعت به ترتیب برابر با ۱۸ و ۵۲ درصد است. همچنین در حضور فولیک‌اسید رهایش دارو در بافت سالم و توموری به ترتیب برابر با مقادیر ۱۵ و ۳۳ درصد است. این بدان معناست که حضور فولیک‌اسید باعث رهایش آهسته داروی کورکومین می‌شود. حضور فولیک‌اسید باعث افزایش گروه‌های هیدروکسیل در نانوحامل می‌شود و در نتیجه باعث برهم‌کنش قوی داروی کورکومین با نانوحامل حاوی فولیک‌اسید می‌شود. این نتایج نشان می‌دهد که داروی کورکومین می‌تواند رهایش آهسته داشته باشد. بعد از ۶ ساعت اول، کم‌تر از ۱۰ درصد رهایش داروی کورکومین در دو محیط گزارش شد که این بدان معناست که رهایش دارو انفجاری است [۳۶]. همچنین این رفتار، پس از گذشت ۳۰ ساعت مجدد اتفاق افتاد. دلیل این گونه رفتار نانوحامل، این است که در ساعت‌های اول، حضور داروی کورکومین در سطح بیرونی نانوحامل منجر به عدم برهم‌کنش قوی با سامانه می‌شود. بنابراین دارو جدا می‌شود و رهایش اتفاق می‌افتد. بعد از گذشت ۸۰ ساعت، شیب پروفایل رهایش داروی کورکومین در محیط اسیدی، به تدریج کاهش می‌یابد و در نهایت به مقدار ثابت می‌رسد. در محیط اسیدی گروه‌های هیدروکسیل ملکول کورکومین ضعیف می‌شوند و این پیوند ضعیف باعث افزایش آب‌دوستی و حلالیت در ارتباط بین نانوحامل و دارو می‌شود. به عبارت دیگر، پیوند هیدروژنی در محیط بافت سالم، باعث افزایش پایداری می‌شود [۳۷].

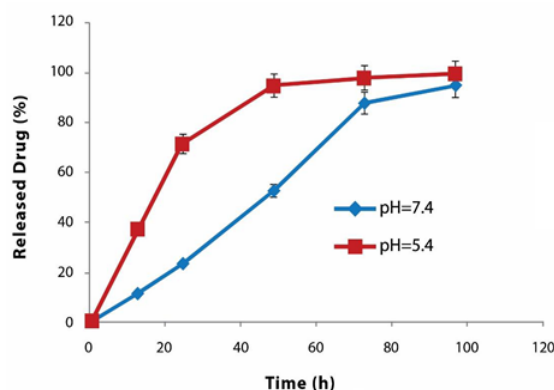
نانوحامل پلی‌وینیل‌پیرولیدون و پلی‌وینیل‌الکل حاوی نانوذرات اکسیدتیتانیوم را برای رهایش داروی کوئرستین در رده سلولی فیرو بلاست (L929) و U87 بررسی کردند (شکل ۹)



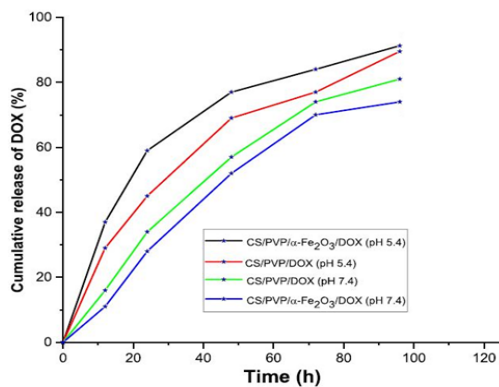
شکل ۸ نمودار رهایش داروی کورکومین از نانوحامل حاوی نانوذرات اکسید آهن، گرافن نقطه‌ی کوانتومی، فولیک‌اسید [۳۷].

تحقیق در $pH=1/2$ و محیط $pH=7/4$ انجام شده است. رهایش داروی فلوروآراسیل، از نانوحامل در $pH=1/2$ در مدت ۱۰ ساعت ۱/۲ درصد محاسبه شد، با این حال، این مقدار در بافت سالم در ۵۰ ساعت به ۹ درصد افزایش یافت. همچنین، رهایش داروی کارمافور در مدت ۱۰ ساعت، در محیط $pH=1/2, 11$ درصد محاسبه شد، با این حال، این میزان نیز در بافت سالم در ۵۰ ساعت به ۵۰ درصد افزایش یافت [۲۲].

هیدروژل نانوحامل کیتوسان، کربن نقطه‌ی کوانتومی و آپتامر را برای بهبود رهایش داروی ضدسرطان ۵ فلوروآراسیل در رده سلولی سرطان سینه طراحی کردند (شکل ۷) [۲۳]. نتایج نشان داد که رهایش سریع در ۱۰ دقیقه تا ۶ ساعت اتفاق می‌افتد. بعد از ۲۴ ساعت مقدار رهایش دارو در نانوحامل در محیط اسیدی برابر با ۷۱ درصد است و همچنین در محیط بافت سالم، برابر با ۷۷ درصد است. پس از گذشت ۴۸ ساعت در محیط اسیدی تقریباً مقدار کل دارو از نانوحامل رهایش دارد؛ ولی در بافت سالم، هنوز دارو در داخل نانوحامل قرار دارد. با توجه به آهستگی رهایش دارو در بافت سالم و همچنین سرعت زیاد رهایش در بافت سرطانی، مشخص می‌شود که نانوحامل ساخته شده می‌تواند حساس به pH باشد [۱۲]. این رفتار می‌تواند باعث رهایش بهتر دارو در محیط میکروتومور شده و باعث حذف اثرات جانبی دارو در بدن انسان شود. در محیط اسیدی گروه‌های آمینی دارای گروه‌های پروتون هستند. این پروتون شدن گروه‌های آمینی و کربوکسیل، منجر به تغییر برهم‌کنش الکترواستاتیک بین کیتوسان و نانوذرات کربن نقطه‌ی کوانتومی می‌شود و در نتیجه باعث رهایش دارو می‌شود [۲۴]. نانوحامل حاوی نانوذرات اکسید آهن، گرافن نقطه‌ی کوانتومی و فولیک‌اسید را برای رهایش داروی ضدسرطان کورکومین



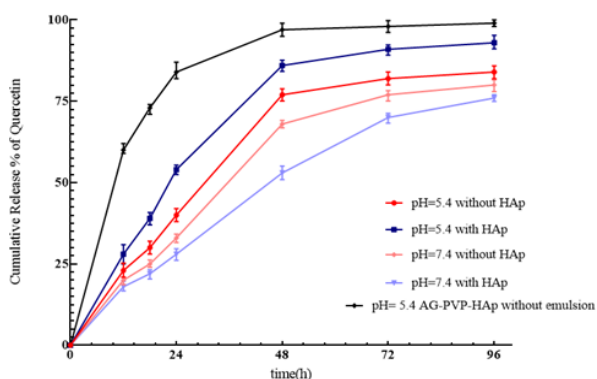
شکل ۷ نمودار رهایش داروی فلوروآراسیل از نانوحامل کیتوسان، کربن نقطه‌ی کوانتومی و آپتامر [۳۴].



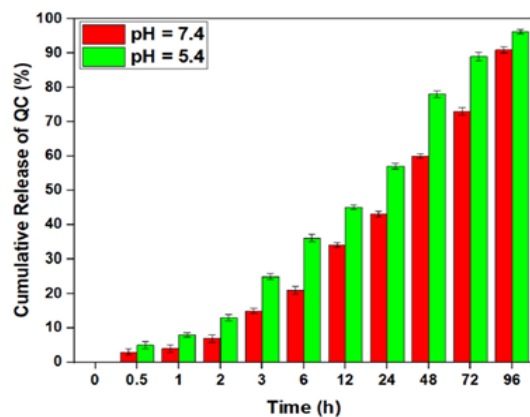
شکل ۱۰ نمودار ره‌ایش داروی دوکسوروبیسین نانوحامل کیتوسان، پلی‌وینیل‌پیرولیدون و نانوذرات اکسید آهن [۴۰].

روی دوکسوروبیسین و کیتوسان در $pH=5/4$ پروتونه می‌شوند و می‌تواند تخریب زنجیره‌های هیدروژل مولکولی را در این شرایط تسریع کند. این نتیجه رفتار حساس به pH نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. با افزودن نانوذرات اکسید آهن، پس از ۴۸ ساعت، ۵۲ درصد دوکسوروبیسین از نانوکامپوزیت‌ها در $pH=7/4$ آزاد شد. این رفتار ماندگاری آهسته و عالی در شرایط اولیه می‌تواند عوارض جانبی دارو را بر روی سلول‌های طبیعی در مدت زمانی که آن‌ها برای رسیدن به سلول‌های تومور طی می‌کنند را کاهش می‌دهد [۴۲]. محققان نانوحامل پیرولیدون-هیدروکسی‌آپاتیت حاوی آگارز را طراحی کردند (شکل ۱۱) [۴۳].

نتایج نشان داد نانوحامل در محیط اسیدی در مدت ۲۴ ساعت مقدار ره‌ایش برابر با ۵۴ درصد دارد و زمانی که از هیدروکسی‌آپاتیت استفاده نشد به مقدار ۴۰ درصد رسید. در بافت سالم ره‌ایش دارو در نانوحامل کم‌تر از نانوحامل پیرولیدون حاوی آگارز بدون حضور هیدروکسی‌آپاتیت



شکل ۱۱ نمودار پروفایل ره‌ایش داروی کوئرستین از نانوحامل پیرولیدون، هیدروکسی‌آپاتیت حاوی آگارز [۴۳].



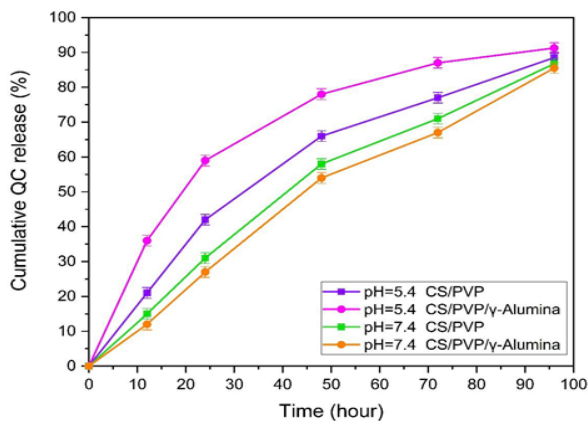
شکل ۹ نمودار ره‌ایش داروی کوئرستین، نانوحامل پلی‌وینیل‌پیرولیدون و پلی‌وینیل‌الکل حاوی نانوذرات اکسیدتیتانیوم [۳۹].

[۳۸]. نتایج نشان داد که بعد از گذشت ۱۲ ساعت ره‌ایش دارو در محیط بافت توموری و بافت سالم به ترتیب برابر با ۴۵ و ۳۳ درصد است. این بدان معناست که نانوحامل ساخته‌شده از چندین ریزمحیط خنثی (Neutral Microenvironments) عبور کرده تا به بافت هدف برسد [۳۹]. مقدار ره‌ایش دارو بعد از ۱۰، ۲۴، و ۵۷ ساعت در محیط اسیدی بیشتر از خنثی است. در pH های پایین، پروتوناسیون گروه‌های کربونیل و هیدروکسیل که پیوندهای هیدروژنی بین پلی‌وینیل‌پیرولیدون و پلی‌وینیل‌الکل و دارو منجر به جدا شدن این پیوندها و افزایش ره‌ایش دارو می‌شود. علاوه بر این، به محسوس شدن داروی بارگذاری‌شده در نانوحامل به همراه امولسیون آب و روغن بیشتر به جلوگیری از ره‌ایش انفجاری و به دست آوردن پروفایل دارای شیب تدریجی (Gradual Profile) کمک می‌کند [۱۲].

لایه روغن سامانه امولسیونی (به‌عنوان غشای کنترل‌کننده) به همراه عامل سطح‌فعال SPAN ۸۰ (به‌عنوان عامل تثبیت‌کننده) به آزادسازی دارو حتی پس از تجزیه ساختار نانوکامپوزیت کمک می‌کند [۳۵].

نانوحامل کیتوسان، پلی‌وینیل‌پیرولیدون و نانوذرات اکسید آهن را برای ره‌ایش داروی ضدسرطان دوکسوروبیسین در رده سلولی سرطان سینه بررسی کردند (شکل ۱۰) [۴۰].

نتایج پروفایل ره‌ایش دارو نشان داد که بعد از ۴۸ ساعت مقدار ره‌ایش دارو در محیط بافت اسیدی برابر با ۶۹ درصد و در بافت سالم برابر با ۵۷ درصد است. به دلیل ضعیف‌تر بودن پیوند H و برهم‌کنش الکترواستاتیکی کیتوسان و پلی‌وینیل‌پیرولیدون در نانوکامپوزیت‌ها در شرایط اسیدی ($pH=5/4$) در مقایسه با شرایط پایه ($pH=7/4$)، داروی بیشتری از نانوکامپوزیت ساخته شده در $pH=5/4$ آزاد می‌شود [۴۱]. علاوه بر این، گروه‌های آمینه

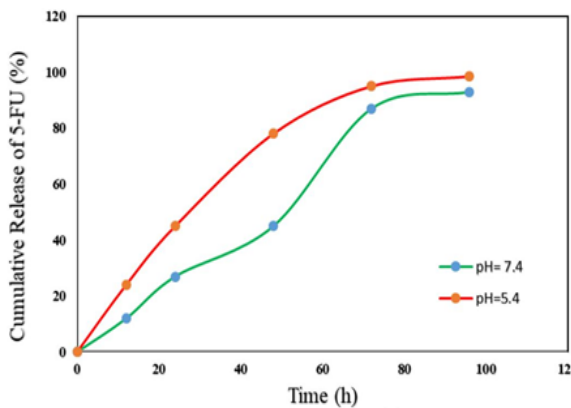


شکل ۱۲ نمودار پروفایل رهائش داروی کوئرستین از نانوحامل کیتوسان- پلی وینیل‌پیرولیدون حاوی نانوذرات آلومینا.

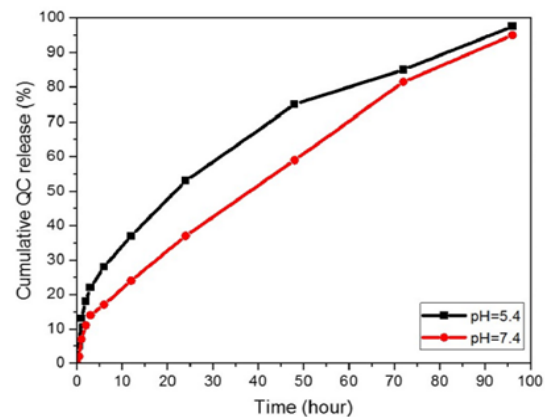
و بدون نانوالومینا بررسی شد. سوخت‌وساز سلول‌های سرطانی غلظت یون‌های H^+ را افزایش می‌دهد که منجر به pH پایین‌تر در بافت تومور در مقایسه با بافت سالم می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱۲، نشان داده شده است، رهائش دارو به pH محیط بستگی دارد. زیرا کیتوسان پلی‌ساکارید حساس به pH بر اساس خواص تورم آن است. با این حال، نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که ۷-آلومینا رفتار حساس به pH نانوکامپوزیت را بهبود بخشیده است [۴۶]. بعد از گذشت زمان ۲۴ ساعت نانوحامل کیتوسان حاوی پلی‌وینیل‌پیرولیدون و دارو در محیط توموری ۴۲ درصد و در محیط بافت سالم ۳۱ درصد رهائش دارو داشته است. گروه‌های آمین باقی‌مانده در کیتوسان در pH کمتر از ۶/۴ پروتونه می‌شوند و پیوندهای هیدروژنی با مولکول‌های آب ایجاد می‌کنند. به دنبال آن، دافعه الکترواستاتیکی بین گروه‌های آمین باعث ایجاد پروتون‌دهی شده شبکه پلیمری می‌شود و آن را تشدید می‌شود و فضای خالی بین زنجیرها افزایش می‌یابد. این افزایش در پلیمر باعث تورم پلیمر شده و افزایش رهائش دارو در محیط اسیدی اتفاق می‌افتد. در مقابل، در $pH=7/4$ ، زنجیرهای پلیمری پروتون‌زدایی و متراکم شده و رهائش دارو آهسته انجام می‌شود. زمانی که از نانوالومینا در نانوحامل استفاده شد، پس از گذشت ۲۴ ساعت رهائش دارو در محیط اسیدی و بافت سالم به ترتیب برابر با ۵۹ و ۲۷ درصد بود. این نتایج نشان داد که حضور نانوالومینا حساسیت به pH را در نانوحامل بهبود می‌بخشد. تراکم لایه‌های کیتوسان با پلی‌وینیل‌پیرولیدون باعث ایجاد رهائش کم‌تر در بافت سالم شده است و در نتیجه به بافت سالم آسیب کم‌تری می‌رسد. با ورود نانوحامل به سلول‌های سرطانی، لایه‌های نانوحامل توسط ریزمحیط‌های درون‌سلولی اسیدی مانند اندوزوم‌ها (Endosomes) تحریک می‌شود که

است. در واقع، برهم‌کنش‌های بین نانوذرات، پلیمرها و دارو، یکپارچگی ساختار نانوکامپوزیت را حفظ می‌کند که منجر به کاهش رهائش نانوحامل در بافت سالم در مقایسه با نمونه‌ی دیگر شده است. پس از ۹۶ ساعت، ۹۳/۵ درصد از کوئرستین در $pH=5/4$ آزاد شد، در حالی که تنها ۷۶ درصد از کوئرستین در $pH=7/4$ آزاد شد [۴۴]. علاوه بر این رهائش تدریجی اولیه قبل از رهائش مداوم کوئرستین در بافت سالم صورت گرفت. همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، رفتار آهسته و تأخیری رهائش در شرایط اولیه، دارو را حین عبور نانوحامل تا رسیدن به سلول‌های تومور حفظ می‌کند. رهائش دارو در محل مورد نظر تفاوت در رفتار رهائش در هر دو محیط است و گروه‌های هیدروکسی‌آپاتیت، باعث رفتار پاسخ‌گو به pH نانوحامل ساخته‌شده است [۴۵]. این خاصیت به انحلال سریع هیدروکسی‌آپاتیت (فسفات‌کلسیم) در شرایط اسیدی به‌دلیل پروتونه‌شدن هیدروکسی‌آپاتیت، نسبت داده می‌شود. این پروتونه‌شدن همراه با پروتونه‌شدن گروه‌های کربونیل در پلی‌وینیل‌پیرولیدون، گروه‌های هیدروکسیل در کوئرستین و آگارز منجر به ایجاد نیروی دافعه بین بار مثبت مجاور در هیدروکسی‌آپاتیت و سایر گروه‌های پروتونه‌شده می‌شود که نیروی دافعه را تشدید می‌کند و انحلال نانوکامپوزیت را تسهیل می‌کند. در نتیجه مقدار داروی آزاد شده افزایش می‌یابد. بنابراین، افزایش نرخ رهاسازی دارو برای نانوحامل ساخته‌شده در بافت اسیدی، می‌تواند به حساسیت گروه‌های هیدروکسی‌آپاتیت و پروتونه‌شدن پلیمرها در pH پایین مربوط باشد [۱۲]. تفاوت معناداری بین سنتز از روش امولسیون و امولسیون دوگانه در پروفایل رهائش دارو از نانوحامل در نمودار مشخص است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیش از ۸۰ درصد دارو در شرایط اسیدی پس از ۲۴ ساعت آزاد شد. این مقدار برای گروهی که در امولسیون دوگانه گنجانده شده بود به ۵۴ درصد کاهش یافت. این به‌دلیل تأثیر لایه میانی روغن در امولسیون دوگانه آب در روغن در آب است. پس از انحلال نانوکامپوزیت، این لایه به‌عنوان غشایی برای کنترل رهائش داروی کوئرستین عمل می‌کند و دوره رهاسازی را طولانی می‌کند. علاوه بر این، حضور پلی‌وینیل‌الکل به‌عنوان عامل سطح‌فعال در فاز آبی امولسیون ثانویه باعث تثبیت بیشتر نانوحامل و طولانی‌تر شدن دوره رهاسازی می‌شود [۲۲].

محققان نانوحامل کیتوسان-پلی‌وینیل‌پیرولیدون حاوی نانوذرات آلومینا را برای رهائش داروی ضدسرطان کوئرستین در رده سلولی سرطان سینه بررسی کردند (شکل ۱۲) [۴۶]. نتایج پروفایل رهائش دارو برای نانوحامل حاوی نانوالومینا



شکل ۱۴ نمودار پروفایل رهایش داروی فلورواوراسیل از نانوحامل کیتوسان حاوی نانوالومینا و نانوذرات اکسید آهن [۴۸].

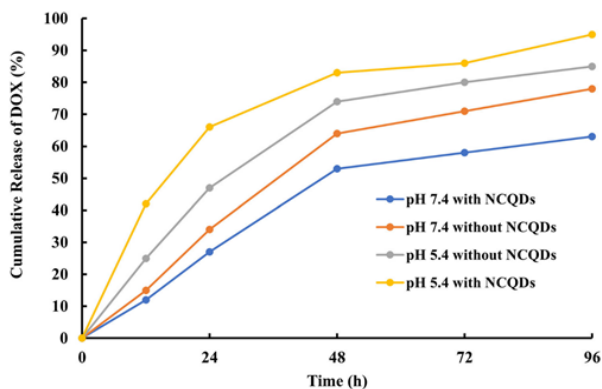


شکل ۱۳ نمودار پروفایل رهایش داروی کوئرستین از نانوحامل پلی آکرلیک اسید، پلی وینیل پیرولیدون [۴۷].

در محیط اسیدی سلول‌های سرطانی با سازوکار هدف‌گیری غیرفعال می‌شود و در نتیجه اثرات سمی دارو بر روی سلول‌های غیرسرطانی کاهش می‌یابد [۳۲].

در مطالعه‌ی دیگری نانوحامل حاوی نانولوله‌های کربنی چنددیواره و کربوکسی‌هیدرات لیگاند برای رهایش داروی دوکسوروبیسین در رده سلولی سرطان سینه بررسی شد. نتایج نشان داد که نانولوله‌های کربنی چنددیواره در ریزمحیط تومور با توجه به pH آنجا، داروی بیشتری رها می‌کنند [۴۹]. علاوه بر این، رهایش دارو در طول گردش خون و در محل‌های بافت طبیعی در (pH=7/4) بسیار کمتر خواهد بود که به کاهش عوارض جانبی دارو کمک می‌کند [۵۰].

نانوحامل کیتوسان، نانورس و نانوذرات کربن نقطه‌ی کوانتومی حاوی نیتروژن برای رهایش داروی ضدسرطان دوکسوروبیسین در رده سلولی سرطان سینه بررسی شدند (شکل ۱۵) [۵۰]. همان‌طور که در تصاویر مشخص است در ۱۲ ساعت اول،



شکل ۱۵ نمودار پروفایل رهایش داروی دوکسوروبیسین از نانوحامل کیتوسان، نانورس و نانوذرات کربن نقطه‌ی کوانتومی حاوی نیتروژن [۵۰].

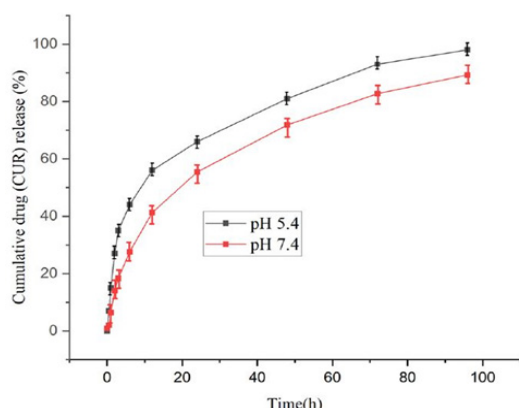
منجر به متورم‌شدن سریع و رهایش دارو در داخل سلول‌های سرطانی می‌شود [۱۲].

نانوحامل پلی آکرلیک اسید، پلی وینیل پیرولیدون و داروی ضدسرطان کوئرستین در رده سلولی سرطان سینه بررسی کردند (شکل ۱۳). نتایج نشان می‌دهد که بعد از گذشت ۱۲ و ۲۴ ساعت در محیط اسیدی رهایش دارو به ترتیب برابر با ۳۷ و ۵۳ درصد بود و برای بافت سالم به ترتیب برابر با ۲۴ و ۳۷ درصد گزارش شد [۴۷].

در فاز اصلی رهایش سریع مقدار محدودی دارو روی سطح میکرومولسیون رها شد، در حالی که فاز تأخیری ناشی از نفوذ است. رهایش طولانی‌مدت در نانوحامل منجر به توزیع منظم دارو و کاهش عوارض جانبی می‌شود [۳۳].

محققان نانوحامل کیتوسان حاوی نانوالومینا و نانوذرات اکسید آهن را برای داروی ضدسرطان، ۵ فلورواوراسیل در رده سلولی سرطان سینه بررسی کردند (شکل ۱۴) [۴۸].

نتایج نشان داد که در محیط اسیدی پس از گذشت ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۹۶ ساعت به ترتیب ۸۷، ۴۵، ۲۷، ۱۲ و ۹۳ درصد از دارو مورد رهایش قرار می‌گیرد. همچنین در محیط بافت سالم مقدار رهایش دارو در همان مقدار ساعات به ترتیب برابر با ۹۸، ۷۸، ۴۵، ۲۴ و ۹۸/۵ درصد است. مقایسه مقادیر به دست آمده در دو pH نشان‌دهنده مقدار بیشتری از داروی آزاد شده در pH اسیدی در مقایسه با pH=7/4 است که حساسیت این سامانه دارورسانی را تأیید می‌کند [۱۸]. سلول‌های سرطانی به دلیل تکثیر بیش از حد و کمبود اکسیژن کافی، وارد مسیرهای بی‌هوایی (Anaerobic) می‌شوند و اسیدلاکتیک را با pH کمتر از بافت‌های طبیعی تولید می‌کنند. در نتیجه این سامانه دارورسانی دارای قابلیت رهاسازی کنترل‌شده و خاص است. این دارو

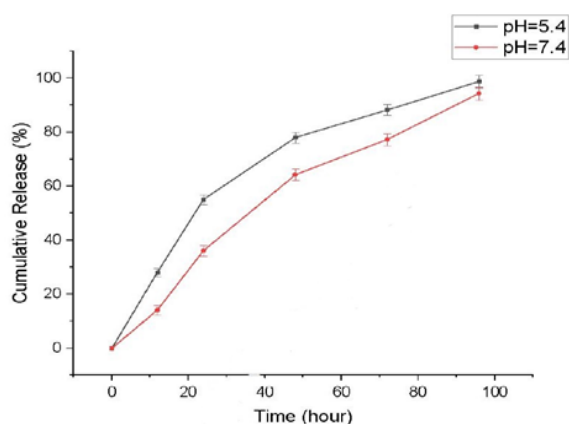


شکل ۱۶ نمودار پروفایل رهائش داروی کورکومین از نانوحامل کیتوسان حاوی ژلاتین و نانوذرات کربن نقطه‌ی کوانتومی [۴۲].

بود. بر این اساس نانوحامل ساخته شده می‌تواند ویژگی‌های حساس به pH را داشته باشد و در محیط توموری، رهائش بهتری داشته باشد [۴۳].

محققان نانوحامل حاوی کربوکسی‌متیل سلولوز، ژلاتین و نانوذرات چارچوب آلی فلزی از نوع ایمیدازولات زئولیتی (ZIF-8) را برای بهبود رهائش داروی ضدسرطان کوئرستین در رده سلولی سرطان سینه بررسی کردند [۴۴].

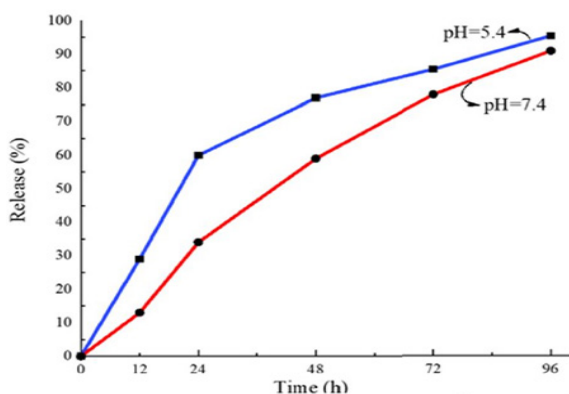
همان‌طور که در شکل ۱۷، نشان داده شده است، در هیچ‌یک از محیط‌ها هیچ رهائش اولیه انفجاری‌ای وجود نداشت و رهاسازی به صورت کنترل شده و آهسته اتفاق افتاد. تفاوت بین دو محیط در ۲۴ ساعت بیشتر بود، جایی که ۵۳ درصد از دارو در محیط اسیدی در مقایسه با ۳۸ درصد در محیط خنثی آزاد شد. سرعت انتشار در محیط اسیدی در طول مدت آزمایش بالاتر بود. در مقایسه با گزارش‌های قبلی در مورد رهائش این



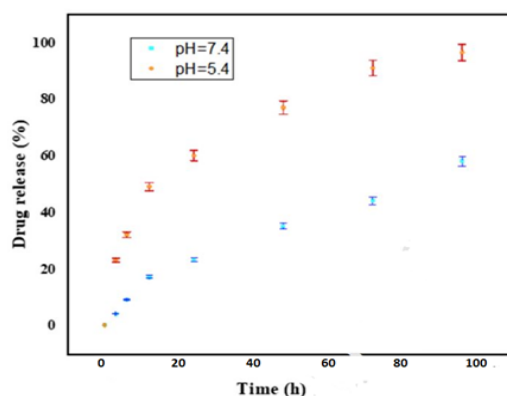
شکل ۱۷ نمودار پروفایل رهائش داروی کوئرستین از کربوکسی‌متیل سلولوز، ژلاتین و نانوذرات چارچوب آلی فلزی [۴۵].

رهائش به صورت انفجاری است که به دلیل جذب مقداری دارو در سطح نانوحامل است. گرادپان غلظت زیاد دارو و تورم می‌شود. همچنین رهائش دارو در نانوحامل بدون حضور نانوذرات نقطه‌ی کوانتومی در محیط اسیدی و بافت سالم به ترتیب برابر با مقادیر ۷۴ و ۶۴ درصد است. رهائش بیشتر دارو در محیط اسیدی به دلیل پیوند H ضعیف‌تر و برهم‌کنش الکترواستاتیک بین نانوکامپوزیت‌های کیتوسان و نانورس است [۳۹]. در محیط اسیدی، گروه‌های آمینه دارو و کیتوسان، پروتونه می‌شوند و تجزیه زنجیره‌های هیدروژل پلیمری را تسریع می‌کنند. زمانی که نانوذرات نقطه‌ی کوانتومی در نانوحامل استفاده می‌شود، پس از گذشت ۲۴ ساعت، مقدار ۶۷ درصد از دارو آزاد می‌شود. این در حالی است که در زمان مشابه، برای نانوحامل فاقد نانوذرات کوانتوم، مقدار ۴۷ درصد دارو آزاد می‌شود. در بافت سالم در مدت ۲۴ ساعت برای نانوحامل فاقد نانوذره و همچنین نانوحامل حاوی نانوذره به ترتیب برابر با ۲۷ و ۳۴ درصد است. در واقع، پروتونه شدن گروه‌های آمین، تورم و تخریب زنجیره‌های هیدروژل و بی‌ثباتی ساختار نانوحامل منجر به رهائش داروی بیشتری در نانوحامل فاقد نانوذرات نسبت به نانوحامل حاوی نانوذرات شد. بنابراین حضور نانوذرات نقطه‌ی کوانتومی نیتروژن‌دار شده، باعث بهبود بارگذاری دارو شده است [۴۰]. این نوع نانوذره با گروه‌های آمینی با بار مثبتی که دارد، می‌تواند باعث تغییر ساختار نانوحامل شده و رهائش دارو را منجر شود. گروه‌های آمینه پروتونه شده در ساختار کیتوسان و نانوذرات نقطه‌ی کوانتومی نیتروژن‌دار شده در محیط‌های کم‌تر از pH اسیدی باعث به هم‌ریختن ساختار (Disrupted) و عدم برهم‌کنش‌های مناسب الکترواستاتیکی بین اجزای نانوحامل می‌شوند. این امر منجر به بهبود نفوذ بافر در داخل ماتریس نانوحامل و در نتیجه افزایش نرخ رهائش می‌شود. در نتیجه زمانی که مقدار رهائش دارو در بافت اسیدی بیشتر از بافت سالم باشد، باعث ایجاد رهائش بهتر دارو در محیط میکروتومور و عوارض جانبی کمتر در بدن انسان می‌شود [۴۱].

نانوحامل کیتوسان حاوی ژلاتین، نانوذرات کربن نقطه‌ی کوانتومی را برای بهبود رهائش داروی ضدسرطان کورکومین در رده سلولی سرطان مغز بررسی کردند. (شکل ۱۶) [۴۲]. نتایج نشان می‌دهد که الگوهای رهائش دارو در هر دو pH با روند تدریجی افزایشی و شیب تقریباً مساوی ثابت تر شده است. در نهایت، مقدار داروی کورکومین در محیط اسیدی پس از ۹۶ ساعت از دوره آزمایش، بیش از ۹۸ درصد بود، در حالی که این مقدار در بافت سالم در همان مقیاس زمانی، ۸۱ درصد



شکل ۱۹ نمودار رهائش داروی کوئرتستین از نانوحامل حاوی پلی‌وینیل‌پیرولیدون، ژلاتین حاوی نانوذرات اکسید گرافن [۴۹].



شکل ۱۸ نمودار پروفایل رهائش داروی کورکومین از نانوحامل کربوکسی‌متیل سلولز، نشاسته حاوی نانوذرات اکسیدگرافن کاهش‌یافته [۴۷].

درصد و برای بافت اسیدی ۹۵/۵ درصد بود [۴۹]. سنتز به روش نانوامولسیون دوگانه، امولسیون باعث می‌شود تا به‌عنوان غشا در اطراف نانوکامپوزیت عمل کند و نیز باعث حفظ بهتر دارو می‌شود. لایه میانی روغن باعث کنترل رهائش دارو می‌شود و زمان رهائش را افزایش می‌دهد [۵۰] نتایج به‌دست آمده در زمان‌های مختلف، حساسیت به pH در نانوکامپوزیت را تأیید می‌کند. این دارو در پاسخ به pH موجود در ریزمحیط تومور آزاد می‌شود که در آن مولکول‌های فعال زیستی می‌توانند تعادل متابولیک طبیعی را بر هم بزنند. از نظر مکانیکی، سامانه‌های دارورسانی حساس به pH در محیط‌های اسیدی غیرپایدار می‌شوند. سپس دارو به‌صورت گزینشی می‌تواند از غشای چربی دوست به‌عنوان هدف‌گیری خاص در محل تومور عبور کند [۴۷].

محققان نانوحامل پایه کیتوسان حاوی نشاسته، مولیبدینوم‌دی‌سولفید برای رهائش داروی کورکومین (رده سلولی سرطان سینه) را بررسی کردند. نانوکامپوزیت طراحی شده پس از ۲۴ ساعت، داروها را در pH=۵/۴ سریع‌تر آزاد می‌کند. این رفتار حساسیت نانوکامپوزیت سنتز شده به pH اسیدی را نشان می‌دهد. علاوه بر این، پس از ۹۶ ساعت، ۹۰ درصد از دارو در pH=۵/۴ آزاد شد، در حالی که تنها ۷۹ درصد در pH=۷/۴ رهائش داشت. آزمایش به مدت ۹۶ ساعت انجام شد و این آزمایش برای مقایسه در دو pH طراحی شده است. با بررسی نتایج تعیین‌شده از حساسیت نانوکامپوزیت به محیط اسیدی، رهائش پایدار دارو در زمان‌های مختلف تأیید می‌شود [۴۴].

نانوحامل کیتوسان، نانورس و نانوذرات اکسید آهن برای رهائش داروی ضدسرطان کوئرتستین در رده سلولی سرطان سینه بررسی شدند. نتایج نشان داد که، میزان رهائش داروی کوئرتستین در محیط شرایط تومور (pH=۵/۴) در مقایسه با محیط

نوع نانوذرات، ترکیب این مواد منجر به رهائش کنترل‌شده در مدت زمان طولانی بدون رهائش اولیه انفجاری شد. لایه لیپیدی بین دو فاز آبی باعث افزایش آهسته رهائش داروها شد. همچنین سنتز نانوحامل به روش نانوامولسیون دوگانه باعث رهائش آهسته دارو در نانوحامل شده است [۴۶].

محققان نانوحامل کربوکسی‌متیل سلولز، نشاسته حاوی نانوذرات اکسیدگرافن کاهش‌یافته و داروی کورکومین را در رده سلولی سرطان سینه بررسی کردند (شکل ۱۸) [۴۷].

بر اساس نتایج، پس از ۲۴ ساعت، ۶۰ درصد از دارو در محیط اسیدی آزاد شد، در حالی که این میزان در بافت سالم به‌طور قابل‌توجهی کم‌تر بود. در ۷۲ ساعت، تقریباً ۹۱ درصد از کورکومین در بافت توموری آزاد شد، در حالی که تنها ۸۳ درصد در بافت سالم رهائش داشت. این نتایج حساسیت به pH نانوحامل ساخته شده را تأیید می‌کند و منجر به آزادسازی موثرتر دارو در محیط اسیدی می‌شود. در این کار از فرایند امولسیون برای تهیه نانوحامل و افزایش پایداری آن استفاده شد. کربوکسی‌متیل سلولز و نشاسته لایه ژل بیرونی اطراف ورقه‌های اکسیدگرافن کاهش‌یافته حاوی کورکومین را تشکیل می‌دهند و به‌دلیل حساسیت به pH، در کربوکسی‌متیل سلولز و نشاسته، دارو به روشی حساس به pH از لایه‌های اکسیدگرافن آزاد می‌شود [۴۸].

در مطالعه‌ی دیگری نانوحامل حاوی پلی‌وینیل‌پیرولیدون، ژلاتین حاوی نانوذرات اکسیدگرافن و داروی کوئرتستین در رده سلولی سرطان سینه بررسی شد (شکل ۱۹) [۴۹].

نتایج این تحقیق نشان داد رهائش دارو در محیط بافت سالم و بافت توموری به ترتیب ۳۴ و ۶۰ درصد است. همچنین بعد از ۹۶ ساعت مقدار رهائش برای بافت سالم برابر با ۹۱

ساعت اول، درصد داروی آزاد شده برای محیط اسیدی و خنثی به ترتیب ۹۴ و ۴۹ درصد است. اختلاف زیاد بین درصد انتشار دو محیط، حساسیت به pH نانوحامل سنتز شده را نشان می‌دهد. دلیل حساسیت به pH نانوحامل را می‌توان به پروتونه شدن گروه‌های آمین و هیدروکسیل اجزای پلیمری نسبت داد که منجر به تشکیل نیروهای دافعه بین آن‌ها و در نتیجه از هم پاشیدگی ساختار نانوذرات می‌شود. جدا از فعل و انفعالات شیمیایی بین دارو و کیتوسان، آگارز و ۷-آلومینا، عامل دیگری است که به پروفایل رهائش پایدار کمک می‌کند، سامانه امولسیون دوگانه آب در روغن در آب است. لایه میانی که چربی دوست است، رهائش دارو را کنترل می‌کند و از رهائش انفجاری جلوگیری می‌کند. همچنین وجود اجزای سطح فعال به حفظ یکپارچگی ساختاری لایه‌های امولسیونی کمک می‌کند تا پس از متلاشی شدن شبکه پلیمری، ترکیدگی ایجاد شود [۵۰].

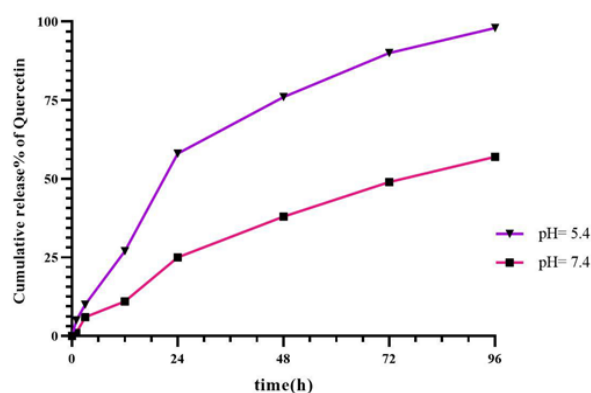
محققان نانوحامل کیتوسان، حاوی نانوذرات اکسید آهن و آگارز را طراحی کردند. در ابتدا داروی کورکومین در این نانوحامل بارگذاری شد و در رده سلولی سرطان سینه، تحقیقات در مورد رهائش دارو انجام شد [۴۳]. نتایج نشان داد که در ۶ ساعت اول، رهائش سریع دارو رخ داد که به دلیل ذرات دارویی بود که روی سطح نانوحامل به هم متصل شده بودند. بعد از ۷۲ ساعت، از آنجایی که غلظت دارو باقی مانده است، سرعت رهائش به میزان قابل توجهی کاهش یافت. به عنوان مثال، در ۴۸ ساعت اول، داروی رهائشده از نانوکامپوزیت‌های $Fe_3O_4/CS/AG$ و CS/AG که وارد محیط سرطانی می‌شوند به ترتیب ۳۳ و ۲۶ درصد بیشتر از آن‌هایی بودند که در $pH=7/4$ آزاد شدند. این رفتار، حساسیت به pH نانوکامپوزیت سنتز شده را نشان می‌دهد [۴۴].

در پژوهشی دیگر نانوکامپوزیت پلی‌آکریلیک اسید حاوی کربوکسی‌متیل سلولز و نانوهالوزیت برای رهائش داروی کورکومین در رده سلولی سرطان سینه بررسی شد [۴۶]. پس از اضافه کردن نانوهالوزیت به کامپوزیت حاوی دارو، زنجیره‌های پلیمری از آزاد شدن دارو از نانوهالوزیت جلوگیری می‌کنند، در نتیجه رهاسازی کنترل شده مشاهده می‌شود. در واقع زنجیره‌های پلیمری انتهای لوله‌های نانوهالوزیت را می‌بندند و به همین دلیل داروی کورکومین راهی برای خروج از نانوهالوزیت پیدا نمی‌کند. در سامانه‌های دارورسانی، افزایش رهائش در محیط سرطانی نسبت به سامانه‌های فیزیولوژیکی به عنوان مزیتی برای کاهش سمیت بر روی بافت سالم در نظر گرفته می‌شود. از سوی دیگر، رهائش انفجاری کورکومین در pH اسیدی در

فیزیولوژیکی ($pH=7/4$) بیشتر بود که حساسیت pH نانوحامل را ثابت می‌کند. رهاسازی سریع اولیه داروی کوئرستین به دلیل حضور مقدار کمی از دارو بر روی سطح نانوکامپوزیت است. در حالی که رهائش آهسته از پدیده نفوذ حاصل می‌شود. رهائش کنترل شده دارو، باعث محدود کردن عوارض جانبی و هدر رفتن کمتر دارو می‌شود. بنابراین، این نانوحامل می‌تواند به عنوان نانوحامل ضدباکتری برای کورستین برای سامانه دارورسانی هدفمند در زمینه درمان سرطان استفاده شود [۴۶-۴۴].

نانوحامل کیتوسان، نانو هالوزیت، حاوی نانوذرات گرافیت نیتريد کربن، برای رهائش داروی ضدسرطان کوئرستین در رده سلولی سرطان سینه بررسی شد (شکل ۲۰) [۴۷]. نتایج نشان داد در ۲۴ ساعت اول، رهائش دارو از نانوحامل در محیط اسیدی بیشتر از محیط بازی است. این مقدار به ترتیب در محیط اسیدی و بازی برابر با ۵۸ و ۲۵ درصد است. این بدان معناست که برهم کنش الکترواستاتیکی و پیوند هیدروژنی بین دارو و نانوحامل در محیط اسیدی ضعیف تر است. همچنین بعد از ۴۸ ساعت مقدار رهائش دارو در محیط اسیدی برابر با ۷۶ درصد و در محیط بازی برابر با ۳۸ درصد است. در این راستا، با وجود این که داروی مدل، از سلول‌های طبیعی در شرایط اولیه عبور می‌کند تا به سلول‌های سرطانی نزدیک شود، اولین رهائش آهسته دارو قبل از رهائش طولانی مدت در $pH=7/4$ بود. رفتار رهائش آهسته دارو، ساختار نانوحامل، عوارض جانبی دارو در $pH=7/4$ را محدود می‌کند. این سازوکار رهائش دارو، نشان‌دهنده رفتار حساس به pH است [۴۸].

نانوحامل کیتوسان، آگارز، حاوی نانوذرات گاما آلومینا، برای رهائش داروی ضدسرطان، ۵ فلواوراسیل در رده سلولی سرطان سینه بررسی شد (شکل ۲۱) [۴۹]. نتایج نشان داد که در ۴۸

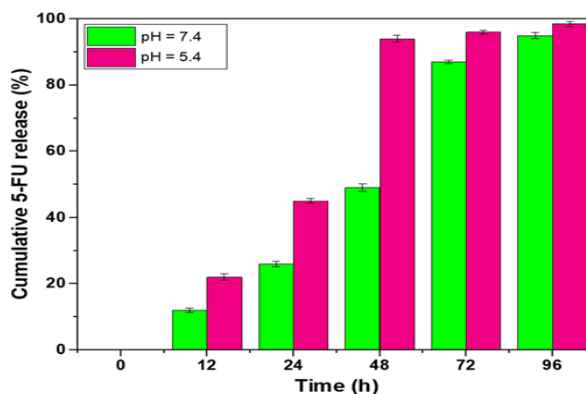


شکل ۲۰ نمودار رهائش داروی نانوحامل کیتوسان، نانو هالوزیت، حاوی نانوذرات گرافیت نیتريد کربن و داروی کوئرستین [۴۸].

سیتیکی کورسمیر پیاس برای این سامانه قابل استفاده است و داروی ساخته شده از مواد پلیمری تشکیل شده است [۴۸-۵۱].

۳ نتیجه گیری

در این پژوهش به بررسی پروفایل رهایش داروی نانوحامل‌های ضدسرطان پرداخته شد. به‌عنوان مثال در نانوحامل‌های پایه کیتوسان، دلیل رهایش بهتر را می‌توان نقطه ایزوالکتریک کیتوسان دانست. نقطه ایزوالکتریک کیتوسان حدود ۶/۵ است و در زیر این نقطه، پلیمر پروتونه، آب‌دوست‌تر و متورم می‌شود و به دارو اجازه می‌دهد تا از طریق منافذ حامل نفوذ کند. بنابراین، ساختار آب‌دوست‌تر کیتوسان باعث افزایش رهایش بیشتر دارو می‌شود. روند رهایش دارو در بافت اسیدی بیشتر از بافت سالم بود که نشان از حساسیت نانوحامل به pH دارد و مشخص می‌شود که دارو در محیط اسیدی بهتر آزاد می‌شود. در محیط بافت سالم، سرعت رهاسازی آهسته است که برای کاربرد رهایش دارو مناسب است، زیرا آسیب به سلول‌های طبیعی را کاهش می‌دهد و منجر به کاهش عوارض جانبی می‌شود. در محیط اسیدی گروه‌های هیدروکسیل مولکول کورکومین ضعیف می‌شوند. این پیوند ضعیف باعث افزایش آب‌دوستی و حلالیت بین نانوحامل و دارو می‌شود. به عبارت دیگر، پیوند هیدروژنی در محیط بافت سالم، باعث افزایش پایداری می‌شود. در روش امولسیون دوگانه، لایه روغن سامانه امولسیون (به‌عنوان غشای کنترل‌کننده) به همراه عامل سطح‌فعال ۸۰ SPAN (به‌عنوان عامل تثبیت‌کننده) به آزادسازی دارو حتی پس از تجزیه ساختار نانوکامپوزیت کمک می‌کند. همچنین لایه لیپیدی بین دو فاز آبی، باعث رهایش آهسته داروها شد.



شکل ۲۱ نمودار رهایش داروی نانوحامل کیتوسان، آگارز، حاوی نانوذرات گاما آلومینا و داروی ۵ فلوروراسیل [۵۰].

ساعات اولیه، پتانسیل بالای هیدروژل توسعه‌یافته را برای سرکوب سلول‌های سرطانی نشان می‌دهد [۴۴]. نانوکامپوزیت پلی‌آکرلیک‌اسید حاوی پلی‌وینیل‌پیرولیدون و نانولوله‌های کربنی برای رهایش داروی ۵ فلوروراسیل در رده سلولی سرطان سینه بررسی شد. نتایج رهایش دارو نشان داد که این کامپوزیت می‌تواند گزینه‌ی مناسبی برای رهایش دارو در محیط توموری باشد [۴۷].

نانوحامل پایه کیتوسان حاوی نانوکربن نقطه‌ی کوانتومی و نانوآکسید آهن برای رده سلولی سرطان سینه و رهایش داروی کورکومین استفاده شد. برهمکنش الکترواستاتیکی بین نقاط کوانتومی کربن و کیتوسان در نتیجه پروتونه‌شدن کربوکسیل و آمین از بین می‌رود. به همین دلیل رهایش کورکومین در شرایط اسیدی سریع‌تر اتفاق می‌افتد. این نتیجه قابل قبول است؛ زیرا مدل

مراجع

1. Tang J.D., Mura C., Lampe K.J., Stimuli-Responsive, Pentapeptide, Nanofiber Hydrogel for Tissue Engineering, *Journal of the American Chemical Society*, 141, 4886-99, **2019**.
2. Khorasani MT., Joorabloo A., Adeli H., Mansoori-Moghadam Z., Moghaddam A., Design and Optimization of Process Parameters of Polyvinyl (alcohol)/ Chitosan/Nano Zinc Oxide Hydrogels as Wound Healing Materials, *Carbohydrate Polymers*, 207, 542-54, **2019**.
3. Ali A., Ahmed S., A Review on Chitosan and its Nanocomposites in Drug Delivery, *International Journal of Biology Macromolecule*, 109, 273-86, **2018**.
4. Haraguchi K., Nanocomposite Hydrogels, *Current Opinion Solid State Material Science*, 11:47-54, **2017**.
5. Satarkar NS., Biswal D., Hilt JZ., Hydrogel Nanocomposites: A Review of Applications as Remote Controlled Biomaterials, *Soft Matter*, 6, 2364-71, **2010**.
6. Gooneh-Farahani S., Naimi-Jamal MR., Naghib SM., Stimuli-responsive Grapheme Incorporated Multifunctional Chitosan for Drug Delivery Applications: A Review, *Expert Opinion Drug Delivery*, 16, 79-99, **2019**.
7. Kaur R., Kaur S., Roles of Polymers in Drug Delivery, *Journal of Drug Delivery*, 4, 32, **2014**.
8. Laftah WA., Hashim S., Ibrahim AN., Polymer Hydrogels: A Review, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 50, 1475-86, **2011**.
9. Zhao F., Yao D., Guo R., Deng L., Dong A., Zhang J., Composites of Polymer Hydrogels and Nanoparticulate Systems for Biomedical and Pharmaceutical Applications, *Nanomaterial*, 5, 2054-130, **2015**.
10. Sannino A., Demitri C., Madaghiele M., Biodegradable Cellulosebased Hydrogels: Design and Applications. *Material*, 2, 353- 73, **2019**.
11. Ma J., Li X., Bao Y., Advances in Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels, *RSC Advances*, 5, 59745-57, **2015**.
12. Gholamali I., Stimuli-Responsive Polysaccharide Hydrogels for Biomedical Applications: A Review, *Regenerative Engineering and Translational Medicine*, 7, 1- 24, **2019**.
13. HeM., Zhao Y., Duan J., Wang Z., ChenY., Zhang L., Fast Contact of Solid-Liquid Interface Created High Strength Multi-layered Cellulose Hydrogels with Controllable Size, *ACS Applied Material Interfaces*, 6, 1872-8, **2014**.
14. Qiu X., Hu S., Smart., Materials Based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties and Applications, *Material*, 6, 738- 81, **2013**.
15. Barkhordari S., Yadollahi M., Carboxymethyl Cellulose Capsulated Layered Double Hydroxides/Drug Nanohybrids for Cephalexin Oral Delivery, *Applied Clay Science*, 121, 77-85, **2016**.
16. Yadollahi M., Gholamali I., Namazi H., Aghazadeh M., Synthesis and Characterization of Antibacterial Carboxymethyl Cellulose/ZnO Nanocomposite Hydrogels, *International Journal of Biological Macromolecules*, 74, 136-41, **2015**.
17. Yadollahi M., Namazi H., Aghazadeh M., Antibacterial Carboxymethyl Cellulose/Ag Nanocomposite Hydrogels Crosslinked with Layered Double Hydroxides, *International Journal of Biological Macromolecules*, 79, 269-77, **2015**.
18. Yadollahi M., Gholamali I., Namazi H., Aghazadeh M., Synthesis and Characterization of Antibacterial Carboxymethylcellulose/CuO Bio-Nanocomposite Hydrogels, *International Journal of Biological Macromolecules*, 73, 109-14, **2014**.
19. Gholamali I., Facile Preparation of Carboxymethyl Cellulose/Cu Bio-Nanocomposite Hydrogels for Controlled Release of Ibuprofen, *Regenerative Engineering and Translational Medicine*, 6, 115, 24, **2020**.
20. Foroutan R., Ahmadlouydarab M., Ramavandi B., Mohammadi R., Studying the Physicochemical Characteristics and Metals Adsorptive Behavior of CMC-g-HAp/Fe₃O₄ Nanobiocomposite., *The Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 6049, 58, **2018**.
21. Shen J., Song Z., Qian X., Yang F., Carboxymethyl Cellulose, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 511, 201-11, **2019**.
22. Che Nan NF., Zainuddin N., Ahmad M., Preparation and Swelling Study of CMC Hydrogel as Potential Superabsorbent, *Journal of Science & Technology*, 27, 489-98, **2019**.
23. Behzadi Nia S., Pooresmaeil M., Namazi H., Carboxymethyl Cellulose/ Layered Double Hydroxides Bio-Nanocomposite Hydrogel: a Controlled Amoxicillin Nanocarrier for Colonic Bacterial Infections Treatment, *International Journal of Biological Macromolecules*, 155, 1401-9, **2020**.
24. Youssef AM., El-Sayed SM., Bionanocomposites Materials for Food Packaging Applications: Concepts and Future Outlook, *Carbohydrate Polymers*, 193, 19-27, **2018**.
25. Rakhshaei R., Namazi H. A., Potential Bioactive Wound Dressing Based on Carboxymethyl Cellulose/ZnO Impregnated MCM-41 Nanocomposite Hydrogel, *Materials Science and Engineering: C*, 73, 456-64, **2017**.

26. Javanbakht S., Shaabani A., Carboxymethyl Cellulose-Based Oral Delivery Systems, *International Journal of Biological Macromolecules*, 133, 9–21, **2019**.
27. Farhoudian S., Yadollahi M., Namazi H., Facile Synthesis of Antibacterial Chitosan/CuO Bio-Nanocomposite Hydrogel Beads, *International Journal of Biological Macromolecules*, 82, 837–843, **2016**.
28. Upadhyaya L., Singh J., Agarwal V., Tewari RP., The Implications of Recent Advances in Carboxymethyl Chitosan Based Targeted Drug Delivery and Tissue Engineering Applications, *Journal of Control Release*, 186, 54–87, **2014**.
29. Yamada M., Foote M., Prow T.W., Therapeutic Gold, Silver, and Platinum Nanoparticles, *Wires Nanomed Nanobiotechnology*, 7, 428–445, **2015**.
30. Khorasani MT., Joorabloo A., Moghaddam A., Shamsi H., Mansoori M.Z., Incorporation of ZnO Nanoparticles into Heparinized Polyvinyl Alcohol/Chitosan Hydrogels for Wound Dressing Application, *International Journal of Biological Macromolecules*, 114, 1203–15, **2018**.
31. Chen R., Chen Q., Huo D., Ding Y., Hu Y., Jiang X., In situ Formation of Chitosan-Gold Hybrid Hydrogel and Its Application For Drug Delivery, *Colloid Surface B: Biointerfac*, 97, 132–1377, **2012**.
32. Li T., Zhang M., Wang J., Wang T., Yao Y., Zhang X., Thermosensitive Hydrogel Co-loaded with Gold Nanoparticles and Doxorubicin for Effective Chemoradiotherapy, *Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists*, 18, 146–55, **2016**.
33. Zhang Z., He Z., Liang R., Ma Y., Huang W., Jiang R., Fabrication of a Micellar Supramolecular Hydrogel for Ocular Drug Delivery, *Biomacromolecules*, 17, 798, 807, **2016**.
34. Satarkar NS., Biswal D., Hilt JZ., Hydrogel Nanocomposites: A Review of Applications as Remote Controlled Biomaterials, *Soft Matter*, 6, 2364–71, **2010**.
35. Sun X., Liu C., Omer AM., Lu W., Zhang S., Jiang X., pH Sensitive ZnO/Carboxymethyl Cellulose/Chitosan Bionanocomposite Beads for Colon-specific Release of 5-fluorouracil, *International Journal of Biological Macromolecules*, 128, 468–79, **2019**.
36. Gholamali I., Hosseini SN., Alipour E., Yadollahi M., Preparation and Characterization of Oxidized Starch/CuO nanocomposite Hydrogels Applicable in a Drug Delivery System. *Starch/Stärke*, 71, 1800118, **2019**.
37. Karami M. H., Kalae M. R., Investigation of Curing Kinetics Modeling of Epoxy Nanocomposites in the Presence of Nano Graphene Oxide: A Review Study, *Iranian Chemical Engineering Journal*, 21(124), 71-83, **2022**.
38. Karami M. H., Kalae M.R., Khajavi R., Moradi O., Zaarei D., Effect of Nano Diamond on Thermal Behavior and Thermal Stability of Epoxy Resin, *Nano World*, 18, 11-19, **2022**.
39. Lombardo D., Kiselev MA., Caccamo MT., Smart Nanoparticles for Drug Delivery Application: Development of Versatile Nanocarrier Platforms in Biotechnology and Nanomedicine, *International Journal of Nanomedicine*, 1-29, **2019**.
40. Karami M.H., Abdouss M., Kalae M.R., Moradi O., Investigating the Antibacterial Properties of Chitosan Nanocomposites Containing Metal Nanoparticles for Using in Wound Healings: A Review Study, *Basparesh*, In Press, **2023**.
41. Qiu X., Hu S., Smart Materials Based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties, and Applications, *Materials*, 6, 738–81, **2013**.
42. Karami M.H., Kalae M.R., Khajavi R., Moradi O., Zaarei D., Thermal Degradation Kinetics of Epoxy Resin Modified with Elastomeric Nanoparticles, *Advanced Composite and Hybrid Materials*, 5, 390-401, **2022**.
43. Karami M.H., Kalae M.R., Mazinani S., Shakiba M., Shafiei N.S., Abdouss M., Beig Mohammadi A., Zhao W., Koosha M., Song Z., Li T., Curing Kinetics Modeling of Epoxy Modified by Fully Vulcanized Elastomer Nanoparticles Using Rheometry Method, *Molecules*, 27, 2870, **2022**.
44. Patra J.K., Das G., Fraceto L.F., Campos E.V., Del Pilar Rodriguez-Torres M., Acosta-Torres LS., Diaz-Torres L.A., Grillo R., Swamy M.K., Sharma S., Habtemariam S., Nano Based Drug Delivery Systems: Recent Developments and Future Prospects, *J. Nanobiotechnology*, 16, 1-33, **2018**.
45. Xie X., Zhang Y., Li F., Lv T., Li Z., Chen H., Jia L., Gao Y., Challenges and Opportunities from Basic Cancer Biology for Nanomedicine for Targeted Drug Delivery., *Current Cancer Drug Targets*, 19, 257-276, **2019**.
46. Pattni B.S., Chupin V.V., Torchilin V.P., New Developments in Liposomal Drug Delivery., *Chemical Reviews*, 115, 10938–10966, **2015**.
47. Abu-Thabit N.Y., Makhlof A.S., Historical Development of Drug Delivery Systems: From Conventional Macroscale to Controlled, Targeted, and Responsive Nanoscale Systems., *Woodhead Publishing, Holland*, 3-41, **2018**.
48. Weinberg B.D., Blanco E., Gao J., Polymer Implants for Intratumoral Drug Delivery and Cancer Therapy, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 97, 1681–1702, **2008**.
49. Jia X., He J., Shen L., Chen J., Wei Z., Qin X., Niu D., Li Y., Shi J., Gradient Redox-Responsive and Two-Stage Rocket-Mimetic Drug Delivery System for Improved Tumor Accumu-

- lation and Safe Chemotherapy, *Nano Letter.*, 19, 8690–8700, **2019**.
50. Yin Q., Shen J., Zhang Z., Yu H., Li Y., Reversal of Multidrug Resistance by Stimuli-Responsive Drug Delivery Systems for Therapy of Tumor, *Advanced Drug Delivery Reviews.*, 65, 1699– 1715, **2013**.
51. Karami M.H., Pourmadadi M., Abdouss M., Kalae M.R., Moradi O., Rahdar A., Diez-Pascual A.M., Novel Chitosan/ γ -alumina/carbon Quantum Dot Hydrogel Nanocarrier for Targeted Drug Delivery, *International Journal of Biological Macromolecules.*, 251, 126280(1-13), **2023**.

مدل‌سازی رفتار لوله‌های کامپوزیتی زمینه پلیمری حامل سیال در معرض آتش هیدروکربنی

علیرضا رحیمی^{۱*} و احسان سلاخی^۲

۱- عسلویه، شرکت پتروشیمی بوشهر، واحد مهندسی معکوس و ساخت کالا

۲- مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت، دانشکده مهندسی، گروه مکانیک

چکیده ...

علی‌رغم خواص مکانیکی بسیار خوب مواد کامپوزیتی، مقاومت این مواد در برابر آتش مناسب نیست. بنابراین با توجه به استفاده روزافزون از لوله‌های کامپوزیتی به‌ویژه در صنایع نفت و گاز و پتروشیمی، تحلیل آتش‌سوزی در این لوله‌ها بسیار پراهمیت است. مهم‌ترین هدف این مقاله بررسی اثرات آتش بر مقاومت لوله‌های کامپوزیتی و میزان و مدت‌زمان دوام آوردن آن‌ها با انجام تحلیل حرارتی-مکانیکی به روش عددی برای لوله‌ی کامپوزیتی حامل سیال با بهره‌گیری از نرم‌افزار MATLAB بوده است. در مرحله مدل‌سازی حرارتی ابتدا توزیع حرارت ناشی از آتش‌سوزی مواد نفتی در لوله کامپوزیتی برحسب مکان و زمان به‌دست آورده شده و سپس در مرحله مدل‌سازی مکانیکی، افت خواص مکانیکی بر اثر این افزایش دما محاسبه شده و با در نظر گرفتن تنش‌های وارده از طرف سیال داخل لوله و همچنین تنش‌های حرارتی به وجود آمده، تنش‌های نهایی محاسبه شده است. سپس مدل حرارتی-مکانیکی حاصل با نتایج موجود در مقالات مرتبط، اعتبارسنجی شده و مورد استفاده قرار گرفته است. در نهایت با استفاده از معیار شکست Tsai-Wu زمان شکست لوله کامپوزیتی محاسبه شد. نتایج نشان دادند که با تخمین زمان شکست لوله کامپوزیتی، می‌توان میزان نیروی قابل‌تحمل توسط لوله را در شرایط مختلف تأثیر آتش بر لوله، تعیین کرد.

واژه‌های کلیدی:

آتش،
تحلیل مکانیکی-حرارتی،
کامپوزیت،
لوله‌های کامپوزیتی زمینه
پلیمری

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

al.rahimi@bupc.ir

مقدمه

مواد کامپوزیتی به دلیل مقاومت مکانیکی بالا، سبک بودن، مقاومت در برابر خوردگی و سایش، کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف پیدا کرده‌اند. در عین حال، یکی از مهم‌ترین عیوب کامپوزیت‌های زمینه پلیمری، اشتعال‌پذیری بالای رزین آن‌هاست. از آنجا که یکی از مهم‌ترین کاربردهای مواد کامپوزیتی در صنعت نفت، گاز و پتروشیمی به کارگیری آن‌ها در ساخت لوله‌ها و مخازن کامپوزیتی برای نگهداری و انتقال مواد نفتی و مشتقات آن‌هاست که به واسطه شرایط محیطی کارکرد و سیال داخلی می‌تواند در معرض آتش‌سوزی قرار گیرند. بنابراین تحلیل رفتار لوله‌های کامپوزیتی حامل سیال در مقابل آتش هیدروکربنی برای تحلیل چگونگی رفتار، مدت‌زمان دوام آوردن، میزان مقاومت و عمر این لوله‌ها بسیار حائز اهمیت است.

لوله‌های کامپوزیتی زمینه پلیمری از ترکیب الیاف، رزین و افزودنی‌ها متناسب با شرایط فرایندی و عملیاتی مورد نظر ساخته می‌شوند که استفاده از ترکیب الیاف شیشه به همراه رزین پلی‌استر، وینیل‌استر و اپوکسی در صنعت رایج‌تر است. عامل اصلی ضعف لوله‌های کامپوزیتی در برابر آتش ناشی از قابلیت اشتعال‌پذیری بالای رزین است و سوختن کامپوزیت‌ها در واقع تجزیه رزین پلیمری آن‌هاست. هنگامی که دمای سطح رو به آتش در کامپوزیتی بالا رود و به دمای تجزیه رزین برسد؛ حرارت، دود و بخارهای سمی آزاد می‌شوند و زمانی که مقدار این گازها به حد بحرانی برسد آتش‌سوزی رخ می‌دهد. از طرفی بعد از گذشت مدت زمانی ضخامتی از کامپوزیت سوخته شده، خواص مکانیکی آن دچار کاهش شده، ریسک رخ دادن کمانش و تورق افزایش یافته و لوله مقاومت خود را در مقابل فشار سیال و سایر نیروهای وارده از دست می‌دهد. با وجود عملکرد ضعیف کامپوزیت‌ها در برابر آتش، پایین بودن نرخ انتقال حرارت که باعث کندگی گسترش آتش در آن‌ها می‌شود و همچنین امکان استفاده از پوشش‌های مقاوم به آتش، کامپوزیت‌ها را گزینه خوبی برای سکوها نفتی فراساحلی و لوله‌ها و مخازن مواد نفتی کرده است.

در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی در خصوص تحلیل رفتار مواد کامپوزیتی غیر لوله‌ای در برابر آتش انجام شده است و کتاب‌هایی نیز در این زمینه منتشر شده است که می‌توان به کتاب مقاومت، عملکرد و مدل‌سازی سازه‌های کامپوزیتی در معرض آتش اشاره کرد [۱]. همچنین با استفاده از روش‌های محاسبات عددی به انواع مختلفی از تحلیل‌های حرارتی و مکانیکی روی کامپوزیت‌ها پرداخته شده است، مانند تحقیقات گیسون و همکاران در سال ۲۰۰۶ که اقدام به ارائه مدل ترمو-مکانیکی برای تعیین افت خواص مکانیکی در کامپوزیت مسطح لایه‌ای

داغ و تورق شده کردند [۲] یا مدل ترمو-مکانیکی که توسط فیه و همکاران در سال ۲۰۰۷ برای پیش‌بینی دما، تجزیه حرارتی، مقاومت فشاری و زمان شکست لایه در معرض آتش ارائه شده است [۳].

یکی از مهم‌ترین پارامترها در طراحی سازه‌های کامپوزیتی تعیین مدت دوام و قابلیت تحمل بار در معرض آتش است و بنابراین سازوکارهای شکست مواد کامپوزیتی حائز اهمیت است، در کتابی که پائول رابینسون و همکاران در سال ۲۰۱۲ نگاشته‌اند، این موضوع مورد بررسی قرار گرفته است [۴]. در سال ۲۰۱۲ مدل ترمو-مکانیکی سه‌بعدی برای شبیه‌سازی و پیش‌بینی آسیب‌های ناشی از آتش‌سوزی برای ساندویچ پنل‌های پلیمری توسط لووا و همکاران ایجاد شد [۵] و آنجانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۵ به ارائه مدلی برای تخمین زمان شکست کامپوزیت‌های ساندویچی تحت بار کششی هم‌زمان با آتش یک‌طرفه پرداختند [۶] و جورجیو ریزک و همکاران در سال ۲۰۱۸ مدلی سه‌بعدی را برای پیش‌بینی طول عمر ساندویچ پنل‌ها در شرایط آتش دما بالا تا ۵۷۰ درجه سانتی‌گراد توسعه دادند [۷].

اخیراً سپهری و سلاحي [۸] با انجام شبیه‌سازی اجزای محدود به ارزیابی آسیب در پنل‌های کامپوزیتی ساندویچی فاقد و دارای پوشش عایق مقاوم به حریق در معرض حریق و ضربه بالستیک پرداختند. همچنین سلاحي و همکارانش [۹] با ارائه مدل ترکیبی عددی به مطالعه گسیختگی مخازن کامپوزیتی تحت فشار نامتقارن و در معرض حریق پرداختند.

محیط ساحلی چالش‌های بیشتری را برای طراحی سازه‌های دریایی ایجاد می‌کند. جایی که آتش‌سوزی، هرچند نادر است، می‌تواند اثرات فاجعه‌باری داشته باشد. با توجه به اهمیت این موضوع در سال ۲۰۱۹ کتابی توسط نیواین و همکاران منتشر شده که به بررسی عملکرد کامپوزیت‌های پلیمری تقویت شده با الیاف در معرض آتش‌سوزی پرداخته است. این الیاف برای استفاده در صنایع دریایی مانند ساخت کشتی، زیردریایی و سازه‌های دریایی کاربرد دارند [۱۰].

با مروری بر تحقیق‌های فوق مشاهده می‌شود که در زمینه تحلیل لوله‌های کامپوزیتی در برابر آتش تحقیقات بسیار کمی صورت گرفته است که اکثراً در نهادهای نظامی و محرمانه، طبقه‌بندی شده و قابل‌ارائه نیستند.

۲ روش حل

۲-۱ فرضیات

به منظور ارائه حل عددی، لوله کامپوزیتی با قطر خارجی ۰/۸۴۲

دوم سوختن رزین کامپوزیت است، همچنین در این معادله از عبارت مربوط به انتقال حرارت ناشی از خروج گازهای فرار صرف‌نظر شده است [۱۱].

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[k \frac{\partial T}{\partial r} \right] - \frac{\partial \rho}{\partial t} (Q + h - h_g) \quad (1)$$

معادله ۲ که به صورت جفت‌شده و هم‌زمان با معادله ۱ حل می‌شود، معادله نرخ جنبشی آرنیوس برای واکنش مرتبه یک است که میزان تغییرات چگالی لوله کامپوزیتی در حال سوختن را برحسب زمان و دما نشان می‌دهد.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -(\rho - \rho_d) A \exp\left(-\frac{E}{R * T}\right) \quad (2)$$

در معادلات فوق، T دما، ρ چگالی، C_p ظرفیت حرارتی فاز جامد در فشار ثابت، K رسانایی حرارتی و r شعاع لوله کامپوزیتی است. همچنین Q حرارت تجزیه، h آنتالپی فاز جامد، h_g آنتالپی گازهای حاصل از واکنش هستند. در معادله آرنیوس نیز، A ثابت معادله، E انرژی فعال‌سازی، ρ_d مقدار چگالی ماده تجزیه‌شده نهایی، R ثابت جهانی گازها است. شرایط مرزی و اولیه برای حل معادلات فوق به صورت زیر است:

- معادله تغییر دمای سطح رو به آتش برحسب زمان برای آتش هیدروکربنی به‌عنوان شرط اولیه در سطح خارجی لوله در نظر گرفته می‌شود که به صورت معادله ۳ است [۱۲]:

$$T = 1080(1 - 0.325e^{-0.167t} - 0.675e^{-2.5t}) + 293.15 \quad (3)$$

طبق معادله فوق دمای سطح روبه آتش لوله کامپوزیتی در زمان صفر برابر دمای ۲۹۳/۱۵ درجه کلونین (۲۰ درجه سانتی‌گراد) به دست می‌آید که دمای تقریبی محیط است و بخشی از شرط اولیه مسئله است.

- شرط مرزی در سطح داخلی لوله به صورت معادله ۴ است:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (4)$$

- شرط اولیه مربوط به چگالی به صورت معادله ۵ تعریف می‌شود:

$$\rho(x, 0) = \rho_0(x) \quad (5)$$

خروجی تحلیل در این مرحله توزیع حرارت در لوله کامپوزیتی

متر و قطر داخلی ۰/۸ متر که الباف تشکیل‌دهنده آن از جنس شیشه و رزین آن از جنس وینیل‌استر در نظر گرفته شده است، مدل‌سازی شد. فرضیات مورد استفاده در مدل‌سازی به شرح زیر هستند:

- لوله به اندازه کافی بلند و بزرگ فرض می‌شود که بتوان آن را به‌عنوان استوانه جدار نازک و یک‌بعدی تحلیل کرد.
- شعله مستقیم آتش مواد هیدروکربنی به صورت یکنواخت و تقارن محوری در سطح خارجی لوله فرض می‌شود.
- خصوصیات مکانیکی و حرارتی لوله کامپوزیتی با دیدگاه ماکروسکوپی در نظر گرفته شده است.
- مرتبه معادله آرنیوس برای نرخ تجزیه رزین برابر یک در نظر گرفته می‌شود.
- و رفتار لوله‌های کامپوزیتی به صورت ارتوتروپیک در نظر گرفته می‌شود.
- از انتقال حرارت ناشی از خروج جرمی گاز صرف‌نظر شده است.
- از تغییرات جرم در حل معادلات تنش صرف‌نظر شده است.
- از فرض شبه‌پایدار در حل معادلات استفاده شده است.

۲-۲ استخراج معادلات حاکم

ابتدا معادلات حاکم حرارتی و مکانیکی که برای تحلیل آتش‌سوزی در کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار گرفته است، استخراج شده و سپس از طریق روش عددی تفاضل محدود در نرم‌افزار متلب حل می‌شوند. مدل توسعه‌یافته در این پژوهش می‌تواند در صنایع مختلف به‌ویژه صنایع نفت، گاز و پتروشیمی مورد استفاده تحلیلگران و مهندسان در بررسی تأثیرات آتش بر لوله‌های کامپوزیتی و تعیین مدت‌زمان استقامت و جلوگیری از شکست این‌گونه لوله‌ها، قرار گیرد.

۲-۲-۱ مدل‌سازی حرارتی

وقتی لوله کامپوزیتی از سمت بیرون در معرض آتش قرار می‌گیرد، از سه طریق دچار انتقال حرارت می‌شود؛ تشعشع از سمت آتش، همرفت به‌وسیله هوای گرم اطراف لوله در سمت رو به آتش و هدایت گرمایی که در آن گرما در راستای ضخامت لوله منتقل می‌شود. برای به‌دست آوردن توزیع دما در مکان‌ها و زمان‌های مختلف، نیاز به حل معادلات حرارتی آتش است. معادله انتقال حرارت ناشی از آتش در مختصات استوانه‌ای به صورت معادله ۱ است که همان معادله انرژی یک‌بعدی در راستای شعاع لوله کامپوزیتی است. در این معادله جمله اول سمت راست مربوط به انتقال حرارت رسانش و جمله

برحسب زمان و مکان است. با معکوس‌گیری از ماتریس فوق ماتریس سفتی به دست می‌آید که درایه‌های آن برای ورود به معادله یک‌بعدی جابه‌جایی در راستای شعاع برحسب زمان، معادله ۸، مورد استفاده قرار می‌گیرد.

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[C_{11} r \frac{\partial u_r}{\partial r} + C_{12} u_r \right] - C_{11} \frac{u_r}{r^2} - \frac{C_{12}}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} = \rho \frac{\partial^2 u_r}{\partial T^2} \quad (8)$$

خروجی معادله ۸ مقادیر جابه‌جایی در زمان‌های مختلف است. در ادامه با استفاده از روابط کرنش-جابه‌جایی، معادلات ۹، مقادیر کرنش در زمان‌های مختلف محاسبه می‌شود.

$$\varepsilon_r = \frac{\partial u_r}{\partial r}, \varepsilon_\theta = \frac{u_r}{r}, \varepsilon_z = \frac{\partial u_z}{\partial z}, \gamma_{rz} = \frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \quad (9)$$

با جای‌گذاری کرنش‌های به‌دست‌آمده از معادلات ۹ در رابطه ماتریسی ۱۰، تنش‌های موردنظر در قسمت مدل‌سازی مکانیکی به‌دست می‌آید. برای مدل‌سازی دقیق، خواص مواد در این مدل‌سازی وابسته به دما در نظر گرفته شده است. در این ماتریس منظور از T، اختلاف دما است.

$$\begin{Bmatrix} \sigma_r \\ \sigma_\theta \\ \sigma_z \\ \sigma_{zr} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{55} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_r - \alpha_r T \\ \varepsilon_\theta - \alpha_\theta T \\ \varepsilon_z - \alpha_z T \\ \gamma_{zr} \end{Bmatrix} \quad (10)$$

۲-۲-۴ مدل‌سازی شکست

یکی از پر کاربردترین نظریه‌های شکست مورد استفاده در کامپوزیت‌های ناهمسانگرد نظریه‌ی شکست سای-وو است. این نظریه شکست، بر اساس نظریه شکست کامل انرژی بلترامی است. در زیر معادله ۱۱ مربوط به معیار شکست سای-وو آمده است. در اولین زمانی که شرط معیار سای-وو برقرار نشود گسیختگی شروع شده و زمان گسیختگی لوله در معرض آتش و فشار داخلی به دست می‌آید.

$$(11)$$

$$H_1 \sigma_1 + H_2 \sigma_2 + H_6 \tau_{12} + H_{11} \sigma_1^2 + H_{22} \sigma_2^2 + H_{66} \tau_{12}^2 + 2H_{12} \sigma_1 \sigma_2 < 1$$

که مقادیر Hها به صورت زیر تعریف می‌شوند.

$$H_1 = \frac{1}{(\sigma_1^T)_{ult}} - \frac{1}{(\sigma_1^C)_{ult}} \quad (12)$$

۲-۲-۲ معادله افت خواص مکانیکی

افزایش دما و تجزیه کامپوزیت موجب تشکیل لایه سوخته موسوم به لایه زغالی می‌شود. این لایه خصوصیات مکانیکی حالت اولیه خود را از دست داده و دچار افت خواص می‌شود. بنابراین لازم است که در گام نخست، افت خواص مکانیکی این لایه به دست آورده شود. در حال حاضر اطلاعات کمی در مورد اثرات تجزیه روی خواص مکانیکی شناخته شده است و در پژوهش‌ها اکثراً از معادله پیشنهادی ۶ استفاده می‌شود [۱].

$$P(T) = P_U - \frac{P_U - P_R}{2} \left(1 + \tanh \left(k (T - T_g) \right) \right) \quad (6)$$

در این رابطه P نماینده هرکدام از خصوصیات مکانیکی و U و R به ترتیب مقادیر خاصیت مکانیکی در دمای بالا و پایین است. K ضریب هدایت حرارتی و T_g دمای انتقال شیشه‌ای است. نتایج حاصل در این مرحله شامل مقدار مدول کشسانی شعاعی (E3)، مماسی (E1)، محوری (E2)، مدول برشی (G)، استحکام کششی (شعاعی، مماسی و محوری)، استحکام فشاری (شعاعی، مماسی و محوری) و استحکام برشی برحسب دما است.

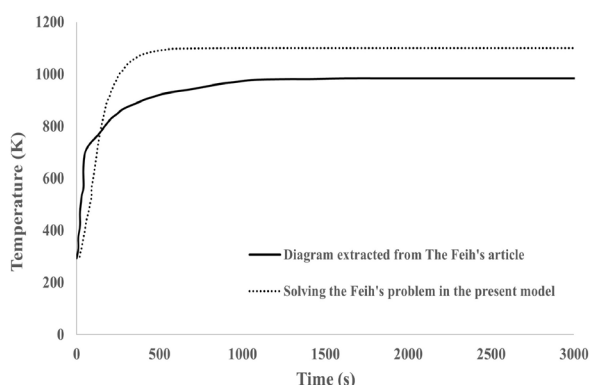
۲-۲-۳ مدل‌سازی مکانیکی

هدف این مرحله تعیین مجموع تنش‌های ناشی از فشار هیدرواستاتیکی سیال داخل لوله و تنش‌های حرارتی ایجاد شده در اثر آتش و در نهایت بررسی گسیختگی و زمان رخداد آن است. برای تعیین تنش‌ها ابتدا از معادلات جابه‌جایی و سپس کرنش و نهایتاً تنش استفاده شده است. کلیه معادلات مذکور از کتاب کاو (Kaw) استخراج شده است [۱۳].

با جای‌گذاری مقادیر مدول کشسانی به‌دست‌آمده از بخش قبل که برحسب زمان و مکان است می‌توان ماتریس معکوس سفتی در یک ماده با رفتار ارتوتروپیک را به صورت معادله ۷ تعریف کرد:

$$(7)$$

$$[S] = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{12}}{E_1} & -\frac{\nu_{13}}{E_1} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{21}}{E_2} & \frac{1}{E_2} & -\frac{\nu_{23}}{E_2} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{31}}{E_3} & -\frac{\nu_{32}}{E_3} & \frac{1}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{23}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{31}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} \end{bmatrix}$$



شکل ۱ نمودار مقایسه‌ای نتیجه حل مسئله فیه در مدل‌سازی حاضر با نتیجه استخراجی از مقاله فیه.

است و از آنجا که اختلاف متوسط دو نمودار ۱۲٪ است، بنابراین مدل‌سازی موجود دقت لازم را دارد.

با توجه به اینکه در مقاله فیه و همکاران، شرط مرزی در سطح پشت به آتش به صورت انتقال حرارت جابه‌جایی و تابشی در نظر گرفته شده است دمای نهایی در سطح گرم، میانی و پشت به آتش در سه دمای متفاوت و در مجموع در دمای پایین‌تری به حالت پایدار رسیده‌اند.

۳-۲ نتایج مدل حرارتی

در مرحله اول پژوهش با حل هم‌زمان معادلات انرژی و معادله چگالی آرنیوس، نمودارهای توزیع دما برحسب زمان برای مدت زمانی که لوله کامپوزیتی ۱۲۰ ثانیه در برابر آتش قرار گرفته است در سه سطح خارجی، داخلی و میانی ضخامت لوله بررسی شده و نتایج در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، آتش باعث افزایش تدریجی دمای هر لایه شده و پس از سپری شدن زمانی در حدود ۵۰ ثانیه به حالت پایدار می‌رسد. سطح خارجی لوله در مدت زمان کمتر و صفحات میانی و داخلی به ترتیب در مدت زمان بیشتری به پایداری می‌رسند. همچنین با توجه به اینکه انتقال حرارت در سطوحی که رو به آتش نیستند از طریق انتقال حرارت رسانشی گسترش می‌یابد و ضریب رسانایی حرارتی کامپوزیت‌ها، کوچک است، می‌توان از انتقال حرارت در راستای غیر از شعاع صرف‌نظر کرد.

نمودار تغییرات چگالی برحسب زمان نیز در شکل ۳ آورده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود با تجزیه شدن کامپوزیت، به تدریج چگالی آن کاهش می‌یابد. شدت کاهش چگالی در سطح خارجی به ترتیب بیشتر از سطح میانی و سطح سرد است.

$$H_{11} = \frac{1}{(\sigma_1^T)_{ult} (\sigma_1^C)_{ult}} \quad (13)$$

$$H_2 = \frac{1}{(\sigma_2^T)_{ult}} - \frac{1}{(\sigma_2^C)_{ult}} \quad (14)$$

$$H_{22} = \frac{1}{(\sigma_2^T)_{ult} (\sigma_2^C)_{ult}} \quad (15)$$

$$H_6 = 0 \quad (16)$$

$$H_{66} = \frac{1}{(\tau_{12})_{ult}^2} \quad (17)$$

$$H_{11} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{(\sigma_1^T)_{ult} (\sigma_1^C)_{ult} (\sigma_2^T)_{ult} (\sigma_2^C)_{ult}}} \quad (18)$$

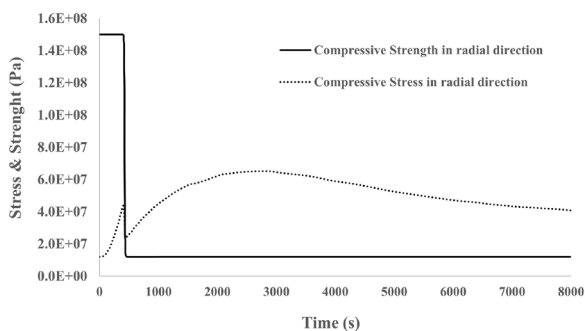
همچنین $\sigma_1 = \sigma_\theta$ ، $\sigma_2 = \sigma_z$ ، $\tau_{12} = \tau_{\theta z}$ ، σ_{ult} ها برابر با حد نهایی متناظر برای هر تنش است. شکست به وجود آمده در لوله کامپوزیتی ناشی از فشار هیدرواستاتیکی وارده از طرف سیال و تنش حرارتی ناشی از افزایش دما است.

۳ ارائه نتایج

۳-۱ نتایج اعتبارسنجی

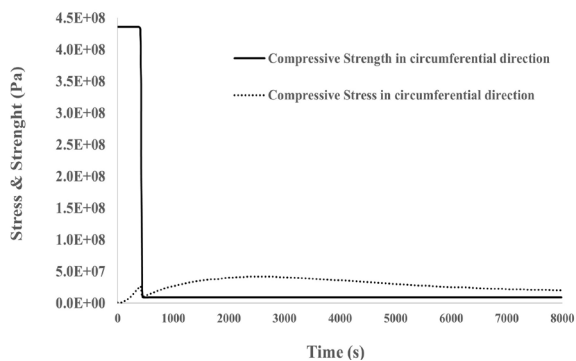
پس از کدنویسی کامل معادلات حاکم در متلب، برای اطمینان از صحت مدل به کار گرفته شده، مسئله حل شده در تحقیق تجربی که توسط فیه و همکاران ارائه شده است [۳]، در مدل‌سازی موجود حل شده و نتیجه آن با مقادیر واقعی مقایسه و اعتبارسنجی شده است. نمونه مورد بررسی صفحه کامپوزیتی تک لایه از جنس شیشه وینیل استر با ابعاد 100×100 میلی متر مربع و ضخامت ۹ میلی‌متر است که از یک طرف تحت شار حرارتی آتش قرار گرفته است. خواص گرمایی کامپوزیت مورد بررسی در پروژه حاضر مطابق با خواص در نظر گرفته شده در تحقیق فیه و همکاران است [۳].

فرایند آتش به صورت شار حرارتی ثابت با مقدار ۷۵ کیلووات بر متر مربع برای صفحه رو به آتش و بارگذاری مکانیکی به صورت بار فشاری استاتیکی برابر با ۱۹/۳۵ مگا پاسکال است. در شکل ۱ نتیجه حل مسئله مرجع در مدل‌سازی موجود با مقادیر واقعی آن از مقاله فیه برای دو سطح خارجی مقایسه شده

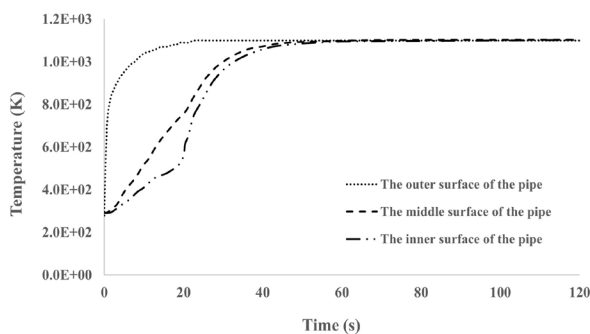


شکل ۴ تنش و استحکام فشاری در جهت شعاعی روی سطح میانی لوله.

میزان جابه‌جایی‌ها، کرنش‌ها و تنش‌ها محاسبه می‌شوند. نتایج مربوط به کرنش و جابه‌جایی تا زمانی که صفحه کامپوزیتی نسوخته است یا در ابتدای فرآیند سوختن قرار دارد اعتبار دارد و پس‌از آن با از بین رفتن بخش اعظم صفحه کامپوزیت، تبدیل شدن به خاکستر و کاهش شدید مقاومت و مدول کشسانی، عملاً این صفحه نقشی در تحمل بار و تنش نخواهد داشت. شکل‌های ۴، ۵ و ۶ تنش فشاری و استحکام فشاری را در سه جهت شعاعی، محیطی و محوری برای یک نقطه روی میانه ضخامت لوله کامپوزیتی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار تنش در ابتدا با گذشت زمان افزایش می‌یابد و پس از رسیدن به مقدار بیشینه، کاهش پیدا می‌کند. تنش ایجاد شده در سازه از دو بخش مکانیکی و حرارتی تشکیل می‌شود و به دما و تغییرات چگالی وابسته است. در ابتدا، چگالی صفحه رو به آتش ثابت است، بنابراین تنش در اثر افزایش دمای سازه و افزایش تنش حرارتی، افزایش می‌یابد. اما پس‌از آن، با تجزیه رزین و کاهش چگالی مقدار کسر جرمی کاهش یافته و تنش به تدریج کاهش می‌یابد.



شکل ۵ تنش و استحکام فشاری در جهت محیطی روی سطح میانی لوله.



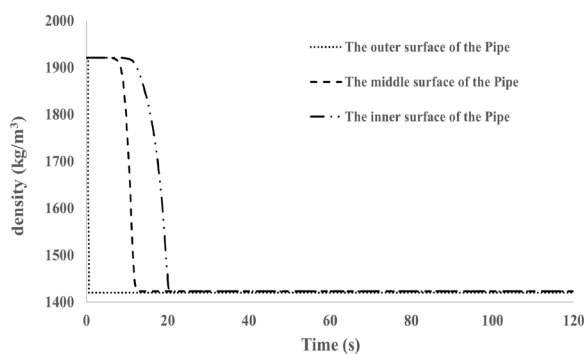
شکل ۶ نمودار تغییر دما برحسب زمان در سه سطح خارجی، میانی و داخلی لوله کامپوزیتی.

طبق معادله آرنیوس ۲ هرچه مرتبه واکنش بیشتر باشد تغییرات شدیدتری در چگالی ایجاد می‌شود. از آنجا که در مقاله فیه واکنش از مرتبه یک است و باتوجه به اینکه شار جرم گازهای فرار از طریق انتگرال‌گیری از تغییرات چگالی در راستای ضخامت طبق معادله ۱۹ به دست می‌آید؛ بنابراین نتیجه مهمی که از این بررسی‌ها حاصل می‌شود، این است که در صورت کوچک بودن مرتبه واکنش در معادله آرنیوس می‌توان از محاسبه انتقال حرارت جابه‌جایی مربوط به گازهای فرار صرف‌نظر کرد [۱۰]. بنابراین در پژوهش حاضر نیز از این عامل صرف‌نظر شده است.

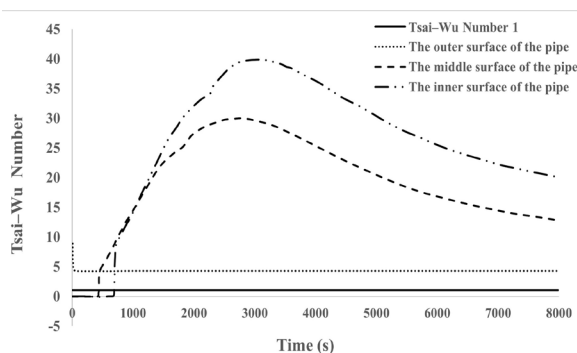
$$\dot{m}_g = \int_X^L \frac{\partial \rho}{\partial t} dx \quad (19)$$

۳-۳ نتایج مدل مکانیکی

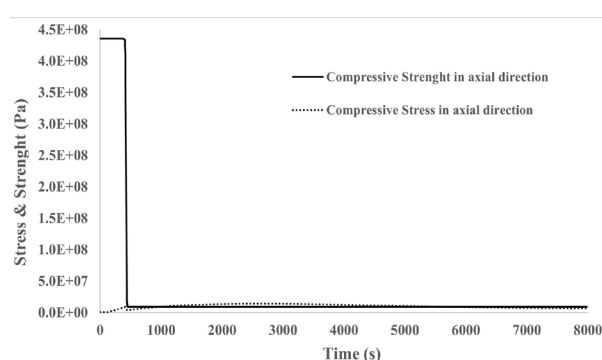
برای تحلیل مکانیکی، فشار هیدرو استاتیکی برابر با ۲۰ مگا پاسکال از طرف سیال داخل لوله به آن وارد شده و نتیجه تأثیر این فشار همراه با تأثیر آتش مورد بررسی قرار می‌گیرد. ابتدا محاسبات مربوط به افت خواص کامپوزیت انجام شده و سپس



شکل ۷ نمودار تغییر چگالی بر حسب زمان در سه سطح خارجی، میانی و داخلی لوله کامپوزیتی.



شکل ۷ تغییرات زمانی معیار سای-وو بر حسب زمان در سه سطح خارجی، میانی و داخلی لوله کامپوزیتی.



شکل ۶ تنش و استحکام فشاری در جهت محوری روی سطح میانی لوله.

رخ داده است. در شکل ۷ زمان شکست برای لوله کامپوزیتی در سطوح خارجی، میانی و داخلی بررسی شده است.

در نمودار شکست مربوط به سطح خارجی لوله کامپوزیتی، نمودار تنش به سرعت نمودار استحکام را قطع کرده و عدد سای-وو با شیب زیادی به ۱ می‌رسد که به معنای شکست سریع پوسته‌ی خارجی لوله کامپوزیتی به دلیل تشکیل لایه زغالی است که تحمل تنش فشاری را ندارد. نمودار مربوط به سطح میانی و داخلی لوله در مدت زمان بیشتری عدد سای-وو ۱ را قطع کرده و شکسته‌اند.

در شکل ۸ نرخ تغییرات تنش در راستای شعاعی بر حسب زمان برای صفحات داخلی، میانی و خارجی رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نرخ تغییرات تنش در راستای ضخامت دارای مقادیر بزرگی است و این نرخ تغییر تنش با حرکت از صفحه داخلی به سمت صفحه خارجی بیشتر می‌شود.

۴ نتیجه‌گیری

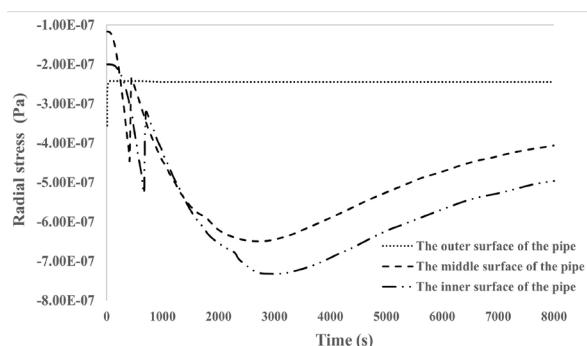
در این پژوهش لوله کامپوزیتی حامل سیال در نرم‌افزار حل عددی MATLAB مورد بررسی قرار گرفت. در این مدل لوله کامپوزیتی دارای الیافی از جنس شیشه و رزینی از جنس وینیل‌استر بوده و تحت تنش‌های حرارتی و فشار هیدرو استاتیکی از طرف سیال داخل لوله قرار داشت.

در مرحله اول معادلات حاکم حرارتی شامل معادله انرژی و معادله تغییر چگالی آرنیوس به صورت کوپل شده به لوله کامپوزیتی اعمال شد. در این مرحله توزیع حرارت و تغییرات چگالی بر حسب زمان برای سه سطح بیرونی، میانی و داخلی به دست آورده شده است. در مرحله دوم افت خواص مکانیکی لوله کامپوزیتی ناشی از افزایش دما و تجزیه بر حسب زمان محاسبه شده است. سپس مقادیر و نحوه تغییرات جابه‌جایی، کرنش و تنش نشان داده شده است.

۴-۳ نتایج مدل سازی شکست

برای سنجش زمان شکست نظریه‌های مختلفی وجود دارد که با توجه به تفاوت ماهیت آن‌ها، نتایج مختلفی برای زمان شکست به دست می‌آید. در مقاله فیه [۳]، به مدت‌زمانی که یک‌لایه کامپوزیت بتواند بار خارجی را تحت تأثیر آتش تحمل کند، زمان شکست گفته می‌شود، به صورت مدت‌زمانی که استحکام باقیمانده کاهش می‌یابد تا به سطح تنش خارجی وارد شده برسد، محاسبه می‌شود. طبق این تعریف و با توجه به فشار داخلی ناشی از سیال در مسئله ما که برابر با ۹۰٪ استحکام فشاری کمانش در نظر گرفته می‌شود شکست در لوله کامپوزیتی تحت بررسی بعد از گذشت ۷۲۱ ثانیه اتفاق می‌افتد. واضح است که بار فشاری بیشتر از این مقدار منجر به شکست سازه کامپوزیتی در زمانی کوتاه‌تر می‌شود و در بار فشاری کمتر از این مقدار، کامپوزیت تا زمان بیشتری دوام می‌آورد.

با توجه به اینکه در مواد کامپوزیتی پیش از شکست کامل، خرابی رخ می‌دهد، لذا در پژوهش حاضر از معیار شکست سای-وو استفاده شده است که معیاری دقیق‌تر برای تعیین شکست در کامپوزیت‌ها است. طبق این نظریه‌ی شکست در زمان ۷۱۶ ثانیه



شکل ۸ نرخ تغییرات تنش در راستای شعاعی در سه سطح خارجی، میانی و داخلی لوله کامپوزیتی.

حرارت و فشار سیال قرار گیرد. مهم ترین نتایج به دست آمده از انجام این پژوهش به شرح زیر هستند:

- ۱- قرارگیری لوله های کامپوزیتی در معرض آتش موجب بالا رفتن دمای لایه های کامپوزیت و تجزیه رزین می شود.
- ۲- افزایش دما و تجزیه رزین به تدریج در عمق لایه کامپوزیت نفوذ کرده و موجب افت خواص مکانیکی و استحکام می شود.
- ۳- کاهش استحکام ناشی از افزایش دما و تجزیه هم زمان با فشار هیدرو استاتیکی سیال جاری می تواند منجر به شکست لوله های کامپوزیتی حامل مواد نفتی شود.
- ۴- با تخمین زمان شکست کامپوزیت، می توان میزان فشار قابل تحمل از طرف سیال را در طراحی ها و شرایط عملیاتی تعیین کرد.

در مرحله بعد با استفاده از معیار شکست سای-و-مدت دوام آوردن کامپوزیت در مقابل تنش هم زمان حرارتی و فشاری محاسبه شده است. برای اطمینان از صحت نتایج حاصل، نتایج به دست آمده با پژوهش معتبر دیگری اعتبارسنجی شد. مدل انتخاب شده بر روی لوله کامپوزیتی اعمال و در مورد نتایج آن بحث و بررسی صورت گرفت.

لوله های کامپوزیتی در بسیاری از کاربردهای صنایع نفت، گاز و پتروشیمی مورد استفاده هستند و با توجه به شرایط عملیاتی و کاربردی آنها و خطرات احتمالی که می توانند داشته باشد تحلیل رفتار آنها در مواجهه با آتش از اهمیت بالایی برخوردار است. بنابراین نتایج این پژوهش می تواند مبنای طراحی های آینده به ویژه برای برآورد مدت دوام لوله های کامپوزیتی در مقابل

مراجع

- ۱- سلاخی احسان، مقاومت، عملکرد و مدل‌سازی سازه‌های کامپوزیتی در معرض آتش، سازمان چاپ و انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی، چاپ اول، مردشت، ۱۳۹۵.
2. Gibson AG., Wu YS., Evans JT., Mouritz AP., Laminated Theory Analysis of Composites Under Load in Fire, *Journal of Composite Materials*, 40, 639-697, **2006**.
3. Feih S., Mathys Z., Gibson AG., Mouritz AP., Modelling the Compression Strength of Polymer Laminates in Fire, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38, 2354-2365, **2007**.
4. Robinson P., Greenhalgh E., Silvestre P., Editors., Failure Mechanisms in Polymer Matrix Composites: Criteria, Testing and Industrial Applications, *Cambridge: Woodhead Publishing*, England, **2012**.
5. Luo C., Lua J., DesJardin PE., Thermo-Mechanical Damage Modeling of Polymer Matrix Sandwich Composites in Fire, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43, 814-821, **2012**.
6. Anjang A., Chevali VS., Lattimer BY., Case SW., Feih S., Mouritz AP., Post-Fire Mechanical Properties of Sandwich Composite Structures, *Composite Structures*, 132, 1019-1028, **2015**.
7. Rizk G., Legrand V., Khalil K., Casari P., Jacquemin F., Durability of Sandwich Composites Under Extreme Conditions: Towards the Prediction of Fire Resistance Properties Based on Thermo-Mechanical Measurements, *Composite Structures*, 186, 233-245, **2018**.
8. Sepehri A., Selahi E., Damage Evaluation of Protected and Non-Protected Composite Sandwich Panels with Insulation Subjected to Fire and Impact Loads, *Iranian Journal of Science and Technology: Transactions of Mechanical Engineering*, 44, 333-345, **2020**.
9. Selahi E., Setoodeh A.R., Tahani M., Failure Analysis of Fiber Glass-Vinylester Composite Cylinders Subjected to Fire and Asymmetric Transient Pressure, *Polymer Composites*, 42, 5607-5623, **2021**.
10. Nguyen Q., Tran J., Ren X., Zhang G., Mendis P., Fire Performance of Maritime Composites, *Cambridge: Woodhead Publishing*, England, **2019**.
11. Zhang Z., Thermo-Mechanical Behavior of Polymer Composites Exposed to Fire, Virginia Tech, USA, **2010**.
12. Fire Tests on Building Materials and Structures, British Standards Institution BS 476, Part 20, **1987**.
13. Kaw AK., Mechanics of Composite Materials, CRC press, USA, **2006**.

بررسی خواص و کاربرد انواع چسب‌های مورد استفاده در بدن

حمیدرضا حیدری^{*}، مرضیه حسینی
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده ...

امروزه به‌منظور درمان و ترمیم شکستگی‌های استخوان، از پیچ و پلاک‌های فلزی استفاده می‌شود؛ اما به‌طور معمول این روش مشکلاتی در جراحی‌ها و شکستگی‌های استخوان از جمله شکستگی‌های جمجمه و ستون مهره‌ها به دنبال خواهد داشت که به‌عنوان مثال می‌توان به مواردی هم‌چون زمان اعمال طولانی که سبب افزایش زمان جراحی می‌شود، احتمال آسیب به بافت‌های استخوانی اطراف شکستگی، دشواری و شکست پلاک‌ها اشاره کرد. از این رو پژوهشگران و جراحان ارتوپد، به دنبال جایگزینی مناسب برای این روش هستند. استفاده از چسب‌های استخوان یکی از فناوری‌های جدید در این راستا است که برای حل چنین مشکلاتی پیشنهاد شده است. این چسب‌ها باید دارای ویژگی‌هایی هم‌چون چسبندگی قابل قبول پروتئین‌ها، بافت‌ها و استخوان به‌ویژه در حضور چربی اطراف استخوان و پایداری چسبندگی در این محیط‌ها باشند و با گذشت زمان، استحکام مکانیکی بالایی در برابر تنش‌های کششی، برشی و فشاری داشته باشند. هم‌چنین داشتن خصوصیتی از جمله غیرسمی، زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری مناسب، اعمال سریع و آسان و تثبیت خوب شکستگی برای این چسب‌ها الزامی است. در این مقاله به برخی از این چسب‌های زیستی، نحوه‌ی تهیه و کاربرد آن‌ها پرداخته شده است.

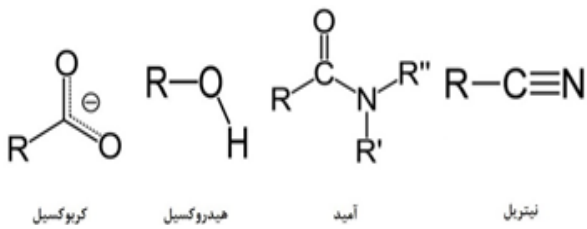
واژه‌های کلیدی:

چسب استخوان،
پلیمر،
چسبندگی بافت،
زیست‌تخریب‌پذیر

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

h.heidari@ippi.ac.ir

۱ مقدمه



شکل ۱ انواع گروه‌های شیمیایی [۵].

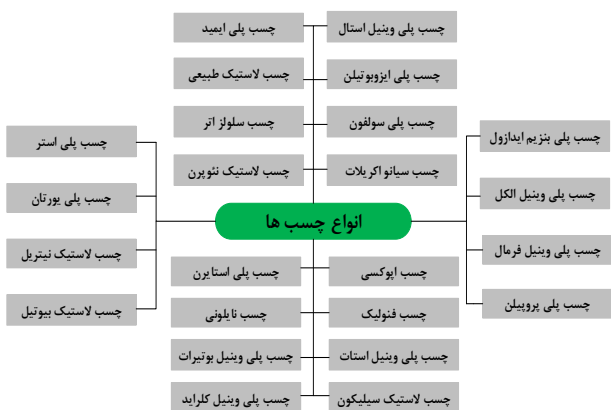
دندان پزشکی، صنایع دفاعی نظامی، نساجی، ساختمانی، دارویی و صنایع مختلفی از جمله چوب، فلز، شیشه، کاغذ و غیره استفاده شده‌اند. شکل (۲) انواع چسب‌های پلیمری را نشان می‌دهد [۶].

هر کدام از این چسب‌ها، خواص منحصر به فردی دارند. مثلاً چسب‌های سیانواکریلات چسبندگی بسیار خوبی دارند و به سرعت پخت می‌شوند اما این چسب‌ها شکننده‌اند و شکنندگی آن‌ها با افزودن کمی لاستیک، بهبود می‌یابد. چسب‌های اکریلاتی نیز انعطاف‌پذیر هستند. از ترکیب چسب‌های فوق نیز می‌توان برای رسیدن به خواص بهتر استفاده کرد؛ مانند چسب نیتریل فنولیک، نیتریل اپوکسی، اپوکسی فنولیک و غیره [۲،۵].

۳ چسب‌های استخوان

از ویژگی‌های این چسب‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- چسبندگی قابل قبول به استخوان به‌ویژه در حضور چربی، پروتئین و بافت‌های اطراف استخوان و حفظ پایداری چسبندگی در این محیط‌ها با گذشت زمان.
- ۲- استحکام مکانیکی در برابر تنش‌های کششی، برشی و فشاری.
- ۳- اعمال سریع و آسان.
- ۴- غیر سمیت و زیست‌سازگاری.



شکل ۲ انواع چسب‌های پلیمری [۶-۱].

چسب ماده‌ای است که می‌تواند بین دو سطح، اتصال برقرار کند. اتصال چسبی، دو سطح جامد به هم متصل شده‌ای است که لایه‌ی نازکی از یک چسب را شامل می‌شود. چسبندگی دو جسم به یکدیگر توسط یک لایه، پدیده‌ای است که در آن سطوح اتصال‌یافته ممکن است از طریق جذب فیزیکی (برای مثال نیروهای بین سطحی) یا جذب شیمیایی (مثل نیروهای واندروالسی، القایی، پیوندهای هیدروژنی) به یکدیگر اتصال یابند. چسبندگی را می‌توان به‌صورت میزان جذب بین سطح جامد و فاز دوم تعریف کرد که این فاز دوم از قطرات بسیار ریز و پیوسته‌ی مایع یا جامد تشکیل شده است [۱].

چسب‌هایی که در بدن مورد استفاده قرار می‌گیرند، اغلب از منابع زیستی گرفته می‌شود که می‌توان به چسب‌هایی بر پایه‌ی فیبرین، ژلاتین، پلی ساکارید، نشاسته، دکستران و غیره اشاره کرد که از موجودات زنده‌ای هم چون قارچ‌ها، جلبک‌ها، مارمولک، قورباغه، کرم‌ها، صدف‌های دریایی و غیره تهیه می‌شوند [۳-۱]. در کل از چسب برای اتصال پلاستیک‌ها، چوب‌ها، کاغذ، سرامیک، فلزات و حتی بافت‌های استخوان استفاده‌ی فراوانی می‌شود و خاصیت چسبی هر پلیمر، به نیروهای چسبندگی آن بستگی دارد. بعضی از پلیمرها به‌خاطر داشتن گروه‌هایی با نیروهای واندروالسی بیشتر، چسبندگی بهتری دارند. پلیمرهایی که چسبندگی خوبی نداشته باشند، با افزودن اسید آلی یا موادی حاوی گروه‌هایی با جاذبه‌ی واندروالسی به آن‌ها، قابلیت اتصال پیدا می‌کنند. برای هر ماده با توجه به جنس، ساختار و نوع استفاده می‌توان چسب مناسبی انتخاب کرد [۳،۲].

در سازوکار اتصال چسب‌ها، دو نیروی واندروالسی و پیوندهای شیمیایی دخالت دارند. نیروهای واندروالسی اساس اکثر فرایندهای چسبندگی هستند و بین چسب و جسم مورد نظر ایجاد می‌شود. پیوندهای شیمیایی قوی‌ترین نوع چسبندگی را ایجاد می‌کنند و این نوع اتصال وقتی رخ می‌دهد که جسمی که چسب روی آن قرار می‌گیرد، دارای گروه‌های شیمیایی واکنش‌دهنده با چسب باشد [۳،۴].

برخی از گروه‌های شیمیایی در پدید آوردن نیروهای واندروالسی خیلی مؤثر هستند و در صورت وجود آن‌ها در چسب یا جسم مورد نظر، سبب ایجاد پیوند قوی می‌شوند. از این گروه‌ها می‌توان به کربوکسیل، هیدروکسیل، آمید و نیتریل اشاره کرد که ساختار هر کدام در شکل ۱ نمایش داده شده است [۵].

۲ انواع چسب‌های پلیمری

چسب‌ها در زمینه‌های مختلفی از جمله پزشکی، ورزشی،

اجزای طبیعی و غیرسمی هستند، زیست‌سازگار بوده، چسبندگی کمتری نسبت به سیانواکریلات‌ها دارند [۱۲].

چسب بافتی کیتوسان در بیماران مبتلا به سرطان، ممکن است با غلظت بالا همراه با داروهای ضد تومور استفاده شود. کاربردهای گسترده‌ی کیتوسان در تصفیه‌ی فاضلاب، تهیه‌ی چسب، صنایع غذایی، کشاورزی، شیمیایی، پزشکی و دندانپزشکی، دارویی و زیست‌فناوری، مواد آرایشی و بهداشتی، کاغذسازی و نساجی، سوانگاری، عکاسی و غیره اهمیت اقتصادی استفاده از این ماده را نشان می‌دهد [۱۱-۸].

کیتوسان به دلیل زیست‌سازگاری با بافت و خاصیت مخاط چسبی، ضدباکتری و ضدقارچ بودن به‌عنوان ماده‌ی خنک‌کننده و ضدباکتری در درمان زخم مؤثر است. کیتوسان موجب می‌شود کلاژن و در نتیجه فیبروبلاست بیشتری در اطراف زخم ایجاد شود که این امر موجب شتاب در بهبود زخم می‌شود. فیلم کیتوسان نسبت به اکسیژن و آب تراوا است و بافت دچار کمبود اکسیژن نمی‌شود؛ هم‌چنین به زخم نمی‌چسبد و بعد از درمان توسط آنزیم‌ها از بین می‌رود. از کیتوسان در تهیه‌ی پوست مصنوعی و نخ بخیه نیز استفاده می‌شود و موجب واکنش‌های حساسیت‌زا نمی‌شود. از آن‌جایی که غشای خارجی گلبول‌های قرمز خون دارای بار منفی است، به‌محض تماس زخم‌پوش‌های کیتوسانی با خون، پیوند برقرار شده و موجب بند آمدن سریع خون در مدت زمان یک تا پنج دقیقه می‌شود [۱۱،۱۲].

- کاربرد کیتوسان

چشم‌پزشکی: هر دو نوع عدسی‌های تماسی و عدسی‌های درون چشمی ساخته‌شده از کیتوسان که دارای مشخصه‌ی ویژه تراوایی نسبت به گاز و نیز رطوبت بوده، حساسیت‌زا نیستند و



شکل ۳ انواع چسب‌های مورد استفاده در بدن [۷].

۵- زیست‌تخریب‌پذیری.

۶- کمک به ترمیم استخوان.

۷- توانایی آزاد کردن دارو، عوامل زیست‌فعال.

به‌طورکلی چسب‌های مورد استفاده در بدن انسان، به سه دسته تقسیم‌بندی می‌شوند (شکل ۳):

۳-۱ چسب‌های زیستی

منظور از چسب‌های زیستی، چسب‌هایی هستند که از طبیعت گرفته شده‌اند و شامل گروه‌هایی هستند [۷]:

۱- چسب‌های بر پایه‌ی پلی‌ساکارید

۲- چسب‌های فیبرینی

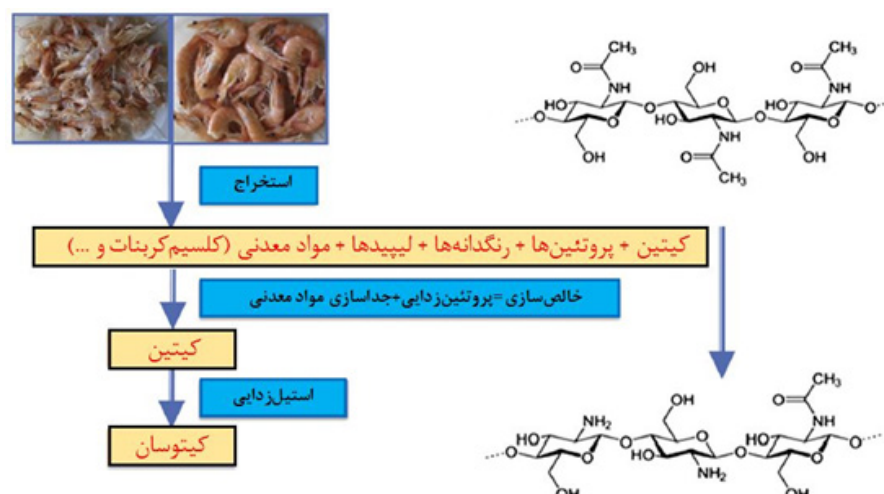
۳- چسب‌های بر پایه‌ی ژلاتین

۴- چسب‌های بر پایه‌ی کلاژن

الف) چسب‌های بر پایه‌ی پلی‌ساکارید

- کیتوسان

کیتوسان پلی‌ساکاریدی است که در پوسته‌ی سخت‌پوستان وجود دارد و به‌شکل تجاری با استیل‌زدایی از کیتین تهیه می‌شود. استیل‌زدایی از طریق آنزیم با اعمال آلکالین انجام می‌شود (شکل ۴). کیتوسان عاملی انعقادی است. این چسب‌ها به علت اینکه دارای



شکل ۴ نحوه‌ی تهیه‌ی کیتوسان از پوست سخت‌پوستان [۱۲].

گلوکوز آمینوگلیکان است که زنجیر آن می‌تواند بیش از ۱۰۰ قند متفاوت داشته باشد. هرکدام از این قندها می‌توانند در موقعیت‌های مختلف سولفات شده باشند. برگ و همکارانش [۱۸]، این چسب را با گروه‌های آلدهیدی و متاکریلاتی عامل‌دار کردند. متاکریلات باعث سخت شدن و آلدهید باعث ایجاد پیوند با آمین کلاژن می‌شود [۱۸].

چسب دکستران

دکستران‌ها پلیمرهای گلوکز سنگین محلول در آب هستند که به وسیله‌ی باکتریوم (Lenconostoc) تلقیح شده در محیط کشت حاوی سوکروز، تولید و به جای پلاسما خون استفاده می‌شوند. دکستران‌ها همان پلی‌ساکاریدهای مصنوعی هستند که خصوصیات کلونیدی شبیه به آلبومین دارند [۱۹].

چسب‌های دکستران زیست‌تخریب‌پذیر، زیست‌سازگار و غیرسمی‌اند. چسبندگی آن‌ها بیشتر از چسب‌های فیبرینی ولی از چسب‌های سیانوآکریلات کمتر است [۱۹].

ب) چسب‌های فیبرینی

بیشترین چسب‌هایی که مورد استفاده می‌گیرند، چسب‌های کلاژنی و چسب فیبرینی هستند. ترکیب فیبرین و سیلان دربرگیرنده‌ی ترومبین، فیبرینوژن (با فاکتور ۱۳ یا بدون آن و فیبرونکتین)، کلسیم کلرید و در برخی موارد فیبرینولایتیک‌ها (نقش آن‌ها تجزیه‌ی فیبرین است و کشسانی خوبی دارد ولی در محیط‌های مرطوب تحت اعمال بار و تنش، خواص مکانیکی خوبی ندارند) می‌شود. در سیلان امکان انتقال مواد ویروسی وجود دارد [۲۰]. این مواد به خوبی نمی‌چسبند و مدت زمان بستن آن‌ها زیاد است. فوم سیلان برای جلوگیری از خون‌ریزی استفاده می‌شود. سیلان خشک شامل فیبرین و فیبرینوژن است. این ترکیب بسیار گران‌قیمت و چقرمه است ولی جلوی خون‌ریزی را به خوبی می‌گیرد. مواد ضدانعقادی دیگر مثل سلولز و ژلاتین-ترومبین در ترکیب با سیلان فیبرین خشک ساخته شده‌اند، ولی کاربرد آن‌ها در خون‌ریزی‌های شدید آزمایش نشده است. در تحقیقی دیگر فیبرینوژن به صورت فوتوشیمیایی، با نور مرئی شبکه‌ای شد که چسبندگی آن پنج برابر چسب‌های فیبرینی تجاری بود و به بافت اجازه‌ی تشکیل کلاژن و رگ‌زایی می‌دهد [۱۳].

از جمله مزایای این چسب‌ها می‌توان به غیرسمی بودن، زیست‌سازگار بودن و زیست‌تخریب‌پذیر بودن اشاره کرد و عیب آن‌ها استحکام چسبندگی کم به استخوان (حدود ۰/۰۵-۰/۱۷ MPa) است. شکل (۶) نحوه‌ی تهیه‌ی چسب فیبرینی را نشان می‌دهد [۱۳].

ج) چسب‌های بر پایه‌ی کلاژن

استحکام مکانیکی بالایی دارند. از این رو برای زخم‌پوش‌های قرنی چشم‌های آسیب‌دیده بسیار مناسب هستند؛ از این عده‌سی‌ها می‌توان برای رهایش طولانی‌مدت داروهای درون‌چشمی نیز استفاده کرد [۹،۱۱،۱۲،۱۶].

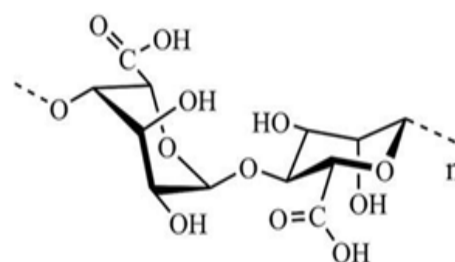
داروسازی و زیست‌فناوری: از آنجایی که کیتوسان لیف غیرقابل‌گوارش کاتیونی است، توانایی منحصربه‌فردی در حل کردن و اتصال به مولکول‌های چربی و حذف آن‌ها از سامانه گوارش دارد و به‌عنوان مکملی برای کاهش وزن مناسب است؛ هم‌چنین گزارش شده که علاوه بر کاهش کلسترول، برای درمان کم‌خونی نیز مؤثر بوده و استحکام بدن و سامانه ایمنی را افزایش می‌دهد؛ هم‌چنین اشتهاآور است و موجب درمان کم‌خوابی می‌شود. استفاده‌های طولانی‌مدت از آن باعث جذب ویتامین‌های محلول در چربی (A, D, E) و به‌ویژه اسیدهای چرب) می‌شود. هم‌چنین در تهیه‌ی لیپوزوم‌های پوشش داده‌شده به‌منظور بهبود جذب خوراکی انسولین، میکروکره‌های زیست‌تخریب‌پذیر برای رهایش کنترل‌شده‌ی داروهای ضدسرطان و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۰-۱۲].

ارتوپدی: از آنجایی که کیتوسان زیست‌سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر بوده و در بدن جذب می‌شود، می‌توان از آن برای تهیه‌ی مفاصل زانو و دیگر کاربردهای ارتوپدی که به اتصال نه‌چندان سختی نیاز دارند، استفاده کرد. محدوده‌ی بافتی مشخص شده به‌آرامی محصول کیتوسانی را جذب کرده و در نتیجه استحکام کششی آن‌ها کم شده، درحالی‌که بهبود طبیعی استخوان رخ می‌دهد. کاربردهای دیگر کیتوسان در پوشش سطوح کاشتنی مصنوعی نظیر دریچه‌های مصنوعی قلب و دیالیزکننده‌های خون است [۱۰-۱۴].

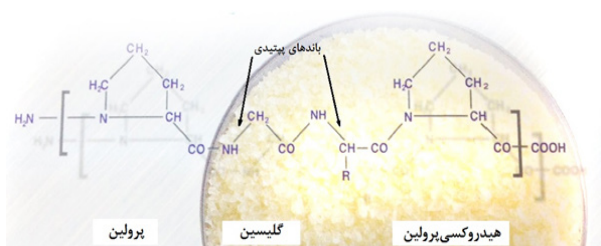
چسب‌های آلژیناتی

آلژینات، پلی‌ساکاریدی آنیونی است که با آب پیوند می‌دهد و چسب گرانروی را تشکیل می‌دهد. این ماده می‌تواند ۲۰۰ تا ۳۰۰ برابر وزنش آب جذب کند. شکل (۵) ساختار این چسب را نشان می‌دهد [۱۷].

چسب کوندروئین سولفات



شکل ۵ ساختار چسب آلژینات [۱۷].



شکل ۷ ساختار ژلاتین [۱۹].

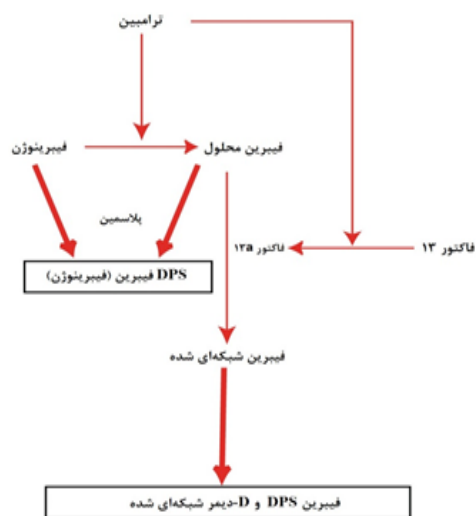
پلیمرهای سنتزی یا طبیعی ژل به وجود آورد [۲۲]. ترکیب ژلاتین با فیبرینوژن، رشد سلول را تحریک می‌کند. ژلاتین با فرمالدهید و گلوکار آلدهید شبکه‌ای می‌شود. از مزیت‌های این چسب این است که نیاز به تحریک خارجی ندارد، در دسترس و آسان هستند، مستقل از وضعیت انعقادی بیمار هستند و در مدت ۵ دقیقه به بافت می‌چسبند [۲۳]. هم‌چنین مقاوم‌بودن در برابر آب و زیست‌سازگاری از دیگر مزایای آن به حساب می‌آید و عیب آن استحکام چسبندگی پایین (حدود ۰/۲ مگاپاسکال) است [۲۳].

۳-۲ چسب‌های سنتزی و نیمه‌سنتزی

(الف) سیانوآکریلات

مونومرهای مایعی هستند که در برخورد با آب یا خون پلیمریزه می‌شوند و فیلم منعطفی می‌سازند که بین دو لبه‌ی زخم پل ایجاد می‌کنند و سریع شکل می‌گیرند؛ بنابراین برای مصارف خارجی استفاده می‌شوند [۲۴، ۲۵].

۲-کتیل سیانوآکریلات ضد آب است و نیازی به پوشش ندارد. قیمت آن بالاست و گفته می‌شود که می‌تواند واکنش سامانه ایمنی را برانگیزاند. نوع دیگری از این چسب از n-بوتیل سیانوآکریلات و پودر تانتال (Tantalum) ساخته شده است و برای قطع خون‌ریزی در رگ‌ها به کار می‌رود، ولی به دلیل جذب‌نشدن، بعد از ترمیم باید خارج شود. قدرت چسبندگی این چسب از فیبرین بیشتر است. اگرچه سیانوآکریلات‌ها پیوندهای قوی و منعطفی می‌سازند، ولی به دلیل اینکه در داخل بدن سمیت ایجاد می‌کنند و باعث عفونت می‌شود، فقط در خارج بدن استفاده می‌شوند. GLUBRAN2 یک n-بوتیل-۲-سیانوآکریلات اصلاح‌شده است که خواص انعقادی و چسبندگی خوبی دارد و در اروپا برای لاپاراسکوپی نیز استفاده می‌شود. بلافاصله بعد از اعمال این چسب، چسبندگی ایجاد می‌شود و با اتمام پلیمری شدن، چسبندگی قوی‌تر می‌شود و در مصارف روی پوست و لاپاراسکوپی سریع و مؤثر به جواب می‌رسیم. این چسب در مقایسه با چسب فیبرینی استحکام کششی زیادی دارد و پیوند

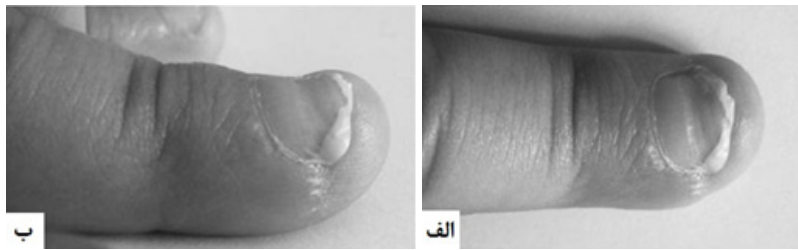


شکل ۶ نحوه‌ی تهیه‌ی چسب فیبرینی [۱۳].

چسب‌های کلاژنی، خون و محصولات انعقاد خون را بین بافت‌های خود جذب می‌کنند و در فضاها بین بافتی به دام می‌اندازند و به خوبی به زخم می‌چسبند. امکان انتقال و بیروس در این چسب‌ها وجود ندارد؛ این چسب‌ها با تراکم بافت متورم می‌شوند. نمونه‌ی تجاری آن که از کلاژن و ترومبین گاوی ساخته شده است، بستری از کلاژن فراهم می‌کند که در آن لخته ایجاد می‌شود و انعقاد با فیبرینوژن افزایش می‌یابد. برای ساخت سیلانت کلاژن با قدرت پیوند بالاتر، از عوامل شبکه‌ای‌کننده‌ی مشتق شده از اسیدسیتریک استفاده می‌شود که سمیت کمی از خود نشان می‌دهند [۲۱]. چسبندگی این چسب بیشتر از فیبرین و کمتر از سیانوآکریلات است و مزیت آن زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری است. این چسب‌ها برای بستن حدود ۳۱ دقیقه وقت می‌خواهند که برای کاربرد پزشکی مشکل محسوب می‌شود و نیاز به مطالعات بیشتری برای تعیین مزیت آن‌ها در جراحی‌ها وجود دارد [۱۸].

(د) چسب‌های بر پایه‌ی ژلاتین

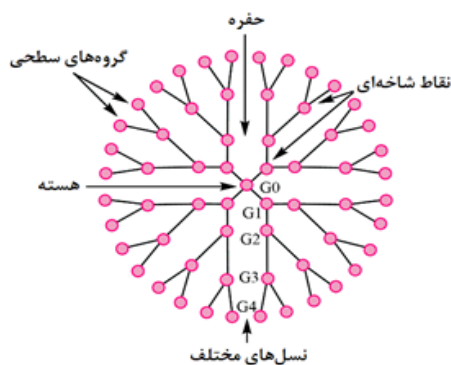
این چسب‌ها به عنوان بسترهای قابل تزریق و داربست‌های رهایش دارو در مهندسی بافت استفاده می‌شوند. این چسب از گرانول‌های ژلاتین شبکه‌ای شده و ترومبین تشکیل شده است و در بعضی جراحی‌ها می‌تواند جلوی خون‌ریزی را بگیرد. ساختار ژلاتین در شکل (۷) نمایش داده شده است. این ماده با استفاده از پپتیدهای خودنصیبی و مواد پاسخ‌گو به محرک مانند پلی‌ایزوپروپیل‌آکریل‌آمید (Polyisopropylacrylamide) یا از طریق انعقاد خون (راه فیزیولوژیکی)، می‌تواند باعث تشکیل ژل شود. با استفاده از عامل شبکه‌ای‌کننده مانند چسب صدفی، قطعات فنولی یا فنول‌هایی با وزن مولکولی پایین می‌توان در



شکل ۸ ناخن ترمیم یافته با چسب ۲-اکتیل سیانوآکریلات [۲۵].

هیدروژل‌های زیست تخریب پذیر هستند که در حضور رطوبت پلیمری می‌شوند و بلافاصله بعد از اعمال چسب، می‌بندد [۲۹].
ج) دندریمر

دندریمرها درشت مولکول‌های پر شاخه‌ای هستند که شاخص پراکندگی (Polydispersity) پایینی دارند (شکل ۱۰) [۳۰]. چسب‌های بافتی مزایای بالقوه‌ای نسبت به بخیه‌های سنتی دارند، اما محدودیت‌هایی برای آن‌ها وجود دارد از جمله سیتیک چسبندگی کند، استحکام مکانیکی کم و اتصال سطحی ضعیف با بافت‌های زیستی مرطوب. یک چسب هیدروژلی دوگانه الهام گرفته (Double-Bioinspired Hydrogel Adhesive) یا (DBHA) از صدف یا حلزون، شامل رابط چسب قوی و بستر اتلاف پذیر قابل کشش است. DBHA توسط پلی ساکارید کاتیونی (کیتوسان)، پلی ساکارید آنیونی (کربوکسی متیل سلولز) و لیزین دندریتیک دمبلی شکل پیوندشده با گروه‌های کتکول (G3KPCA) تشکیل شده است. در مقایسه با چسب‌های زیستی مختلف تجاری و چسب‌های سنتی، DBHA چسبندگی بافتی قوی‌تر و سریع‌تر به سطوح مختلف به خصوص خون دارد و چقرمگی بیشتری از خود نشان می‌دهد. علاوه بر این DBHA هموستاز خوبی در ترومای شریان خرگوش دارد و نسبت به چسب‌های زیستی تجاری، به بهبود بهتر و سریع‌تر زخم در هنگام برش بافت دست می‌یابد [۳۱].



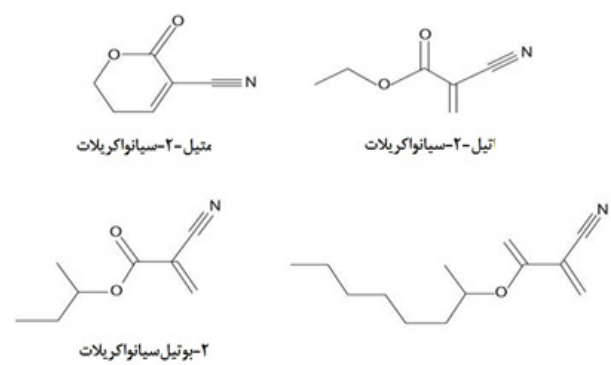
شکل ۱۰ ساختار دندریمر [۳۰].

آن با بافت‌های بیولوژیکی بسیار مقاوم است [۲۴، ۲۶]. شکل (۸) ناخن ترمیم شده با این چسب را نشان می‌دهد [۲۵].

این نوع چسب، به دلیل چسبندگی خوب به استخوان به ویژه در محیط مرطوب، توجه زیادی را به خودش جلب کرده و استحکام چسبندگی آن در حدود ۳-۱۰ MPa گزارش شده است.

بوتیل سیانوآکریلات اولین محصولی است که برای بستن زخم‌های پوستی استفاده می‌شود. این محصول برخلاف سیانوآکریلات غیرسمی است [۲۷، ۲۸]. شکل (۹) انواع ساختار مونومرهای سیانوآکریلات را نشان می‌دهد [۲۸].

ب) هیدروژل‌های پلیمری تهیه شده از PEG، به عنوان سد مایعات و عامل انعقادی استفاده می‌شوند. از منبع نوری برای تحریک پیوند دوگانه و پلیمری شدن آن استفاده می‌شود. این محصول برای اعمال شدن و بستن نیاز به زمان دارد. این ترکیب زیست تخریب پذیر است و ظرف سه ماه تخریب می‌شود. هزینه‌ها و مدت زمان بستری شدن را کاهش می‌دهد. چون فعال سازی با نور، زمان عملکرد را افزایش می‌دهد و کاربرد آن را سخت و در خون ریزی‌ها تقریباً غیرممکن می‌سازد، محصولات مشابهی که نیاز به منابع فعال سازی نوری ندارند، ساخته شدند. این نوع چسب‌ها غیرسمی هستند و برای ترمیم عصب لگن استفاده شده‌اند. سیلان‌ها دسته‌ای دیگر از



شکل ۹ ساختار مونومرهای سیانوآکریلات [۲۸].

چسب‌های ترشح شده از آن‌ها را با مواد دیگر ترکیب می‌کنند که به نام چسب‌های طبیعی-مصنوعی شناخته می‌شوند. ایجاد چسبندگی زیر آب و در محیط‌های خیس بسیار مورد توجه است زیرا وجود آب علاوه بر ضعیف کردن چسب، از طریق برهم‌کنش‌های واندروالسی و اسید-بازی ساختار شیمیایی ماده را عوض می‌کند. از جمله چسب‌های طبیعی می‌توان به چسب جلبک قهوه‌ای، باکتری دریایی، صدف، مارمولک خانگی، قورباغه استرالیایی، کرم و چسب‌های ترشح شده از دیاتوم و جلبک سبز اشاره کرد.

الف) چسب‌های فنولیک تهیه شده از جلبک قهوه‌ای این چسب‌ها از نظر انتشار و درمان در زیر آب کاملاً موفقیت‌آمیز بوده‌اند. مطالعات نشان می‌دهد علت چسبندگی آن‌ها وجود گلیکوپروتئین چسبی و کریوایدات است [۳۴]. با پیشرفت ویژگی‌های شیمیایی چسب دیاتوم‌ها، شناخت ترکیبات آن‌ها هنوز ناشناخته است؛ بنابراین پی بردن به فرایند آن‌ها مشکل است. یکی از راه‌های پخت این چسب‌ها اکسید کردن به واسطه پلیمری شدن ترکیبات فنولی است [۳۴، ۳۵].

ب) چسب باکتری‌های دریایی (*Alteromonas*) باکتری‌های دریایی، تولیدکننده‌ی آگزوپلی ساکارید هستند که چسبندگی قوی به سطح دارند. هم‌چنین این باکتری‌ها دوپاتیروزیناز و کوئینین تولید می‌کنند [۳۶].

ج) چسب مارمولک مارمولک در هنگام راه رفتن بر روی سطوح مختلف از ترکیب تاندون، پوست و استخوان برای ایجاد یک لایه‌ی سطحی نرم استفاده می‌کند که برای ایجاد یک اتصال چسبناک قوی (با کمک نیروی واندروالسی) بدون نیاز به وجود رطوبت، از سفتی مناسب برخوردار است. مارمولک‌ها چسب قدرتمندی را می‌سازند که این چسب‌ها تحمل وزنی برابر ۱۰۰ کیلوگرم را دارند [۳۷].

این چسب در انگشتان مارمولک وجود دارد. پای مارمولک با مجموعه‌ای از میکروآرایه‌ها پوشیده شده که از B-کراتین تشکیل شده و نیروی برشی معادل ۴۰ MN دارند [۳۷].

د) چسب قورباغه‌ی استرالیایی این چسب به وسیله‌ی دوگونه از قورباغه‌های زیرزمینی استرالیایی از جنس نوتادن که یک متر زیر زمین زندگی می‌کنند، ترشح می‌شود. قورباغه‌ها ماده‌ای تراوش می‌کنند که به آسانی در حلال حل نمی‌شود [۳۸].

این چسب‌ها برای چسبندگی نیاز به پخت ندارند. غدد موجود در پشت این قورباغه منجر به تولید این ماده شده و به سرعت کشسان و تبدیل به چسب می‌شود (شکل ۱۲). این

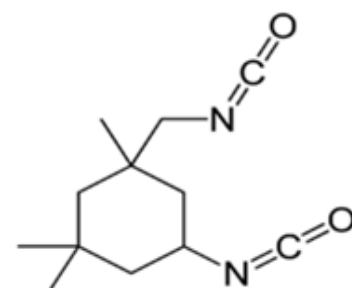
د) چسب‌های یورتانی

چسب‌های یورتانی، زیست‌تخریب‌پذیر و زیست‌سازگار هستند. به شکل پیش‌پلیمر استفاده می‌شوند و با گروه‌های آمینی پروتئین‌های حاضر در مولکول‌های زیستی، پیوندهای اوره‌ای برقرار می‌کنند و می‌چسبند. این چسب خودبه‌خود ضد عفونی است و برای مصارف اورتوپدیک، جراحی کلیه، انسداد پانکراس استفاده می‌شود. چسب یورتانی قابل پاشش مشتق گرفته از لایزین، از تشکیل سروما در روند جراحی پلاستیک شکم جلوگیری می‌کند. این چسب پیوندهای محکمی بین لایه‌های پوست ایجاد می‌کند و در روند طبیعی ترمیم زخم شرکت می‌کند. چسب یورتانی اگر از منابع طبیعی مثل روغن کرچک ساخته شود، زیست‌تخریب‌پذیر است [۳۲]. از واکنش روغن کرچک با ایزوپرن‌دی‌ایزوسیانات (*Isophorone di-isocyanate*)، می‌توانیم چسب یورتانی با گروه‌های آزاد ایزوسیانات داشته باشیم. ساختار ایزوپرن‌دی‌ایزوسیانات در شکل (۱۱) نمایش داده شده است. این گروه‌ها برای ذخیره در محیط بدون رطوبت، به اندازه‌ی کافی پایدار هستند. در محیط اشباع شده از آب، ۷ روز طول می‌کشد تا گروه‌های NCO آب‌کافت شوند. این چسب باعث تخریب گلوبول‌های قرمز نمی‌شود. پلیمری شدن این چسب‌ها زمان‌بر است و اگر از پیش‌پلیمر استفاده شود، سریع‌تر می‌چسبد و پلیمری شدن با استفاده از نور انجام می‌شود و دمای واکنش نیز کنترل می‌شود [۳۳].

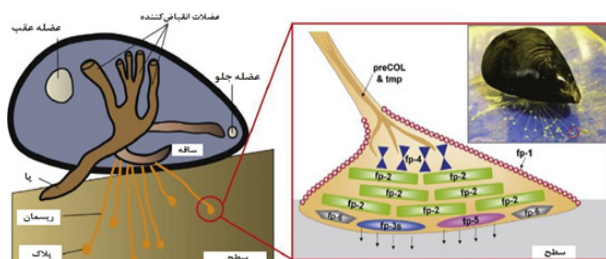
از مزایای این چسب‌ها، زیست‌تخریب‌پذیر بودن آن‌ها است. این چسب‌ها در ابتدا چسبندگی خوبی ایجاد می‌کنند ولی بعد از گذشت زمان، پیوندش با استخوان از بین می‌رود. هم‌چنین دمای پلیمری شدن آن بالا (حدود ۷۰°C) است و التهاب و مرگ بافت در بسیاری از مطالعات برای این چسب‌ها گزارش شده است [۳۳].

۳-۳ چسب‌های زیست‌تقلیدی

منظور از چسب‌های تقلیدی چسب‌هایی هستند که با الهام گرفتن از جانوران یا گیاهان، شبیه‌سازی و تهیه می‌شوند یا اینکه



شکل ۱۱ ساختار چسب ایزوپرن‌دی‌ایزوسیانات [۳۳].



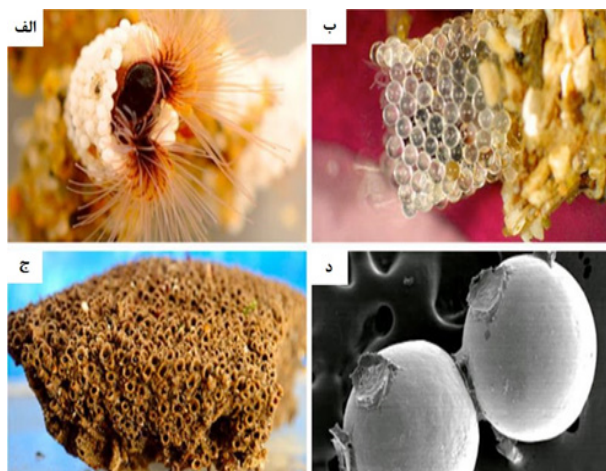
شکل ۱۳ تصویری از نحوه‌ی چسبندگی صدف‌ها و پروتئین‌های موجود در چسب [۳۴].

بالا است. چسب زیستی ترشح شده توسط این کرم‌ها می‌تواند در کاربردهای مختلفی از جمله ترمیم بافت‌های نرم و سخت و دندانپزشکی مورد استفاده قرار گیرد [۴۱].

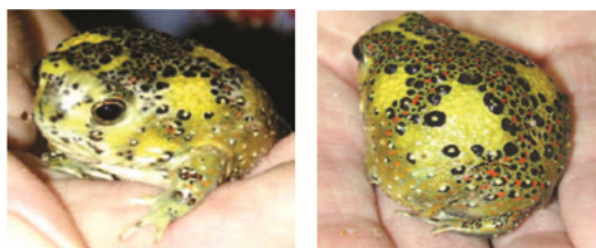
ماده‌ی اصلی موجود در کرم و صدف‌های دریایی که موجب چسبندگی مناسب این چسب‌ها می‌شود، DOPA است. چسب کرم قلعه‌سنی از ترکیبات ساده‌تری نسبت به چسب صدف‌های دریایی تشکیل شده است و به همین خاطر برای کاربرد پزشکی به‌کار می‌رود [۴۲]. برخی از خواص و کاربرد چسب‌های مورد استفاده در بدن در جدول (۱) آورده شده است.

۴ نتیجه‌گیری

چسب ماده‌ای است که می‌تواند دو سطح را از طریق جذب فیزیکی یا جذب شیمیایی به یکدیگر اتصال دهد. چسب به دو صورت زیستی و غیرزیستی تقسیم‌بندی می‌شوند که نوع زیستی آن به‌عنوان چسب‌های مورد استفاده در بدن و نوع غیرزیستی در زمینه‌های مختلفی از جمله ورزشی، خودروسازی، صنایع دفاعی نظامی، نساجی، ساختمانی و غیره کاربرد فراوان دارد. چسب‌های



شکل ۱۴ تصویر کرم قلعه‌سنی [۳۶].



شکل ۱۲ تصویری از غدد موجود در پوست قورباغه [۳۸].

ماده چسبندگی زیادی به سطوح شیشه، فلز، چوب، پلاستیک و همین‌طور به بافت‌های زیستی، بافت نرم، غضروف و استخوان دارند. این چسب‌ها بیش از ۳ ماه انعطاف‌پذیرند و در بسیاری از حلال‌های آلی و در برابر سایش مقاوم هستند و پروتئینی مبتنی بر هیدروژل هستند. NB-IR پروتئین کلیدی این چسب‌ها هستند که پتانسیل زیادی برای کاربردهای پزشکی دارند [۳۸].

چسب صدف‌های میتیلوس ادولیس (*Mytilus Edulis*) صدف دو کپه‌ای نوعی از خانواده‌ی صدف‌ها است که در دریاچه، رودخانه‌ها و اقیانوس‌ها زندگی می‌کند. جانوران صدف‌دار در چسبیدن به صخره‌ها، بدنه قایق‌ها و غیره توانا هستند (شکل ۱۳). آن‌ها حتی در مقابل موج‌های بسیار بزرگ و قدرتمند نیز مقاوم هستند و چسبیده می‌مانند [۴۰].

تجزیه‌های شیمیایی مواد به‌کار رفته در صدف‌ها نشان می‌دهد که ماده‌ای به نام «میتیلوس ادولیس» توانایی بسیار بالایی در ساخت این چسب دارد و این کار را با استفاده از پروتئین ویژه که محتوی مقدار زیادی ۳،۴-دی هیدروکسی‌فنیل‌آلانین (Dihydroxyphenylalanine-۳،۴) یا (DOPA) است، انجام می‌دهد که در زیر آب خاصیت چسبندگی قوی دارد و دارای ویژگی منحصره‌فردی در خودترمیمی است [۴۰، ۳۹].

این چسب از ۲۸ نوع پروتئین مختلف و مقدار قابل توجهی سفر، منیزیم، کلسیم و مقدار کمی فلزات واسطه تشکیل شده است. به‌طور مشابه این چسب نیز همانند چسب ترشح شده از صدف دریایی، حاوی دوپامید است [۴۰].

و) چسب کرم دریایی قلعه‌سنی (*Sand Castle Worm*) کرم‌های قلعه‌سنی که در امتداد ساحل کالیفرنیا یافت می‌شوند، به جانوران دریایی صخره‌ساز معروف‌اند، زیرا آن‌ها برای ساخت سر پناه از چسب موجود در بدن خود استفاده کرده و دانه‌های شن را در زیر آب به یکدیگر می‌چسبانند (شکل ۱۴). این چسب دارای چسبندگی سریع و قوی در زیر آب است و به سطوح مختلفی از جمله پلاستیک، شیشه، فلزات و مواد زیستی می‌چسبد و به گفته‌ی دانشمندان، مقاومت آن در برابر ترک‌خوردگی بسیار

جدول ۱ انواع چسب‌های مورد استفاده در بدن همراه با کاربرد آن‌ها در پزشکی [۴۲].

انواع چسب	عملکرد پزشکی
فیبرین طبیعی یا بیولوژیکی	کنترل خونریزی، بستن زخم و اناستاموز بافت، کاهش اکیموز، تشکیل هماتوم، عایق‌بندی و ترمیم نشت، درمان پارگی، کنترل سوختگی و خونریزی بعد از بریدن، ترمیم شکستگی استخوان
کلاژن	قطع خونریزی در جراحی‌های عمومی و عروقی، لوزه سوم و ستون فقرات، قطع خونریزی جراحی رگ، صدمات رتروپریتونن
ژلاتین	قطع خونریزی در جراحی‌های مختلف و آناتومی مکان‌های مختلف مثل استخوان ران، ترمیم قطع سرخرگ آئورت
پلی‌ساکارید	قطع خونریزی زبانی، آناستاموز عصبی، هموستاز در سرخرگ کاروتید
کیتوسان	مهر و موم هوای ریه و بستن زخم پوست، بستن پارگی صلیبیه
آلژینات	اتصال بافت‌ها حتی بعد از قرار گرفتن در محیط آبی
کوندروئین سولفات	اتصال بافت غضروف مادری و کاشتن مواد زیستی
سیانوآکریلات مصنوعی و نیمه مصنوعی	بستن زخم‌های پوستی، جراحی زیبایی، ترمیم پوست پیوندی، بستن بریدگی‌های کوچک، اندوسکوپی، لاپاراسکوپی، جراحی سنتی، روش‌های رادیوگرافی
هیدروژل‌های پلیمری	قطع خونریزی خط بخیه، جراحی زنان و زایمان و روده‌ی بزرگ، نشت مایع مغز نخاعی بعد از عمل جراحی خلفی، اتصال مجدد شبکه چشم، آناستاموز عصب سیاتیک، بستن عروق، آب‌بندی نشت سیال، آب‌بندی نشت هوای ریه، قطع خونریزی در محل آناستاموز، کالبد شکافی حاد آئورت
دندیمرها	ترمیم زخم قرنیه، برش آب مروارید قرنیه
پلی‌یورتان	ترمیم استخوان، عایق کردن عروق پیوندی، قطع خونریزی در عمل جراحی، جلوگیری از تشکیل سروما در محل تشکیل آبدومینوپلاستی
چسب‌های صدف	ترمیم غشا پاره‌شده در بارداری، پیوند در مکان‌های پرت در خارج کبد
چسب مارمولک	آب‌بندی زخم‌ها و بخیه‌ها و جایگزین استپل

واکنش شیمیایی پلیمری شدن افزایشی یا پلیمری شدن تراکمی حاصل می‌شوند. چسب‌های متعددی برای ترمیم شکستگی‌های استخوانی به کار می‌روند، اما هر کدام محدودیت‌هایی دارند که برای همه‌ی قسمت‌های بدن نمی‌توانیم از آن‌ها استفاده کنیم. در بین چسب‌های ارائه‌شده توسط محققان که برای بافت سخت مناسب بوده و از شرایط مطلوب برخوردار است، چسب‌هایی هستند که دارای ماده‌ی DOPA هستند. این ماده زیست‌سازگار است و ترکیب آن با پروتئین‌های مختلف موجب تهیه‌ی چسبی مطلوب برای بافت استخوانی می‌شود. اگرچه هنوز هیچ چسبی استحکام چسب‌های سیانوآکریلات را ندارد، ولی محققان به علت ایجاد عفونت چسب‌های سیانوآکریلاتی قادر به استفاده از آن‌ها نیستند.

مورد استفاده در بدن به سه گروه زیستی، سنتزی و تقلیدی دسته‌بندی می‌شوند. چسب‌های زیستی شامل پلی‌ساکارید (کیتوسان، کوندروئین سولفات، دکستران)، فیبرینی، ژلاتین و کلاژن، چسب‌های سنتزی و نیمه‌سنتزی (سیانوآکریلات، هیدروژل‌های پلیمری، دندیرم و یورتانی) و چسب‌های تقلیدی (جلبک قهوه‌ای، باکتری دریایی، مارمولک، قورباغه‌ی استرالیایی، صدف دریایی، کرم دریایی قلعه‌شنی) هستند. چسب‌های زیست‌تقلیدی یا با الهام‌گرفتن از جانوران و گیاهان یا از ترشح آن‌ها تهیه می‌شوند. ایجاد چسبندگی زیر آب و در محیط‌های خیس بسیار مورد توجه است که این نوع چسب‌ها همگی از این خاصیت برخوردار هستند. این چسب‌ها همگی حاوی پلیمر هستند یا پلیمرها در حین سخت‌شدن آن‌ها به‌وسیله‌ی

مراجع

1. Adams D., Adhesive Bonding: Science, Technology and Applications, Woodhead Publishing, 2nd Edition, **2021**.
2. Pocius A.V., Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2nd Edition, **2021**.
- 3- Mazza P. P., Martini P., Sala B., A New Palaeolithic Discovery: Tar-hafted Stone Tools in a Europea Mid-pleistocene Bone-bearing Bed, *Journal of Archaeological Science*, 33, 1310-1318, **2006**.
4. Kozowyk P.R.B., Soressi M., Pomstra D., Langejans G.H.J., Experimental Methods for the Palaeolithic Dry Distillation of Birch Bark: Implications for the Origin and Development of Neandertal Adhesive Technology, *Scientific Reports.*, 7, 2045-2322, **2017**.
5. Pocius A.V., Adhesion and Adhesives Technology, *Polymer Int.*, 53, 1391-1396, **2004**.
6. Ali A., Rehman K., Majeed H., Khalid M.F., Akash M.S.H. Polysaccharide-based Adhesives, Green Adhesives: Preparation, In book: Properties and Applications, Wiley, 165-180, **2020**.
7. Donkervolcke M.F., Burny D., Muster, Tissues and Bone Adhesives: Historical Aspects, *Biomaterials*, 19, 1461-1466, **1998**.
8. Thirunavukkarasu N.K., Dhinamala R., Moses Inbaraj, Production of Chitin from Two Marine Stomatopods *Oratosquilla* spp. (Crustacea), *J. Chem. Pharm. Res.*, 3, 353-359, **2011**.
9. Pradip K.D., Joydeep D.V.S., Chitin T., Chitosan, Chemistry, Properties & Applications, *Journal of Scientific & Industrial Research.*, 63, 20-31, **2004**.
10. Majeti N.V., Kumar R., A Review of Chitin and Chitosan Applications, *Reactive & Functional Polymers*, 46, 1-27, **2000**.
11. Nejati Hafdani F., Sadeghinia N., A Review on Application of Chitosan as a Natural Antimicrobial, *World Academy of Science.*, 74, 257-261, 2011.
12. Mati-Baouche N., Elchinger P.H., Baynast H.D., Pierre G., Delattre C., Michaud P., Chitosan as an Adhesive, *European Polymer Journal.*, 60, 198-212, **2014**.
13. Heiss V., Kraus R., Schluckebier D., Stiller A.C., Wenisch S., Schnettler R., Bone Adhesives in Trauma and Orthopedic Surgery, *European Journal of Trauma.*, 32, 141-148, **2006**.
14. No H.K., Meyers S.P., Preparation and Characterization of Chitin and Chitosan (A Review), *J. Aquatic Food product Technol.*, 4, 27-52, **1995**.
15. Gossen M.F.A., Applications of Chitin and Chitosan, Technomic Publishing Company Book, Lancaster, 503-509, **1997**.
16. Roberts G.A.F., Thirty Years of Progress in Chitin and Chitosan, *Progress on Chemistry and Application of Chitin and Its Derivatives*, 13, 7-15, **2008**.
17. Gleghorn J.P., Christopher S.D., Cabodi M., Stroock A.D., Bonassar L.J., Adhesive Properties of Laminated Alginate Gels for Tissue Engineering of Layered Structures, *Journal of Biomedical Materials Research Part A.*, 85, 611-618, **2008**.
18. Berg A., Peters F., Schnabelrauch M., Biodegradable Methacrylate-based Adhesives for Surgical Applications, *Biological Adhesive Systems.*, 65, 261-272, **2010**.
19. Hoffmann B., Volkmer E., Kokott A., Augat P., Ohnmacht M., Sedlmayr N., Skchier M., Characterisation of a New Bioadhesive System Based on Polysaccharides with the Potential to be Used as Bone Glue, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20, 2001-2009, **2009**.
20. Ortiz A.D.C., Fideles S.O.M., Pomini K.T., Reis C.H.B., Bueno C.R.D.S., Pereira E.D.S.B.M., Rossi, J.D.O., Novais P.C., Pilon J.P.G., Rosa Junior G.M., Buchaim D.V., Effects of Therapy with Fibrin Glue Combined with Mesenchymal Stem Cells (MSCs) on Bone Regeneration: A Systematic Review, *Cells*, 10, 2323, **2021**.
21. Balcioglu S., Gurses C., Imren Ozcan I., Yildiz A., Koytepe S., Parlakpinar H., Vardi N., Ates B., Photocrosslinkable Gelatin/collagen Based Bioinspired Polyurethane-acrylate bone Adhesives with Biocompatibility and Biodegradability, *International Journal of Biological Macromolecules*, 192, 1344-1356, **2021**.
22. Liu Y., Sai C.N., Jiasheng Y., Tsai W.B., Modification and Crosslinking of Gelatin-based Biomaterials as Tissue Adhesives, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 174, 316-323, **2019**.
23. Haider S., Park S.H., Preparation, Swelling and Electro-mechano-chemical Behaviors of a Gelatin-chitosan Blend Membrane, *Soft Matter.*, 4, 485-492, **2008**.
24. Lia Y.J., Barth_Es-Biesela D., Salsac A.V., Polymerization Kinetics of N-butyl Cyanoacrylate Glues Used for Vascular Embolization, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials/January.*, 12, 1-29, **2017**.
25. Langlois J., ALE.T., The Use of 2-octylcyanoacrylate (Dermabond®) for the Treatment of Nail Bed Injuries in Children: Results of a Prospective Series of 30 Patients, *Journal of Children's Orthopaedics*, 4, 61-65, **2010**.
26. Ninan L., Monahan J., Stroshine R.L., Wilker J.J., Shi R., Adhesive Strength of Marine Mussel Extracts on Porcine Skin, *Biomaterials*, 24, 4091-4099, **2003**.

27. Pizzi A., Mittal K.L., Handbook of Adhesives Technology, Marcel Dekker, Inc, CRC Press, New York, 681-695, **2003**.
28. Leggat P.A., Smith D. R., Kedjarune V., Surgical Applications of Cyanoacrylate Adhesives: A Review of Toxicity, *ANZ Journal of Surgery*, 77, 209-213, **2007**.
29. Lee B.P., Huang K., Nunalee F.N., Shull K.R., Messersmith P.B., Synthesis of 3,4-dihydroxyphenylalanine (DOPA) Containing Monomers and Their Co-Polymerization with PEG-diacrylate to form Hydrogels, *J Biomater Sci Polym Ed.*, 15, 449-464, **2004**.
30. Chis A.A., Dobrea C., Morgovan C., Arseniu A.M., Rus L.L., Butuca A., Juncan A.M., Totan M., Vonica-Tincu A.L., Cormos G. and Muntean A.C., Applications and Limitations of Dendrimers in Biomedicine, *Molecules*, 25, 3982, **2020**.
31. Haofang Z., Xu G., He Y., Mao H., Kong D., Luo K., Tang W., Liu R., Gu Z., A Dual-Bioinspired Tissue Adhesive Based on Peptide Dendrimer with Fast and Strong Wet Adhesion, *Advanced Healthcare Materials*, 11, 2200874, **2022**.
32. Golling F.E., Polyurethanes for Coatings and Adhesives Chemistry and Applications, *Polymer International*, 68, 848-855, **2019**.
33. Rahman M.M., Kim H.D., Characterization of Waterborne Polyurethane Adhesives Containing Different Soft Segments, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 21, 81-96, **2007**.
34. Fletcher R.L., Callow M.E., The Settlement, Attachment and Establishment of Marine Algal Spores, *British Phycological Journal*, 27, 303-329, **1992**.
35. Potin P., Leblanc C., Phenolic-based Adhesives of Marine Brown Algae, *Biological Adhesives.*, 42, 105-124, **2006**.
36. Yamada H., Guo Y., Matsumoto T., Effects of A Pectic Polysaccharide from a Medicinal Herb, the Roots of Bupleurum Falcatum L. On Interleukin 6 Production of Murine b Cells and b Cell Lines, *Immunopharmacology.*, 49, 307-316, **2000**.
37. Sun W., Neuzil P., Kustandi T.S., The Nature of the Gecko Lizard Adhesive Force, *Biophysical Journal*, 89, 14-17, **2005**.
38. Graham L.D., Glattauer V., Huson M. G., Characterization of a Protein-based Adhesive Elastomer Secreted by the Australian Frog Notaden Bennetti, *Biomacromolecules*, 6, 3300-3312, **2005**.
39. Lee H., Lee B.P., Messersmith P.B., A Reversible Wet/dry Adhesive Inspired by Mussels and Geckos, *Nature*, 448, 338-341, **2007**.
40. Shahbazi S., Moztafzade F., Mir Mohamad Sadeghi G., Jafari Y., In Vitro Study of a New Biodegradable Nanocomposite Based on Polypropylene Fumarate as Bone Glue, *Materials Science and Engineering.*, 69, 1201-1209, **2016**.
41. Shao H., A Water-borne Adhesive for Bone Repair Modeled After Sandcastle Worm Adhesive, *Biomacromolecules*, 72, 124-131, **2010**.
42. Duarte A.P, Coelho J.F., Bordado J.C., Cidade M.T., Gil M.H., Surgical adhesives: Systematic Review of the Main Types and Development Forecast, *Progress in Polymer Science*, 37, 1031-1050, **2012**.

اندازه‌گیری بلورینگی پلیمرها توسط گرماسنج روبشی تفاضلی (۲)

مینا علیزاده‌اقدم*

تبریز، شهر جدید سهند، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، پژوهشکده مواد پلیمری و
دانشکده مهندسی پلیمر

چکیده ...

گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) به‌طور گسترده برای تعیین بلورینگی پلیمرهای نیمه‌بلورین به کار می‌رود. در مدل دوفازی از مقایسه آنتالپی یا گرمای ذوب اندازه‌گیری شده با گرمای ذوب پلیمر کاملاً بلورین، درجه بلورینگی نمونه تعیین می‌شود. گرمای ذوب نمونه پلیمری با اندازه‌گیری مساحت بین منحنی گرماگیر ذوب و خط پایه محاسبه می‌شود. در مسیر واقعی فرایند ذوب، خط پایه صحیح در واقع همان ظرفیت حرارتی پلیمر نیمه‌بلورین است که هم با افزایش دما و هم با تغییر بلورینگی تغییر می‌کند و تعیین آن دشوار است. از آنجا که آنتالپی کمیتی تابع حالت و مستقل از مسیر فرایند است، به جای مسیر اصلی فرایند که در آن افزایش دما و ذوب ماده پلیمری همزمان صورت می‌گیرد، می‌توان دو مسیر جایگزین طراحی کرد که محاسبه آنتالپی آن‌ها آسان‌تر است. در این مسیرهای جایگزین، که در این کار مورد بررسی قرار می‌گیرند، دو مرحله افزایش دما و ذوب از یکدیگر تفکیک می‌شوند. لذا فرض می‌شود که ابتدا در دمای ثابت، ذوب کامل پلیمر نیمه‌بلورین صورت گرفته و سپس دمای مذاب افزایش می‌یابد، یا ابتدا افزایش دمای پلیمر نیمه‌بلورین (بدون ذوب شدن) رخ داده و سپس ذوب آن در دمای ثابت صورت می‌گیرد. در نهایت تأثیر منطقه بین سطحی بلور-آمورف و وجود نقص در ساختار بلور، که در مدل دوفازی نادیده گرفته می‌شود، در مقدار آنتالپی ذوب و محاسبه بلورینگی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی:

پلیمر،
بلورینگی،
گرماسنج روبشی تفاضلی،
گرمای ذوب،
خط پایه

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m_alizadeh@sut.ac.ir

۱ مقدمه

به ترتیب، ظرفیت حرارتی فاز بلورین و فاز آمورف هستند که کاملاً با یکدیگر متفاوتند. اگرچه خط پایه تقریباً خطی است، انحناى کم، در دامنه دمایی گسترده، می تواند با اهمیت باشد. مساحت بین منحنی گرماگیر ذوب و خط پایه به عنوان گرمای ذوب شناخته می شود. بنابراین، مقدار گرمای ذوب به دست آمده به شدت وابسته به تخمین تحلیل گر از شکل و گستردگی خط پایه دارد. این آنتالپی، نه در یک دما، بلکه در محدوده دمایی ناحیه ذوب اندازه گیری می شود. در حالی که، $\Delta H_m^0(T_m^0)$ که گرمای ذوب نمونه کاملاً بلورین پلیمری است، در دمای ذوب تعادلی (T_m^0) پلیمر تخمین زده می شود. بنابراین، مقایسه دو آنتالپی که در دماهای مختلفی تعیین شده اند، صحیح نیست. بلکه لازم است مقایسه گرمای ذوب نمونه نیمه بلورین و گرمای ذوب نمونه کاملاً بلورین، در هر گام دمایی از ناحیه ذوب نمونه نیمه بلورین، به طور جداگانه انجام شود. این مفهوم به طور واضح توسط رابطه ۳ بیان می شود [۸،۹].

$$\omega_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0(T_m^0)} \quad (1)$$

$$C_{p,b}(T) = C_{p,c}(T)\omega_c(T) + C_{p,a}(T)(1 - \omega_c(T)) \quad (2)$$

$$H(T) = H_c(T)\omega_c(T) + H_a(T)(1 - \omega_c(T)) \quad (3)$$

$$\frac{dH(T)}{dT} = C_{p,c}(T)\omega_c(T) + C_{p,a}(T)(1 - \omega_c(T)) - \Delta H_m^0(T) \frac{d\omega_c(T)}{dT}$$

$$C_p(T) = C_{p,b}(T) - \Delta H_m^0(T) \frac{d\omega_c(T)}{dT}$$

$$\omega_c(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T) - C_{p,b}(T)}{\Delta H_m^0(T)} dT$$

$$\Delta H_m^0(T) = \Delta H_m^0(T_m^0) - \int_T^{T_m^0} C_{p,a}(T) - C_{p,b}(T) dT \quad (4)$$

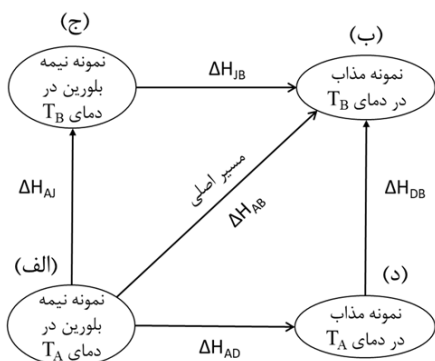
T_1 دمایی قبل از شروع قله ذوب و T_2 دمایی پس از اتمام فرایند ذوب است و بلورینگی در دمای T_2 صفر در نظر گرفته می شود. $H(T)$ آنتالپی یا محتوای حرارتی نمونه پلیمر نیمه بلورین، $H_c(T)$ و $H_a(T)$ به ترتیب محتوای حرارتی مناطق بلورین و آمورف نمونه است. $C_p(T)$ که همان منحنی ذوب است، ظرفیت حرارتی ظاهری نمونه و $C_{p,b}(T)$ ظرفیت حرارتی واقعی نمونه است. $\Delta H_m^0(T)$ نیز در رابطه ۴، گرمای ذوب نمونه کاملاً بلورین پلیمری است که در دمای T تخمین زده شده است. تغییر در ظرفیت حرارتی ظاهری نمونه ناشی از مشارکت دو کمیت است؛ تغییر در ظرفیت حرارتی واقعی نمونه و گرمای نامحسوس ناشی از انجام فرایند ذوب (رابطه ۳). بنابراین، انتگرال گیری از صورت عبارت کسری در رابطه ۳،

به دلایل متعددی می توان حالت جامد پلیمر نیمه بلورین را متشکل از دو ماده بلورین (با جزء جرمی w_c) و آمورف ($1-w_c$) در نظر گرفت؛ به صورتی که فاز بلورین ساختاری مطابق با بلور کامل و فاز آمورف ساختاری مطابق با مذاب ایده آل داشته باشد. این مدل «دوفازی» توصیف کاملی از مورفولوژی پلیمر نیمه بلورین ارائه نمی دهد؛ زیرا خواص پلیمر به طور جدی تحت تأثیر توزیع اندازه، تکامل، جهت گیری و سطوح مناطق بلورین قرار می گیرد. با این حال، بسیاری از ارزیابی های فیزیکی پلیمرهای نیمه بلورین در قالب این مدل قابل تفسیر هستند [۱]. متأسفانه هیچ کدام از روش های تعیین بلورینگی (w_c)، مقدار مطلق ارائه نمی دهند و در تحلیل داده دارای میزانی از عدم قطعیت بوده یا استوار بر برخی فرض ها هستند. درجه بلورینگی مهم ترین مشخصه پلیمر است که خواص مکانیکی مانند تنش تسلیم، مدول کشسانی و استحکام ضربه را تعیین می کند [۲،۳]. گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) به طور گسترده ای برای مطالعه تبلور پلیمرها به کار می رود [۴-۷]. برای اندازه گیری بلورینگی از منحنی ذوب حاصل از DSC، آنتالپی یا گرمای ذوب اندازه گیری شده با گرمای ذوب پلیمر کاملاً بلورین مقایسه شده و درجه بلورینگی نمونه تعیین می شود. طولانی بودن زنجیرهای پلیمری و گره خوردگی های موجود سبب می شود تبلور آن ها، برخلاف کوچک مولکول ها، به طور کامل صورت نگیرد و نواحی بلورین نیز همراه با نقص هایی باشد. ضخامت بلورها نیز با ابعاد هسته بحرانی محدود می شود. بنابراین بلورهای پلیمری در هنگام حرارت دهی امکان بازسازمان یابی (Reorganization) و ضخیم شدگی (Thickening) دارند. منحنی گرماگیر ذوب، پایداری حرارتی بلورها را در هنگام ذوب (و نه در نمونه اولیه، قبل از آغاز حرارت دهی) نشان می دهد. از سوی دیگر، آنتالپی (محتوای حرارتی)، به عنوان مشخصه ترمودینامیکی ماده، وابسته به دما است. برای اندازه گیری بلورینگی به صورت رایج از رابطه ۱ استفاده می شود. در این رابطه، ΔH_m ، آنتالپی ذوب نمونه پلیمر نیمه بلورین است که معمولاً برای تعیین آن، خط پایه ای از آغاز منحنی ذوب تا پایان آن کشیده می شود. برای قله های ذوب بسیار تیز (مانند آنچه برای ترکیبات آلی خالص رخ می دهد)، خطای تخمین خط پایه معمولاً ناچیز است. اما، برای قله های ذوب پهن، دامنه آنها اغلب تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد گسترش می یابد و تشخیص دمای آغاز فرایند ذوب بسیار دشوار است. خط پایه مفهوم فیزیکی داشته و ظرفیت حرارتی نمونه مورد ارزیابی ($C_{p,b}(t)$) محسوب می شود (رابطه ۲) که تابعی از دما و میزان بلورینگی ماده است. ($C_{p,c}(t)$) و ($C_{p,a}(t)$)

اتاق، T_A ، تا دمایی پس از ذوب کامل آن، T_B ، در فشار ثابت افزایش می‌یابد، تغییر محتوای حرارتی یا آنتالپی نمونه (ΔH_{AB}) به‌صورت زیر قابل محاسبه است.

$$\begin{aligned} H(T_B) - H(T_A) &= \Delta H_{AB} = H_a(T_B) - [H_c(T_A)\omega_c(T_A) + H_a(T_A)(1 - \omega_c(T_A))] \\ \Delta H_{AB} &= [H_a(T_B) - H_a(T_A)] + \omega_c(T_A)[H_a(T_A) - H_c(T_A)] \\ \Delta H_{AB} &= \int_{T_A}^{T_B} C_p(T) dT = \int_{T_A}^{T_B} C_{p,a}(T) dT + \omega_c(T_A) \Delta H_m^0(T_A) \\ \omega_c(T_A) &= \frac{\int_{T_A}^{T_B} C_p(T) - C_{p,a}(T) dT}{\Delta H_m^0(T_A)} \end{aligned} \quad (5)$$

بارویکرد دیگری نیز می‌توان مقدار بلورینگی در دمای اولیه ($w_c(T_A)$) را به‌همین صورت به دست آورد که در ادامه به آن پرداخته می‌شود. آنتالپی کمیتی است تابع حالت (State Function)؛ به این معنا که اگر ماده‌ای از حالت الف به حالت ب برود، تغییر مقدار آنتالپی آن ماده مستقل از مسیر طی شده و تنها تابع نقاط الف و ب است [۱۲]. اگر دمای نمونه پلیمر نیمه‌بلورین از T_A تا T_B افزایش داده شود تا به‌طور کامل ذوب شود، نمونه، مسیر الف-ب را که در شکل ۱ نشان داده شده، می‌پیماید (مسیر اصلی). اگر منحنی ذوب به‌دست آمده توسط دستگاه DSC به‌صورت شکل ۲ در نظر گرفته شود، T_A دمایی قبل از شروع فرایند ذوب و T_B دمایی پس از اتمام آن است. اختلاف آنتالپی نقاط الف و ب (ΔH_{AB}) را می‌توان، طبق رابطه ۶، انتگرال منحنی ذوب یا منحنی ظرفیت حرارتی ظاهری نمونه، C_p ، بین دو دمای T_A و T_B دانست که در شکل ۲ با قسمت خاکستری رنگ نمایش داده شده است. از آنجا که ΔH_{AB} کمیتی تابع حالت (مستقل از مسیر) است، برای پیمودن نقطه الف تا ب، به جای مسیر اصلی، می‌توان مسیرهای مجازی معادلی، مانند مسیرهای الف-د-ب و الف-ج-ب، را نیز طی کرد (شکل ۱).



شکل ۱ طراحی دومسیر مجازی معادل با مسیر اصلی فرایند افزایش دما تا ذوب نمونه پلیمر نیمه‌بلورین برای محاسبه آنتالپی ذوب در دمای مشخص.

گرمای مورد نیاز ذوب نمونه را به دست می‌دهد. [۸،۱۰]. با مقایسه روابط (۱) و (۳) مشخص می‌شود که تفاوت این دو در لحاظ یا عدم لحاظ تابعیت دمایی کمیت‌های ظرفیت حرارتی $C_{p,b}$ و آنتالپی ذوب ΔH_m^0 است. پلیمرها، بر خلاف کوچک مولکول‌ها، در گستره دمایی وسیعی ذوب می‌شوند، سرعت

ذوب آن‌ها در حالت کلی کم است و مقدار آن، $\frac{d\omega_c(T)}{dt}$ ، قابل مقایسه با ظرفیت حرارتی پلیمر، $C_{p,b}(T)$ ، است. لذا برای محاسبه صحیح بلورینگی، تابعیت دمایی ظرفیت حرارتی پلیمر و آنتالپی ذوب آن بایستی مورد توجه قرار گیرد. نادیده انگاشتن این واقعیت می‌تواند سبب خطای قابل توجهی در تعیین بلورینگی پلیمرها توسط دستگاه DSC شود. مطالب فوق و توصیف روابط ۲ تا ۴ به تفصیل در بخش اول این مقاله [۹] ارائه شد. علاوه بر این، ذکر شد که استفاده از رابطه ۳ در محاسبه بلورینگی (w_c) دشوار است، زیرا اولاً باید تابعیت دمایی کمیت‌ها قابل ارزیابی باشد، ثانیاً، خود عبارت $C_{p,b}$ در صورت کسر نیز تابعی از کمیت بلورینگی است. به این ترتیب، برای محاسبه ساده‌تر بلورینگی، روش قانون اول (First Law) که بر پایه مدل «دو فازی» بوده و از قانون اول ترمودینامیک بهره می‌گیرد، پیشنهاد شده است [۸،۱۱] که در این مقاله به آن پرداخته می‌شود. فرض‌های انجام شده به این قرار هستند: (۱) پلیمر نیمه‌بلورین شامل مناطق بلورین و آمورف مجزا از هم است. اثر اندازه، تکامل و خواص سطحی مناطق بلورین نادیده گرفته می‌شود. (۲) پلیمر در حالت بدون تنش قرار دارد و اثرات انرژی ذخیره شده ناشی از جهت‌گیری زنجیرها و مانند آن غایب هستند. (۳) مناطق بلورین در هر دمای مشخصی محتوای حرارتی (H_c) و ظرفیت حرارتی ($dH_c/dT = C_{p,c}$) معینی دارند. (۴) مناطق آمورف در هر دمای مشخصی محتوای حرارتی (H_a) و ظرفیت حرارتی ($dH_a/dT = C_{p,a}$) معینی دارند. (۵) مناطق آمورف خواص یکسان با پلیمر مذاب را دارند، بنابراین ظرفیت حرارتی این مناطق در یک دمای معین را می‌توان از برون‌یابی خواص پلیمر مذاب به دست آورد. (۶) اگر $w_c(T)$ جزء جرمی ماده بلورین در دمای معین T باشد، ظرفیت حرارتی کل برای پلیمر نیمه‌بلورین به صورت رابطه ۲ بیان می‌شود. همچنین در قسمت سوم این مقاله اثر تکامل و خواص سطحی مناطق بلورین، که در مدل دوفازی نادیده گرفته می‌شود، در تعیین بلورینگی بررسی می‌شود.

۲ روش قانون اول در محاسبه بلورینگی توسط آزمون DSC

وقتی دمای نمونه پلیمر نیمه‌بلورین به‌عنوان مثال از دمای

$$\Delta H_{DB} = \int_{T_A}^{T_B} C_{p,a}(T) dT \quad (8)$$

$$\Delta H_{AD} = \Delta H_m(T_A) = \int_{T_A}^{T_B} [C_p(T) - C_{p,a}(T)] dT \quad (9)$$

$$\Delta H_m(T_A - T_B) = \int_{T_A}^{T_B} [C_p(T) - C_{p,b}(T)] dT \quad (10)$$

$$\omega_c(T_A) = \frac{\Delta H_m(T_A)}{\Delta H_m^0(T_A)} \quad (11)$$

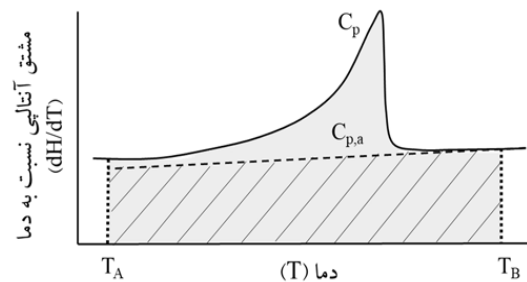
از معایب این روش می‌توان به مواردی اشاره نمود: (۱) محتمل است برون‌یابی ظرفیت حرارتی مذاب پلیمری در فاصله دمایی زیاد برای به دست آوردن ظرفیت حرارتی فاز آمورف پلیمر ($C_{p,a}$) با دقت کافی ممکن نباشد؛ به خصوص اگر تابعیت ظرفیت حرارتی ناحیه مذاب پلیمری با دما خطی نباشد. (۲) ممکن است به دلیل تخریب پلیمر در دماهای بالا، نتوان داده‌های کافی از ظرفیت حرارتی ناحیه مذاب پلیمری برای انجام برون‌یابی به دست آورد. (۳) آنتالپی ذوب پلیمر کاملاً بلورین در دمای T_A ($\Delta H_m^0(T_A)$) طبق رابطه ۴ تعریف می‌شود و برای محاسبه آن نیاز به مقدار آنتالپی ذوب پلیمر کاملاً بلورین در دمای T_m^0 ($\Delta H_m^0(T_m^0)$) و ظرفیت حرارتی فازهای بلورین و آمورف پلیمر ($C_{p,c}(T)$ و $C_{p,a}(T)$) است. $\Delta H_m^0(T_m^0)$ به صورت تجربی قابل حصول نیست و برای تخمین آن نیاز به برخی روش‌های مستقل برون‌یابی وجود دارد. به‌عنوان مثال، این مقدار برای پلی‌اتیلن از برون‌یابی آنتالپی ذوب هیدروکربن‌های با وزن مولکولی بالا و نیز از ترسیم آنتالپی ذوب در مقابل حجم ویژه برای نمونه‌های نیمه-بلورین و برون‌یابی به حجم ویژه بلور کامل (که از داده‌های پراش اشعه X قابل تعریف است) به دست آمده است. در قسمت اول مرجع [۹] روش‌های به دست آوردن $C_{p,c}(T)$ و $C_{p,a}(T)$ مورد بحث قرار گرفته است. حتی در مورد پلی‌اتیلن که بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است، معادلات پیشنهادشده گاهی تفاوت قابل توجهی با یکدیگر دارند [۱].

در مسیر الف-ج-ب فرض می‌شود، ابتدا دمای نمونه پلیمر نیمه‌بلورین بدون تغییر در میزان بلورینگی از T_A تا T_B افزایش می‌یابد (الف-ج)، سپس فرایند ذوب در دمای ثابت T_B صورت می‌پذیرد (ج-ب). مجموع آنتالپی‌های دو مسیر الف-ج (ΔH_{AJ}) و ج-ب (ΔH_{JB}) با آنتالپی مسیر اصلی (ΔH_{AB}) برابر است (رابطه ۱۲). ΔH_{AJ} مقدار آنتالپی محسوس برای افزایش دمای نمونه پلیمر نیمه‌بلورین از T_A تا T_B با فرض عدم تغییر در بلورینگی است (رابطه ۱۳). $C_{p,b}$ در رابطه ۱۳، با فرض ثابت

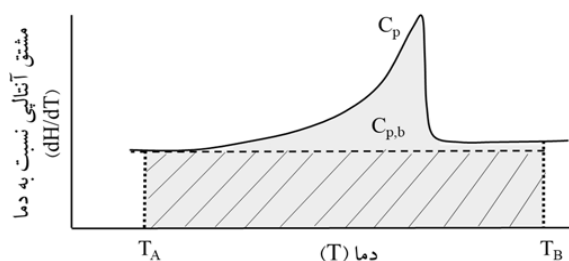
در مسیر الف-د-ب فرض می‌شود، ابتدا نمونه پلیمر نیمه‌بلورین در دمای ثابت T_A ذوب شده (الف-د)، سپس دمای نمونه مذاب تا T_B افزایش می‌یابد (د-ب). مجموع آنتالپی‌های دو مسیر الف-د (ΔH_{AD}) و د-ب (ΔH_{DB}) با آنتالپی مسیر اصلی (ΔH_{AB}) برابر است (رابطه ۷). مقدار آنتالپی محسوس برای افزایش دمای مذاب پلیمری از T_A تا T_B است (رابطه ۸) که در شکل ۲ با قسمت هاشور خورده نشان داده شده است. ΔH_{AD} آنتالپی ذوب نمونه پلیمری در دمای مشخص T_A (و نه در محدوده دمایی ناحیه ذوب) ($\Delta H_m(T_A)$) است (رابطه ۹ و باقی‌مانده قسمت خاکستری رنگ در شکل ۲). بایستی توجه کرد که آنتالپی ذوب نمونه پلیمری در محدوده دمایی ناحیه ذوب ($\Delta H_m(T_A - T_B)$) از رابطه ۱۰ قابل محاسبه است. اکنون با به دست آوردن آنتالپی ذوب پلیمر کاملاً بلورین در دمای T_A ($\Delta H_m^0(T_A)$) از رابطه ۴ می‌توان بلورینگی نمونه پلیمری در دمای T_A را طبق رابطه ۱۱ تخمین زد. اگر دمای اتاق انتخاب شود، بلورینگی محاسبه‌شده با سایر روش‌های تخمین بلورینگی مانند روش پراش اشعه X، اندازه‌گیری چگالی و ... که در دمای اتاق انجام می‌شوند، قابل مقایسه خواهد بود.

$$\Delta H_{AB} = \int_{T_A}^{T_B} C_p(T) dT \quad (6)$$

$$\Delta H_{AB} = \Delta H_{AD} + \Delta H_{DB} \quad (7)$$



شکل ۲ طرح‌واره منحنی ذوب DSC (منحنی ظرفیت حرارتی ظاهری، C_p برای نمونه پلیمر نیمه‌بلورین. خط چین، ظرفیت حرارتی فاز آمورف پلیمر ($C_{p,a}$) را نشان می‌دهد که از برون‌یابی ظرفیت حرارتی مذاب پلیمری به دماهای کمتر به دست آمده است. قسمت خاکستری رنگ، مساحت زیر نمودار C_p (یعنی ΔH_{AB}) و قسمت هاشور خورده، مساحت زیر نمودار $C_{p,a}$ (ΔH_{DB} در شکل ۱) را نشان می‌دهد. مساحت بین قسمت خاکستری رنگ و قسمت هاشور خورده نیز آنتالپی ذوب نمونه پلیمری را در دمای T_A ، $\Delta H_m(T_A)$ (ΔH_{AD} در شکل ۱) نشان می‌دهد.



شکل ۳. طرح‌واره منحنی ذوب DSC (منحنی ظرفیت حرارتی ظاهری، برای نمونه پلیمر نیمه‌بلورین. خط چین، ظرفیت حرارتی نمونه پلیمر نیمه‌بلورین ($C_{p,b}$) را نشان می‌دهد که (با فرض ثابت ماندن بلورینگی) از برون‌یابی ظرفیت حرارتی نمونه پلیمری به دماهای بالاتر به دست آمده است. قسمت خاکستری رنگ، مساحت زیر نمودار C_p (یعنی ΔH_{AB}) و قسمت هاشور خورده، مساحت زیر نمودار $C_{p,b}$ (ΔH_{AJ} در شکل ۱) را نشان می‌دهد. مساحت بین قسمت خاکستری رنگ و قسمت هاشور خورده نیز آنتالپی ذوب نمونه پلیمری را در دمای T_B ، $\Delta H_m(T_B)$ (ΔH_{JB} در شکل ۱) نشان می‌دهد.

و شکل ۳) و فرایندهایی مانند ذوب و تبلور مجدد در حین حرارت‌دهی نیست. به این ترتیب، می‌توان بلورینگی نمونه‌ها را، بدون نیاز به رسم خط پایه برای منحنی ذوب حاصل از آزمون DSC، به دست آورد.

$$\omega_c(T_A) = \frac{\int_{T_A}^{T_B} [C_p(T) - C_{p,a}(T)] dT}{\Delta H_m^0(T_A)} \quad (16)$$

$$\omega_c(T_A) = \frac{1}{\Delta H_m^0(T_A)} \int_{T_A}^{T_B} C_p(T) dT \frac{\int_{T_A}^{T_B} C_{p,a}(T) dT}{\Delta H_m^0(T_A)}$$

$$\omega_c(T_A) = a \int_{T_A}^{T_B} C_p(T) dT - b$$

$$\omega_c(T_A) = a\Delta H_{AB} - b$$

در مرجع [۱۱]، بلورینگی پلیمر پلی (اتیلن ترفتالات) مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۴ نمودار حرارت‌دهی DSC را برای نمونه کاملاً آمورف نشان می‌دهد. انتقال شیشه‌ای در حدود ۳۵۳ K مشاهده می‌شود. قله گرمای تبلور در حدود ۴۱۰ K و ذوب مربوط به آن در بالاتر از ۵۰۰ K ثبت شد. در این نمودار دو منطقه دمایی وجود دارد که تنها حاوی پلیمر مایع است: (۱) بعد از انتقال شیشه‌ای و قبل از آغاز تبلور، (۲) بعد از ذوب. اندازه‌گیری دقیق ظرفیت حرارتی نشان می‌دهد که وابستگی دمایی ظرفیت حرارتی در این دو منطقه دمایی متفاوت

ماندن بلورینگی، از برون‌یابی ظرفیت حرارتی پلیمر نیمه‌بلورین در اطرف T_A به T_B (با از رابطه ۲) حاصل می‌شود (خط چین در شکل ۳). برای انجام این برون‌یابی، لازم است آزمون DSC از دمای پایین آغاز شود تا بتوان داده کافی از منطقه‌ای که در آن هنوز ذوب پلیمر شروع نشده است، به دست آورد. هر چند، در صورت بروز پدیده‌هایی مثل انتقال شیشه در این منطقه دمایی، ممکن است نتوان تابعیت دمایی ظرفیت حرارتی پلیمر نیمه‌بلورین را به درستی تعیین کرد. در شکل ۳ با قسمت هاشور خورده نشان داده شده است. ΔH_{JB} آنتالپی ذوب نمونه پلیمری در دمای مشخص T_B (و نه در محدوده دمایی ناحیه ذوب) ($\Delta H_m(T_B)$) است (رابطه ۱۴) و باقی‌مانده قسمت خاکستری رنگ در شکل ۳). اکنون با به دست آوردن آنتالپی ذوب پلیمر کاملاً بلورین در دمای T_B ($\Delta H_m^0(T_B)$) (رابطه ۴) می‌توان بلورینگی نمونه پلیمری در دمای $T_B(T_A)$ را طبق رابطه ۱۵ تخمین زد. اگر T_B دمای ذوب تعادلی پلیمر (T_m^0) در نظر گرفته شود، آنگاه $\Delta H_m^0(T_B) = \Delta H_m^0(T_m^0)$ را می‌توان برای برخی از پلیمرها از مراجع [۱۳] به دست آورد.

$$\Delta H_{AB} = \Delta H_{AJ} + \Delta H_{JB} \quad (12)$$

$$\Delta H_{AJ} = \int_{T_A}^{T_B} C_{p,b}(T) dT \quad (13)$$

$$\Delta H_{JB} = \Delta H_m(T_B) = \int_{T_A}^{T_B} [C_p(T) - C_{p,b}(T)] dT \quad (14)$$

$$\omega_c(T_B) = \frac{\Delta H_m(T_B)}{\Delta H_m^0(T_B)} \quad (15)$$

در هر دو روش مربوط به قانون اول (روابط ۱۱ و ۱۵)، نیاز به رسم خط پایه (خط چین در شکل ۲ و شکل ۳) است. اغلب، نمونه‌های پلیمری در حین حرارت‌دهی، کم‌وبیش دچار ذوب و تبلور مجدد می‌شوند که استفاده از این دو روش را سخت می‌کند. با توجه به روابط ۶ تا ۱۱، بلورینگی را می‌توان به صورت رابطه ۱۶ نوشت. اگر از پلیمری معین نمونه‌هایی با بلورینگی مختلف تهیه شود، برای محدوده دمایی معین ($T_A - T_B$)، ضرایب a و b مقدار ثابتی خواهند داشت. برای تعیین این دو ضریب، بایستی حداقل برای دو نمونه، مقدار بلورینگی را از روش‌های مستقل دیگر مانند اندازه‌گیری چگالی، طیف سنجی مادون قرمز (IR)، پراش اشعه X و ... به دست آورد. اندازه‌گیری ΔH_{AB} به سادگی امکان پذیر است و متأثر از خط پایه (خط چین در شکل ۲

اگر H آنتالپی یک واحد قبل از ذوب کامل باشد، آنگاه

$$N_0 H = (N_0 - n\zeta\rho)H_a + n\zeta\rho(1 - \alpha)H_c + \alpha n\zeta\rho H_d + 2n\rho\Delta H_e \quad (18)$$

اینجا H_a آنتالپی یک واحد غیر بلورین است که با آنتالپی یک واحد در پلیمر مذاب تعیین می‌شود. H_c آنتالپی یک واحد کاملاً بلورین است. α کسر واحدهای نقص دار به ازای هر رشته در داخل بلور است و هر واحد نقص دار حاوی آنتالپی اضافی (Excess) H_d است. ΔH_e کاستی (Deficiency) آنتالپی در انتهای هر رشته در داخل بلور است که معادل با سهم آنتالپی انرژی آزاد بین سطحی است و مشارکت واحدهایی از زنجیر که منطقه بین سطحی (بلور-آمورف) را تشکیل می‌دهند، شامل می‌شود. با تعریف $H_a - H$ به عنوان آنتالپی ذوب نمونه پلیمر نیمه‌بلورین (ΔH_m) و $H_a - H_c$ به عنوان آنتالپی ذوب پلیمر کاملاً بلورین (ΔH_m^0)، به ازای مول واحد تکراری پلیمر، خواهیم داشت:

$$\omega_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 - 2\Delta H_e / \zeta - \alpha\Delta H_d} \quad (19)$$

$$\Delta H_m = H_a - H$$

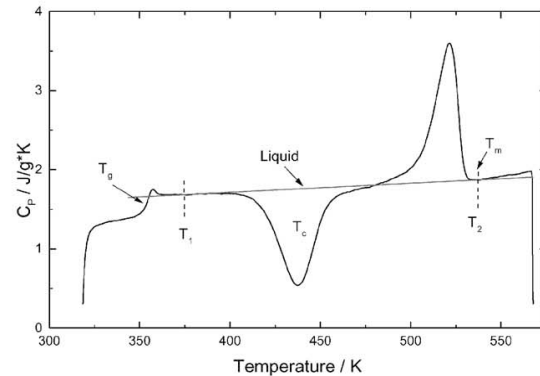
$$\Delta H_m^0 = H_a - H_c$$

$$\Delta H_d = H_d - H_c$$

از مقایسه با روابط ۱، ۱۱ و ۱۵، می‌توان دریافت که مقدار بلورینگی محاسبه شده از رابطه ۱۹ بیشتر خواهد بود. این افزایش بلورینگی، در مرجع [۱۴] برای نمونه پلی‌اتیلن خطی آیل شده، ۳٪ تخمین زده شده است. در مراجع [۱۷-۱۵] از رابطه ۱۹ برای تخمین آنتالپی ذوب پلیمر کاملاً بلورین (ΔH_m^0) استفاده شده است. با صرف نظر از آنتالپی مربوط به نقایص ساختار بلورین (ΔH_d)، رابطه ۱۹ به صورت زیر قابل بازنویسی است.

$$\frac{\Delta H_m}{\omega_c} = \Delta H_m^0 - \frac{2\Delta H_e}{\zeta} \quad (20)$$

با ترسیم عبارت $\Delta H_m / \omega_c$ در مقابل $1/\zeta$ ، شیب و عرض از مبدأ خط برازش‌کننده به ترتیب منجر به تخمین ΔH_e و ΔH_m^0 می‌شود. w_c نیز از روش‌های محاسبه بلورینگی [۱۴، ۱۸] مانند طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) [۱۷، ۲۰، ۱۹]، پراش اشعه X (XRD) [۱۶، ۲۱، ۲۰]، طیف‌سنجی فروسرخ (IR) [۲۲-۲۴] و اندازه‌گیری چگالی [۲۰] قابل محاسبه است. شکل ۵ رسم عبارت $\Delta H_m / \omega_c$ در مقابل $1/\zeta$ را برای پلیمر پلی (۳-هگزیل تیوفن) در مرجع [۱۶] نشان می‌دهد که منجر به پیشنهاد مقدار ΔH_m^0 شده است. در این کار برای ایجاد



شکل ۴ منحنی حرارت‌دهی DSC برای پلی (اتیلن ترفتالات) کاملاً آمورف [۱۱].

است و پلیمر در بالاتر از دمای ذوب دچار تخریب می‌شود. بنابراین برای استفاده از روش قانون اول در محاسبه بلورینگی (معادلات ۴، ۹ و ۱۱)، منطقه دمایی «بعد از انتقال شیشه‌ای و قبل از آغاز تبلور» برای تعیین وابستگی دمایی ظرفیت حرارتی پلیمر آمورف استفاده شد. بلورینگی محاسبه شده تطابق خوبی با نتایج حاصل از پراش اشعه X و اندازه‌گیری‌های چگالی داشت. برای نمونه نیمه‌بلورین پلی (اتیلن ترفتالات)، از آنجا که بعد از انتقال شیشه‌ای و قبل از آغاز تبلور، پلیمر به صورت نیمه‌بلورین (و نه به صورت کاملاً آمورف) حضور داشت، این منطقه دمایی نیز مانند منطقه دمایی پس از ذوب برای یافتن وابستگی دمایی ظرفیت حرارتی پلیمر آمورف مناسب نبود و لذا از داده‌های شکل ۴ استفاده شد.

۳ اصلاح مدل دوفازی در محاسبه بلورینگی

بایستی توجه کرد که تمامی روابط ۳، ۱۱، ۱۵ و ۱۶ برای محاسبه بلورینگی بر پایه مدل دوفازی استوار بوده و بنابراین فرض شده است که «پلیمر نیمه‌بلورین شامل مناطق بلورین و آمورف مجزا از هم است و اثر اندازه، تکامل و خواص سطحی مناطق بلورین قابل صرف‌نظر کردن است». تأثیر نقص‌های مناطق بلورین و آنتالپی بین سطحی مناطق بلورین و آمورف در محاسبه بلورینگی در مراجع [۱۴، ۱۵] بررسی شده است. اگر سامانه‌ای از n بلورچه را در نظر بگیریم که اندازه یکنواخت داشته و حاوی ρ رشته (Sequence) بلورین به طول ζ واحد باشد، درجه بلورینگی آن به شکل رابطه ۱۷ قابل تعریف است که N_0 تعداد کل واحدها در نظر گرفته می‌شود. ζ در واقع بیان ضخامت بلور به صورت تعداد واحد تکراری (Repeating Unit) پلیمر است.

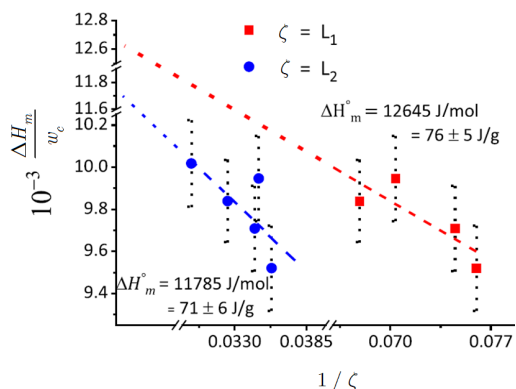
$$\omega_c = \frac{n\zeta\rho}{N_0} \quad (17)$$

حصول است (رابطه ۲۱) [۲۵].

$$T_m = T_m^0 \left[1 - \frac{2\Delta H_c / \zeta}{\Delta H_m^0} \right] \quad (21)$$

۴ نتیجه‌گیری

از آنجا که ذوب ماده پلیمری نه در یک دمای مشخص، بلکه در محدوده دمایی صورت می‌گیرد، ذوب بلورها و افزایش دمای مذاب به صورت همزمان انجام می‌شود. بنابراین در تحلیل فرایند ذوب ماده پلیمری لازم است میزان انرژی لازم برای ذوب و افزایش دما از یکدیگر تفکیک شود. به منظور محاسبه انرژی مورد نیاز برای افزایش دما، بایستی ظرفیت حرارتی پلیمر نیمه‌بلورین مشخص شود. به دلیل وابستگی هم‌زمان به افزایش دما و میزان بلورینگی تعیین ظرفیت حرارتی پلیمر نیمه‌بلورین دشوار است. به این ترتیب، با توجه به تابع حالت بودن کمیت آنتالپی، مسیر فرایند ذوب به دو مرحله جداگانه افزایش دما و ذوب تقسیم شد. سپس آنتالپی هر دو مرحله محاسبه شده، در نهایت برای تعیین بلورینگی مورد استفاده قرار گرفت. همچنین تأثیر منطقه بین‌سطحی بلور و آمورف و نقایص ساختار بلورین در محاسبه میزان بلورینگی لحاظ شد.



شکل ۵ رسم عبارت $\Delta H_m w_c$ در مقابل $1/\zeta$ برای پلی (۳-هگزیل تیوفن) متبلور شده در شرایط متفاوت؛ $L1$ و $L2$ ضخامت بلور در نمونه‌های پلیمر است که با دو رویکرد متفاوت محاسبه شده است [۱۶].

نمونه‌هایی با ضخامت بلور (ζ) متفاوت، پلی (۳-هگزیل تیوفن) به صورت دما ثابت (در دماهای تبلور متفاوت) و غیر دما ثابت (با سرعت‌های خنک‌سازی متفاوت) متبلور شده است. برای محاسبه w_c و ζ به ترتیب از پراش اشعه X (XRD) و پراش زاویه کوچک اشعه X (SAXS) استفاده شده است.

ΔH_c که می‌توان آن را انرژی آزاد سطوح تاخورد در بلور دانست، از رابطه گیبس-تامسون (Gibbs-Thomson) نیز قابل

مراجع

- Gray A.P., Polymer Crystallinity Determinations by DSC, *Thermochimica Acta*, 1, 563-579, **1970**.
- Beauson J., Schillani G., Van der Schueren L., Goutianos S., The Effect of Processing Conditions and Polymer Crystallinity on the Mechanical Properties of Unidirectional Self-Reinforced PLA Composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 152, 106668, **2022**.
- Ma X.L., Wen L.H., Wang S., Xiao J., Li W., Hou X., Inherent Relationship Between Process Parameters, Crystallization and Mechanical Properties of Continuous Carbon Fiber Reinforced PEEK Composites, *Defence Technology*, 24, 269-284, **2023**.
- Chen K., Zhang W., Yarin A.L., Pourdeyhimi B., Polymer Melting Temperatures and Crystallinity at Different Pressure Applied, *Journal of Applied Polymer Science*, 138, 50936, **2021**.
- Demina V.A., Krashennnikov S.V., Buzin A.I., Kamyshinsky R.A., Sadovskaya N.V., Goncharov E.N., Zhukova N.A., Khvostov M.V., Pavlova A.V., Tolstikova T.G., Sedush N.G., Chvalun S.N., Biodegradable Poly(l-lactide)/Calcium Phosphate Composites with Improved Properties for Orthopedics: Effect of Filler and Polymer Crystallinity, *Materials Science and Engineering: C*, 112, 110813, **2020**.
- Doumeng M., Makhlof L., Berthet F., Marsan O., Delbé K., Denape J., Chabert F., A Comparative Study of the Crystallinity of Polyetheretherketone by Using Density, DSC, XRD, and Raman Spectroscopy Techniques, *Polymer Testing*, 93, 106878, **2021**.
- Ricciardi R., Auremma F., Gaillet C., De Rosa C., Lauprêtre F., Investigation of the Crystallinity of Freeze/Thaw Poly(vinyl alcohol) Hydrogels by Different Techniques, *Macromolecules*, 37, 9510-9516, **2004**.
- Kong Y., Hay J.N., The Enthalpy of Fusion and Degree of Crystallinity of Polymers as Measured by DSC, *European Polymer Journal*, 39, 1721-1727, **2003**.
- مینا علیزاده اقدم، اندازه‌گیری بلورینگی پلیمرها توسط گرماسنج روبشی تفاضلی (۱)، پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران، ۶، ۱۴-۱۵، ۱۴۰۰.
- Séguéla R., Temperature Dependence of the Melting Enthalpy of Poly (ethylene terephthalate) and Poly(aryl-ether-ether-ketone), *Polymer*, 34, 1761-1764, **1993**.
- Kong Y., Hay J.N., The Measurement of the Crystallinity of Polymers by DSC, *Polymer*, 43, 3873-3878, **2002**.
- Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M., Swihart M.T., Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, McGraw-Hill Education, Amazon, **2018**.
- Dechant J., Polymer Handbook. 3rd Edition. I New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore: John Wiley & Sons 1989, 361-362, **1990**.
- Dole M., Crystallinity from Thermal Measurements, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 18, 57-68, **1967**.
- Mandelkern L., Allou A.L., Gopalan M.R., Enthalpy of Fusion of Linear Polyethylene, *The Journal of Physical Chemistry*, 72, 309-318, **1968**.
- Alizadehghadam M., Heck B., Siegenführ S., Abbasi F., Reiter G., Thermodynamic Features of Perfectly Crystalline Poly(3-hexylthiophene) Revealed through Studies of Imperfect Crystals, *Macromolecules*, 52, 2487-2494, **2019**.
- Snyder C.R., Nieuwendaal R.C., DeLongchamp D.M., Luscombe C.K., Sista P., Boyd S.D., Quantifying Crystallinity in High Molar Mass Poly(3-hexylthiophene), *Macromolecules*, 47, 3942-3950, **2014**.
- Kavesh S., Schultz J.M., Meaning and Measurement of Crystallinity in Polymers: A Review, *Polymer Engineering & Science*, 9, 452-460, **1969**.
- Nieuwendaal R.C., Snyder C.R., DeLongchamp D.M., Measuring Order in Regioregular Poly(3-hexylthiophene) with Solid-State ¹³C CPAS NMR, *ACS Macro Letters*, 3, 130-135, **2014**.
- Shen X., Hu W., Russell T.P., Measuring the Degree of Crystallinity in Semicrystalline Regioregular Poly(3-hexylthiophene), *Macromolecules*, 49, 4501-4509, **2016**.
- Balko J., Lohwasser R.H., Sommer M., Thelakkat M., Thurn-Albrecht T., Determination of the Crystallinity of Semicrystalline Poly(3-hexylthiophene) by Means of Wide-Angle X-ray Scattering, *Macromolecules*, 46, 9642-9651, **2013**.
- Hagemann H., Snyder R.G., Peacock A.J., Mandelkern L., Quantitative Infrared Methods for the Measurement of Crystallinity and its Temperature Dependence: Polyethylene, *Macromolecules*, 22, 3600-3606, **1989**.
- Lanyi F.J., Wenzke N., Kaschta J., Schubert D.W., A Method to Reveal Bulk and Surface Crystallinity of Polypropylene by FTIR Spectroscopy-Suitable for Fibers and Nonwovens, *Polymer Testing*, 71, 49-55, **2018**.
- Mallapragada S.K., Narasimhan B., Infrared Spectroscopy in the Analysis of Polymer Crystallinity, In Encyclopedia of Analytical Chemistry, 1-16, **2022**.
- Canetti M., Bertini F., Scavia G., Porzio W., Structural Investigation on Bulk Poly(3-hexylthiophene): Combined SAXS, WAXD, and AFM Studies, *European Polymer Journal*, 45, 2572-2579, **2009**.

واژه‌های کلیدی:

هوش مصنوعی (AI)،
پلیمر،
اختلاط،
اکسترودر،
لاستیک،
کامپوزیت

فرایندهای پلیمری در پرتو هوش مصنوعی

زینب سادات حسینی*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه فرایندهای پلیمریزاسیون

چکیده ...

هوش مصنوعی (AI) (Artificial Intelligence) با ورود به زمینه‌های مختلف، در حال متحول کردن زندگی روزمره بشر در کره خاکی است. این ابزار پنجره جدیدی را بر روی فعالان در زمینه علوم و مهندسی پلیمر مانند سایر علوم گشوده است و قادر است به‌طور گسترده در ساخت پلیمرها و مشتقات آن‌ها، فرایندهای اختلاط، شکل‌دهی پلیمرها، کامپوزیت‌ها و طراحی و ساخت تجهیزات مربوط استفاده شود. الگوریتم‌های هوش مصنوعی می‌توانند تجزیه و تحلیل حجم وسیع و نامحدودی از داده‌های اخذ شده از حسگرها و سامانه‌های نظارت بر فرایند را میسر سازند. این الگوها و روندها، توانایی پردازش مواردی که تشخیص دستی آن‌ها دشوار یا ناممکن است، فراهم کرده‌اند و در مدل‌سازی و شبیه‌سازی، کنترل فرایند، تشخیص خطا و سامانه‌های توصیه‌کننده، کاربرد دارند و می‌تواند برای حصول اختلاط بهینه با عنایت به خواص اجزای مخلوط و مشخصات فنی محصول مورد نظر، توصیه‌هایی ارائه دهد. هوش مصنوعی می‌تواند عوامل فرایندی را برای اطمینان از سازگاری و پراکندگی یکنواخت افزودنی‌ها، پرکننده‌ها و رنگ‌ها که منجر به مخلوطی با کیفیت بالاتر و محصولات با خواص بهینه می‌شود، کنترل کند. همچنین می‌تواند به کاهش زمان چرخه، بدون به خطر انداختن کیفیت محصول کمک کند که می‌تواند منجر به صرفه‌جویی قابل توجهی در هزینه و بهره‌وری بیشتر شود و می‌تواند امکان تعمیر و نگهداری پیشگیرانه را فراهم کند. در این مطالعه به کاربرد هوش مصنوعی در برخی از فرایندهای پلیمری به‌طور خاص در آمیزه‌سازی لاستیک، تهیه کامپوزیت و اکستروژن اشاره می‌شود که نویدبخش مسیر جدیدی در فرایندهای پلیمری است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

zeinabsadat_hosseini@modares.ac.ir

۱ معرفی

بیل گیتس: «قدرت هوش مصنوعی باورنکردنی است و جامعه را به روش‌های بسیار متفاوت تغییر خواهد داد.»

هوش مصنوعی علمی میان‌رشته‌ای است که به سرعت در حال توسعه است و محبوبیت زیادی پیدا کرده، نویدبخش پیشرفت‌های سریع و قابل توجه در صنایع مختلف است، در جدول ۱ به برخی از مزایا و معایب استفاده از هوش مصنوعی اشاره شده است. این فناوری قدرتمند و پیچیده جمع‌آوری و تحلیل داده‌ها منجر به آفرینش مواد و فرایندهای تولید هوشمند شده است. ادغام هوش مصنوعی (AI) با فرایندهای رایج، آن‌ها را قادر ساخته تا بر کاستی‌ها در بخش‌های مختلف مانند ذخیره‌سازی انرژی، ساخت‌وساز، زیست‌پزشکی، هوافضا، چاپ‌سه‌بعدی و غیره به‌طور موثر غلبه کند [۱]. در این مطالعه، پیشرفت‌های اخیر در فرایندهای پلیمری به‌کمک هوش مصنوعی به‌ویژه در آمیزه‌های لاستیکی و کامپوزیت‌ها و اکستروژن ارائه می‌شود. چالش‌های فعلی و چشم‌اندازهای آینده این هوشمندسازی نیز مورد بحث قرار می‌گیرد.

۲ هوش مصنوعی، یادگیری ماشین (Machine Learning) (ML) و دسته‌بندی کلی آن‌ها

هوش مصنوعی (AI) را می‌توان به عنوان مجموعه‌ای از روش‌ها تعریف کرد که امکان بازتولید رفتار انسان را به‌منظور حل مسائل با پیچیدگی زیاد، مانند تشخیص گفتار، ترجمه زبانی و تحلیل تصویر، فراهم می‌کند. ML زیرمجموعه هوش مصنوعی است و به مجموعه‌ای از الگوریتم‌ها اشاره دارد که عملکرد آن‌ها، موجب بهبود فزاینده مسئله‌ای معین، با بررسی و تحلیل داده‌های مرتبط می‌شود، به عبارت دیگر، برنامه‌ای رایانه‌ای است که از تجربه یاد می‌گیرد و برای بهبود خویش به کار می‌برد [۲]. با توجه به مجموعه داده‌هایی که کاربر به الگوریتم ارائه می‌دهد، الگوریتم به‌تنهایی، بدون برنامه‌ریزی صریح توسط کاربر، روابط و الگوهای ریاضی نهایی را بین داده‌ها شناسایی می‌کند. محبوبیت بزرگ فعلی

جدول ۱ مزایا و معایب هوش مصنوعی در ساخت.

مزایا	معایب
ویژگی‌های تحلیلی پیشرفته و هوشمند	هزینه بالا
ظرفیت کاری بالا	ترس از جایگزینی شغل
ظرفیت تصمیم‌گیری سریع	فقدان راهبرد مشخص برای تولید
در دسترس بودن	بیکاری
ظرفیت بهینه‌سازی بالا	شانس کمتر برای خلاقیت

هوش مصنوعی و ML عمدتاً ناشی از دسترسی آسان به حجم زیادی از داده‌ها، همراه با پیشرفت‌های عمده در سامانه‌های محاسباتی نوین است که هر روز قدرتمندتر و مقرون به صرفه‌تر می‌شوند. علاوه بر این، روش‌های ML ظرفیت امیدوارکننده‌ای را در مقابله با مسائل پیچیده در زمینه‌های مختلف (مانند رباتیک، رایانه و پردازش زبان) و همچنین در مهندسی شیمی، فرایندهای پلیمری و مهندسی محصولات شیمیایی (CPE) (Chemical Product Engineering) مانند کشف روش‌های جدید برای طراحی مولکول‌هایی با ویژگی‌های عملکردی هدفمند یا بهینه‌سازی شرایط فرایند برای به‌دست‌آوردن خواص ویژه نشان داده‌اند [۳،۴].

CPE به حوزه علمی اطلاق می‌شود که فرایندهای مختلف و رویکردهای روش‌شناختی را با هدف بسط محصولات یا مواد با ویژگی‌های سفارشی مشخص شده مورد مطالعه قرار می‌دهد. به‌طور خاص، در این محصولات با برهم‌کنش قوی بین عوامل فرایندی، ویژگی‌های مواد تشکیل‌دهنده و خواص و ساختار محصول نهایی مشخص می‌شوند. چالش‌های متعددی در ارتباط با مدل‌سازی این محصولات و سامانه‌ها وجود دارد که بیشتر به ماهیت چندعاملی و پیچیده آن‌ها مربوط می‌شود. در واقع، چنین محصولاتی مانند آمیزه‌های لاستیکی، اغلب چند منظوره و/یا چند عنصری هستند و نیاز خاصی به کنترل چندین عامل و ویژگی مصرف نهایی دارند. با توجه به پیچیدگی‌های مدل‌سازی پدیدارشناختی و از طرفی اهمیت ضرورت درک ارتباط بین فرایندها، مواد تشکیل‌دهنده و ساختار و خواص محصول، همچنین چالش‌های مهم برای توسعه تولیدات جدید صنعتی، طراحی مواد و محصولات در محیط رقابتی با عنایت به تقاضاهای متنوع و روزافزون بازار، باعث علاقه فزاینده به کاربرد روش‌های ML برای مهندسی محصولات شیمیایی شده است. این روش‌ها به‌طور خاص با افزایش پیچیدگی‌های سامانه‌های هدف سازگار هستند. تعدادی از مطالعات درباره کاربردهای ML در حوزه‌های مختلف مهندسی شیمی و پلیمر در جدول ۲ ارائه شده است. حوزه CPE در ۲۰ سال گذشته بر این اساس، توجه ویژه‌ای به طراحی و کشف مولکول‌ها و مواد جدید، مدل‌سازی رابطه بین فرایند و ساختار یا خواص محصول، پیش‌بینی واکنش‌های شیمیایی از طریق ML داشته است.

۲-۱ دسته‌بندی الگوریتم‌های ML

الگوریتم‌های ML معمولاً به چهار دسته یادگیری مختلف، یعنی یادگیری تحت نظارت (Supervised Learning)، یادگیری بدون نظارت (Unsupervised Learning)، یادگیری نیمه (شبه)

جدول ۲ کاربردهای ML در حوزه‌های مختلف مهندسی شیمی و پلیمر.

موضوع	حوزه
[۹]-[۲]	علم مولکولی و مواد
[۱۲]-[۱۰]	طراحی و کشف دارو
[۱۵]-[۱۳]	کاتالیزور
[۱۶، ۱۷]	سنتر شیمیایی
[۱۸، ۱۹]	مهندسی شیمی و فرایندهای پلیمری

۲-۱-۱ یادگیری تحت نظارت

این روش یادگیری که «نظارت‌شده» نامیده می‌شود، مانند ارجاع به معلمی است که با در نظر گرفتن عوامل مختلف (معروف به ویژگی‌ها) مسئله، پاسخ صحیح را برای آن مسئله معین به دانش‌آموز می‌آموزد تا هنگامی که دانش‌آموز با مجموعه‌ای از ویژگی‌های جدید، اما مشابه، دوباره با مسئله روبرو شد، بتواند براساس مثال‌هایی که از معلم آموخته، پاسخ درست را حدس بزند. با این حال، اگر مجموعه ویژگی‌های جدید بسیار متفاوت از نمونه‌های مثال معلم باشد، پاسخ دانش‌آموز به احتمال زیاد اشتباه است [۱۶].

نظارتی (Semi-supervised Learning) و یادگیری تقویتی (Reinforcement Learning) طبقه‌بندی می‌شوند [۱۶، ۲۰]. این دسته‌ها برحسب پیکر بندی مجموعه داده‌ها تعریف می‌شوند که براساس آن، الگوریتم ML تلاش می‌کند تا روابط ریاضی را در قالب مدل شناسایی کند، تا قادر به حل مسئله شود. انواع مختلفی از مسائل را می‌توان در دسته‌های مختلف یادگیری بررسی کرد. این موارد به اختصار در جدول ۳ آورده شده، که در ادامه این بخش به تفصیل توضیح داده خواهد شد [۴].

۲-۱-۲ یادگیری بدون نظارت

همان‌طور که از نام آن پیداست، یادگیری در اینجا «بدون نظارت» است، به این معنی که معلم به دانش‌آموز آموزش نمی‌دهد که پاسخ مناسب برای مجموعه‌های مختلف ویژگی‌های یک مسئله معین چیست. در عوض، دانش‌آموز ویژگی‌ها را با هم مقایسه می‌کند و تلاش می‌کند تا مشخص کند که آیا شباهت‌هایی دارند یا خیر. بر این اساس، در یادگیری بدون نظارت، مجموعه داده از N مثال بدون برچسب $\{x_i\}_{i=1..N}$ تشکیل شده است، که

جدول ۳ مقایسه دسته‌های مختلف ML.

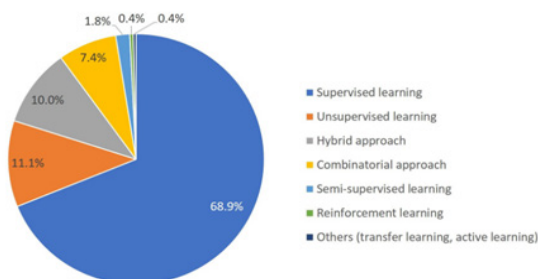
مقاله‌های در مهندسی محصولات و نمونه‌هایی از الگوریتم‌ها	هدف	پیکر بندی مجموعه داده‌ها
• مشکل رگرسیون (خروجی پیوسته): پیش‌بینی گرانروی امولسیون آب در روغن با توجه به دما، کسر حجمی فاز پراکنده، نرخ برش و خواص روغن [۲۱] (LSSVM*) ANN ^{2*} , SVM ^{3*} /SVR ^{4*} , GP ^{5*} , DT ^{6*} , RF ^{7*} , kNN ^{8*} , MR ^{9*}	الگوریتم رابطه بین ورودی X و خروجی Y را توصیف می‌کند	داده‌های برچسب گذاری شده تحت نظارت $\{(x_i, y_i)\}_{i=1..N}$
• مشکل کاهش ابعاد: فشرده‌سازی ابعاد داده‌های فرایند برای پرداختن به روابط بین متغیرهای مختلف و کاهش هزینه محاسباتی در طول پیش‌بینی شاخص مذاب پلی‌پروپیلن با استفاده از GP (PCA) [۲۲] PCA ^{10*} , k-means clustering, ANN ^{2*} , HCA ^{11*} , AE ^{12*} , ICA ^{13*} , GMM ^{14*}	الگوریتم الگوهای پنهان در ویژگی‌های ورودی X را بررسی و استخراج می‌کند	داده‌های بدون برچسب بدون نظارت $\{x_i\}_{i=1..N}$
• پیش‌بینی برخط گرانروی مونی در مخلوط کن‌های لاستیکی صنعتی [۲۳] • پیش‌بینی هدایت حرارتی کامپوزیت‌های پلیمری پر شده [۲۴] ANN مدل‌های مولد، روش‌های مبتنی بر نمودار، آموزش مشترک، خودآموزی	این الگوریتم اطلاعات پنهان در داده‌های بدون برچسب را به منظور بهبود عملکرد پیش‌بینی مدل یادگیری نظارت‌شده با داده‌های برچسب‌دار بررسی می‌کند.	تعداد کمی از داده‌های برچسب‌دار با مقدار زیادی داده بدون برچسب نیمه‌نظارت‌شده
کنترل فرایندهای پلیمری شدن [۲۶، ۲۵]. برنامه‌نویسی دینامیک، روش‌های مونت کارلو	الگوریتم روش بهینه را می‌آموزد و بهترین اقدامی را که باید با توجه به وضعیت محیط اجرا شود، انتخاب می‌کند	تقویت داده‌های ورودی حالت‌ها و علائم بازخورد محیط هستند.

LSSVM (Least Squares Support Vector Machine), ^{2}ANN (Artificial Neural Network), ^{3*}SVM (Support Vector Machine), ^{4*}SVR (Support Vector Regression), ^{5*}GP (Gaussian Process), ^{6*}DT (Decision Tree), ^{7*}RF (Random Forest), ^{8*}kNN (k-Nearest Neighbors), ^{9*}MR (Multivariate Regression), ^{10*}PCA (Principal Component Analysis), ^{11*}HCA (Hierarchical Clustering Analysis), ^{12*}AE (Auto Encoders), ^{13*}ICA (Independent Clustering Analysis), ^{14*}GMM (Gaussian Mixture Model)

دانش قبلی توصیف می‌کند و به این ترتیب، ظرفیت پیش‌بینی قابل توجهی در حوزه بسیار وسیعی از کاربردها را دارد. از جنبه منفی، آن‌ها نیازمند رویکرد توسعه‌ای نسبتاً پر زحمت هستند و ممکن است به دشواری حل شوند، به‌ویژه هنگامی که برای توصیف سامانه‌های پیچیده، پیاده‌سازی می‌شوند. از سوی دیگر، مدل‌های مبتنی بر داده، در تلاش برای ایجاد ارتباط بین برخی ورودی‌ها (ها) و پاسخ‌ها (های) منتخب سامانه، بر اساس داده‌های موجود است. شکل معادلات می‌تواند هر عبارت ریاضی باشد که ممکن است معنای فیزیکی نداشته باشند. به این ترتیب، آن‌ها معمولاً بسیار سریع توسعه می‌یابند، با این حال، دارای برون‌یابی محدود هستند و درک ضعیفی از سازوکارها دارند. بر این اساس، رویکردهای مدل‌سازی ترکیبی، با ادغام ویژگی‌های مبتنی بر دانش و داده‌محور، محبوبیت فزاینده‌ای را در حل مسائل به‌دست آورده است، کاربردهای متعددی از آن در صنایع غذایی، صنایع داروسازی، طراحی محصولات آرایشی، طراحی و کشف کاتالیزورها و پیش‌بینی واکنش و فرایندهای پلیمری گزارش شده است. از مدل‌های ترکیبی برای غلبه بر مسائل طراحی پیچیده و چندبعدی که در آن عوامل موادی و فرایندی به‌شدت تأثیرگذار است و به طراحی هم‌زمان مواد و فرایند نیاز دارند، استفاده می‌شود [۳۱،۳۲].

۳-۲ مروری بر روش‌های ML در فرایندهای پلیمری و مهندسی شیمی

در این بخش نمایی کلی از روش‌های ML که در مسائل CPE اجرا شده‌است، ارائه می‌شود. پس از تشریح تصویر کلی، در حوزه موضوعی CPE به تعدادی از حوزه‌های کاربردی و مطالعات اخیر در فرایندهای پلیمری پرداخته می‌شود. به طور کلی، در حوزه‌های کاربردی CPE استفاده از هوش مصنوعی، روش‌های یادگیری نظارت‌شده ۶۹ درصد را اشغال کرده است (شکل ۱) و روش‌های بدون نظارت و ترکیبی به ترتیب ۱۱، ۱۰ درصد از مطالعات را به خود اختصاص داده‌اند.



شکل ۱ توزیع دسته‌های مختلف ML در کاربردهای CPE.

در آن xi بردار ورودی مثال i را نشان می‌دهد. الگوریتم از این بردارهای ورودی برای ساخت مدلی استفاده می‌کند که الگوهای پنهان درون ویژگی‌ها را کشف و استنتاج می‌کند [۲۲،۲۷].

۲-۱-۲ یادگیری نیمه‌نظارتی

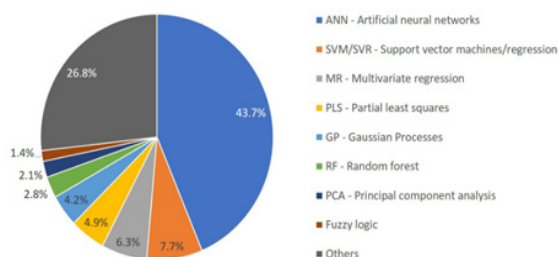
در یادگیری نیمه‌نظارتی، مجموعه داده‌ها عموماً از مقدار کمی از داده‌های برچسب‌دار و اکثریت داده‌های بدون برچسب تشکیل شده است. هدف با یادگیری نظارت‌شده یکسان است، اما علاوه بر این، ایده در اینجا کاوش اطلاعات پنهان در مقادیر زیادی از داده‌های بدون برچسب به‌منظور بهبود عملکرد پیش‌بینی مدل یادگیری نظارت‌شده با داده‌های برچسب‌دار است. فرض این است که بزرگ‌تر شدن مجموعه داده‌ها که با افزودن مثال‌های بدون برچسب به‌دست می‌آید، منجر به نمایش دقیق‌تری از توزیع احتمالی می‌شود که داده‌های برچسب‌گذاری شده از آن به‌دست آمده‌اند [۲۰].

۲-۱-۲ یادگیری تقویتی

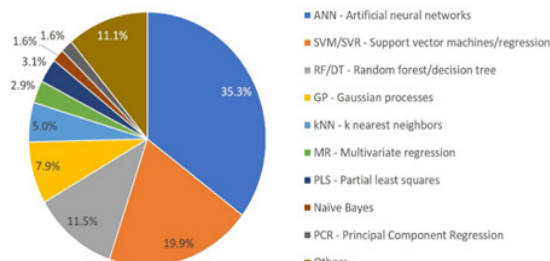
در یادگیری تقویتی، هدف آموزش یک عامل برای یادگیری روشی بهینه است که با توجه به وضعیت محیط یا سامانه، بهترین اقدام را برای اجرا انتخاب می‌کند. برای انجام این کار، عامل با اجرای کنش‌ها، برای حالات مختلف محیط و بازانتخاب رفتار خود با توجه به بازخورد مثبت یا منفی که پس از هر عمل دریافت خواهد کرد، به صورت پویا با محیط خود تعامل دارد. بنابراین وضعیت محیط و علایم مثبت یا منفی را می‌توان ورودی‌های این روش یادگیری و عمل را خروجی آن دانست. روش بهینه زمانی به‌دست می‌آید که اقدامات، پاسخ مثبت را به حداکثر برسانند [۲۵،۲۸،۲۹].

۲-۲ رویکردهای ترکیبی (هیبریدی)

پیچیدگی‌های ریاضی رایجی که عمدتاً در مسائل CPE با آن مواجه می‌شوند، عبارتند از: غیرخطی بودن، سامانه‌های بزرگ و چندبعدی و عدم قطعیت‌ها [۳۰]. علاوه بر این، زمانی که دانش کافی در مورد قوانین فیزیکی و شیمیایی حاکم بر سامانه وجود نداشته باشد، توسعه مدل‌های فیزیکی-شیمیایی خالص (یعنی مبتنی بر دانش) برای حل این مسائل بسیار دشوار و زمان‌بر است. در این موارد، مدل‌های ترکیبی می‌توانند راه‌حل جالبی را ارائه دهند. رویکرد ترکیبی مدل‌سازی برای توصیف ترکیب مدل‌های مبتنی بر داده با مدل‌های مبتنی بر دانش، در تلاش برای بهره‌برداری از ویژگی مثبت هر دو نوع مدل استفاده می‌شود. به‌طور کلی، مدل‌های مبتنی بر دانش، پدیده‌های زیربنایی فرایند را بر اساس



شکل ۴ توزیع الگوریتم‌های ML با رویکرد مدل‌سازی ترکیبی در کاربردهای CPE.



شکل ۲ توزیع الگوریتم‌های یادگیری تحت نظارت در کاربردهای CPE.

می‌توانند عوامل اختلاط را در محدوده‌های از پیش تعریف شده، کنترل و تنظیم کنند.

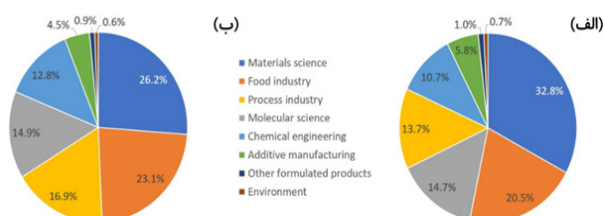
۳- تشخیص خطا: هوش مصنوعی می‌تواند داده‌های حسگر را برای شناسایی و تشخیص عیوب یا ناهنجاری‌ها در تجهیزات حین فرایند اختلاط، تجزیه و تحلیل کند و امکان تعمیر به موقع و جلوگیری از خرابی را فراهم آورد.

۴- سامانه‌های توصیه‌کننده: هوش مصنوعی می‌تواند توصیه‌هایی برای اختلاط بهینه بر اساس خواص پلیمر مخلوط شده و مشخصات فنی محصول موردنظر، ارائه دهد.

برخی از کاربردهای ML در فرایندهای اختلاط پلیمرها در جدول ۴ آمده است.

۴ اکستروژن

اکستروژن تک‌پیچ از مهم‌ترین روش‌های فراورش گرمانرم‌هاست که امکان تولید محصولات متنوعی از جمله لوله، پروفایل، فیلم و الیاف را فراهم کرده است. این فرایند چندین مرحله را طی می‌کند: نرم و ذوب کردن پلیمرهای گرمانرم، شکل‌دهی و عملیات جانبی که به نوع محصولی که باید تولید شود بستگی دارد. نرم و ذوب کردن مهم‌ترین مرحله است، زیرا امکان انتقال پلیمر جامد، ذوب شدن و مخلوط شدن با افزودنی‌ها و ایجاد فشار مورد نیاز برای عبور از حدیده را برای شکل‌گیری



شکل ۵ (الف) توزیع حوزه‌های کاربرد CPE فقط در یادگیری تحت نظارت (ب) در همه دسته‌های ML.

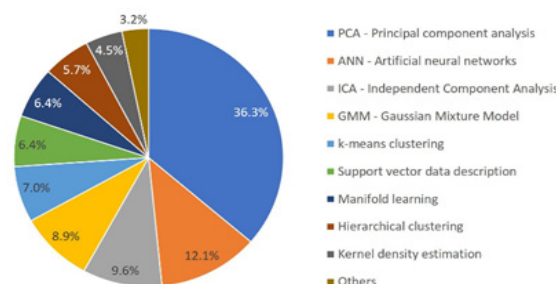
در عین حال، اجرای روش‌های یادگیری نیمه‌نظارتی (۲ درصد) و روش‌های یادگیری تقویتی (کمتر از ۱ درصد) تاکنون در این کاربردها استفاده شده است. علاقه به روش‌های نیمه‌نظارت شده کاملاً جدید به نظر می‌رسد ولی روند روبه‌افزایشی دارد، که نشان می‌دهد این دسته از روش‌های ML ممکن است برای حل مسائل در حوزه‌های مهم‌تر استفاده شود. شکل‌های ۲ تا ۴ به ترتیب توزیع الگوریتم‌های نظارت شده، بدون نظارت و ترکیبی را در کاربردهای CPE توصیف می‌کنند. شکل ۵ نشان می‌دهد که روش‌های ML در چه حوزه‌هایی بیشترین استفاده را دارند. با در نظر گرفتن همه دسته‌های ML، بخش‌های عمده عبارتند از: علم مواد (۲۶٪)، صنایع غذایی (۲۳٪)، فرایندهای شیمیایی و پلیمری (۱۷٪) و علوم مولکولی (۱۵٪) [۴].

۳ کاربردهای هوش مصنوعی در فرایندهای پلیمری:

به طور کلی استفاده از ML و هوش مصنوعی کاربردهای مختلفی از جمله در اختلاط پلیمرها دارد که شامل:

۱- مدل‌سازی و شبیه‌سازی: هوش مصنوعی می‌تواند برای توسعه مدل‌های پیچیده اختلاط پلیمرها با توجه به عوامل فرایندی استفاده شود و امکان پیش‌بینی رفتار اختلاط و بهینه‌سازی آن را فراهم کند.

۲- کنترل فرایند: کنترل‌کننده‌های مجهز به هوش مصنوعی



شکل ۳ توزیع الگوریتم‌های یادگیری بدون نظارت در کاربردهای CPE.

جدول ۴ کاربردهای ML در مدل‌سازی عوامل فرایندی [۳۳].

ورودی ها	الگوریتم ML	خروجی ها
زمان ماند، دمای کوره، کشش اعمال شده بر روی رشته‌ها	ANN ^{1*}	بازده، خواص نهایی الیاف کربن
فشار/دما راکتور، سطح مایع و دبی کاتالیزور	DBN ^{2*}	شاخص مذاب
عوامل فرایندی	ANN	تبدیل مونومر، میانگین وزن مولکولی و گرانیوی، زمان واکنش، پراکندگی و پایداری حرارتی
دما، نرخ خوراک دهی، زمان واکنش و مقدار کاتالیزور	SVM ^{3*}	گرانیوی
سرعت تزریق / فشار، مدت اعمال فشار، دمای قالب، زمان خنک کننده، مقدار تزریق، سرعت چرخش پیچ، فشار بدنه، دمای بدنه، دمای مایع خنک کننده و دقت اندازه‌گیری حسگر	ANN، SVR ^{4*} ، GP ^{5*}	کیفیت محصول (تغییر شکل، عیوب)، حالت مذاب، عوامل فرایندی، توزیع جهت الیاف، خواص فیزیکی / مکانیکی، زبری سطح
غلظت هیدروژن، سرعت خوراک دهی و دمای واکنش	PCA ^{6*} + GP	شرایط فرایند و کیفیت محصول
دما و ترکیب خاک رس	ANN	خواص مکانیکی دینامیکی (مدول ذخیره و مدول اتلاف)
عوامل فرایندی (موقعیت، زاویه انقباض، عرض کانال، جریان پلیمر و حلال)	GP	مشخصه‌های محصول (طول متوسط، قطر متوسط و کیفیت الیاف)
عوامل موادی و فرایندی (سرعت چرخش، سرعت جریان خروجی، دما و ترکیبات)	ANN، C2V ^{7*} ، sPGD ^{8*} ، SVM، DT و iDMD ^{9*}	خواص و عملکرد (مدول یانگ، تنش تسلیم، تنش هنگام شکست، کرنش در شکست و قدرت ضربه)
شرایط واکنش (غلظت آغازگر، دما و زمان)	LMNNR ^{10*} ، نزدیک‌ترین همسایه، رگرسیون با معیارهای تطبیقی	تبدیل مونومر و وزن مولکولی متوسط
شرایط واکنش (غلظت آغازگر، دما و زمان)	ترکیبی: مبتنی بر دانش و ANN	تبدیل مونومر و وزن مولکولی متوسط
شرایط واکنش (غلظت آغازگر و دما)	ANN	تبدیل مونومر، وزن مولکولی متوسط و گرانیوی جرمی واکنش

^{1*}ANN (Artificial Neural Network), ^{2*}DBN (Deep Belief Network), ^{3*}SVM (Support Vector Machine), ^{4*}SVR (Support Vector Regression), ^{5*}GP (Gaussian Process), ^{6*}PCA (Principal Component Analysis), ^{7*}C2V (Code2Vect), ^{8*}sPGD (sparse Proper Generalized Decomposition), ^{9*}iDMD (inspired by Dynamic Model Decomposition), ^{10*}LMNNR (Large Margin Nearest Neighbor for Regression)

به‌دست آمدن نتایج تجربی، برخی از روش‌های تحلیل داده‌ها یا رگرسیون به‌کار می‌روند. برای داشتن نمایش خوبی از واقعیت، تعداد آزمایش‌هایی که باید انجام شوند به میزان قابل توجهی با تعداد متغیرهای تصمیم‌گیری مورد نیاز افزایش می‌یابد و باید از روش‌های خاصی برای در نظر گرفتن اهداف متعدد استفاده شود. با توسعه نرم‌افزارهای مدل‌سازی عددی، محاسبات رایانه‌ای جایگزین آزمایش‌ها شده است که امکان طراحی و بهینه‌سازی سریع و کم هزینه را فراهم می‌کند. با این حال، مانند بسیاری از مسائل بهینه‌سازی واقعی، اکستروژن نرم و ذوب‌سازی پلیمرها مساله‌ای دشوار برای حل است، که شامل متغیرهای گسسته و پیوسته، تعداد زیادی متغیر تصمیم‌گیری و محدودیت‌ها و اهداف متعدد است. اکستروژن در معرض محیط قرار می‌گیرد، به‌این معنی که در معرض برخی عدم قطعیت‌های مهم است، مانند دمای محیط که بر دمای بدنه و در نتیجه، ذوب

نهایی فراهم می‌کند. اکستروژن فرایندی پیچیده است که در آن مواد خام، به شکل گرانول یا پودر، وارد اکستروژن می‌شود و در آنجا در اثر گرمای هدایت‌شده از بدنه و گرمای تولیدشده توسط اصطکاک و اتلاف ویسکوز، نرم و ذوب می‌شود. جریان پلیمر در حالت‌های فیزیکی مختلف جامد، مذاب و هم‌زیستی هر دو است. همچنین، این ماده دارای خواص بسیار خاصی مانند هدایت حرارتی کم، رفتار غیرنیوتنی و هندسه‌ای پیچیده است [۳۴، ۳۵].

مهندسی پلیمر، مانند سایر رشته‌های مهندسی و علوم، به‌طور مکرر با چالش بهبود ویژگی‌های محصول و کاهش هزینه‌ها و مقدار مواد مورد نیاز مواجه است که مستلزم تلاشی طولانی و پرهزینه است. امروزه استفاده از روش‌های تاگوچی [۳۶] برای تعریف مجموعه آزمایش‌هایی که باید انجام شود، به‌عنوان تابعی از متغیرهای تصمیم‌گیری، بسیار متداول است و پس از

در مطالعه‌ای با هدف استفاده از روش‌های هوش مصنوعی برای بهینه‌سازی فرایند اکسترودر تک‌پیچه، مسئله بهینه‌سازی چندهدفه که شامل برآورده کردن هم‌زمان چندین هدف و محدودیت است، مورد بررسی قرار گرفت. این بهینه‌سازی به تعریف بهترین مجموعه از متغیرهای طراحی، شرایط عملیاتی و پارامترهای هندسی وابسته است. معمولاً، در مدل‌سازی عددی با الگوریتم‌های بهینه‌سازی برای حل این مسئله، نیاز است روال مدل‌سازی چندین بار اجرا شود که به دلیل پیچیدگی کدهای عددی زمان‌های محاسباتی بالایی را نشان می‌دهد. روش جایگزینی که با استفاده از هوش مصنوعی برای کاهش تعداد ارزیابی‌های مدل‌سازی مورد نیاز در طول بهینه‌سازی پیشنهاد شده است مبتنی بر روش تجزیه و تحلیل داده‌ها به نام DAMICORE است، که می‌تواند روابط متقابل مهمی را بین تمام متغیرهای مربوط به اکسترودر تعریف و سپس فرایند را بهینه کند [۳۴].

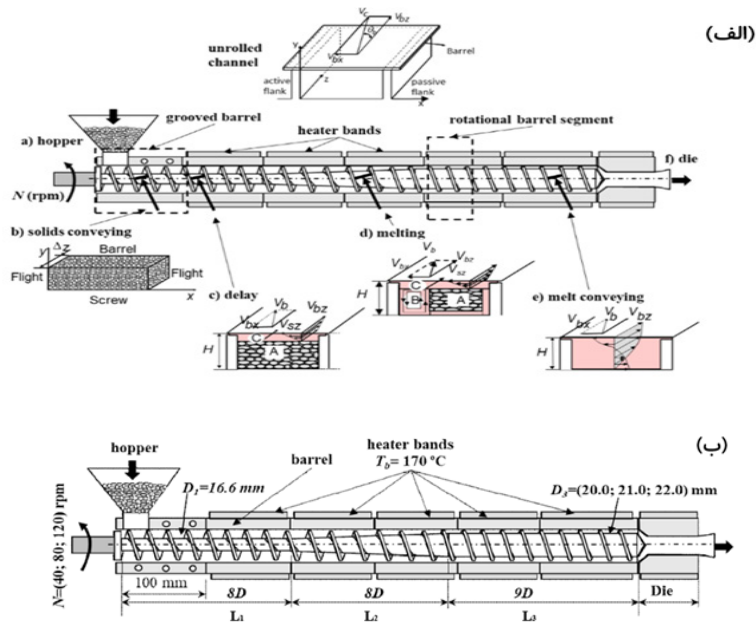
۴-۱ اکستروژن پلیمری تک‌پیچه

اکستروژن پلیمری فرایندی است که در آن پلیمر مذاب مجبور است از حدیده در خروجی دستگاه عبور کند تا شکل نهایی محصول را فراهم کند. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، اکسترودر از بدنه‌ای داغ تشکیل شده که درون آن، پیچ ارشمیدسی قرار دارد و با سرعت قابل تغییر می‌چرخد. پلیمر جامد وارد قیف تغذیه می‌شود و در اثر گرانش به داخل بدنه می‌ریزد و در اثر چرخش پیچ مجبور به حرکت به ناحیه مذاب می‌شود و پس از ذوب شدن کامل تحت فشار قرار می‌گیرد و مجبور به عبور از حدیده می‌شود. این فرایند به اکستروژن نرم‌کنندگی و ذوب‌سازی معروف است [۳۴].

عملکرد فرایند به متغیرهای مربوط به خواص مواد (فیزیکی، حرارتی و رئولوژیکی)، هندسه سامانه (عمدتاً پیچ) و شرایط عملیاتی (دمای بدنه و سرعت چرخش پیچ) بستگی دارد. به‌طور هم‌زمان، عملکرد را می‌توان با در نظر گرفتن خروجی جرمی، دمای مذاب، طول پیچ مورد نیاز برای ذوب، توان مکانیکی، درجه اختلاط و اتلاف ویسکوز تعیین کرد. بنابراین، برای بهینه‌سازی فرایند متغیرهای تصمیم‌گیری به شرایط عملیاتی و هندسه پیچ مربوط می‌شوند، هدف از آن به حداکثر رساندن خروجی و مخلوط کردن و به حداقل رساندن انرژی لازم برای تمام اقدامات عملکردی است [۳۴].

مطالعه مطرح‌شده در اینجا مبتنی بر استفاده از روش تجزیه و تحلیل داده‌ها به نام DAMICORE است که قادر به تعریف روابط متقابل مهم بین همه متغیرهای مربوط به اکسترودر و سپس بهینه‌سازی فرایند است. این روش در چهار سطح از یادگیری

پلیمر تأثیر می‌گذارد. این نشان می‌دهد که راه‌حل به‌دست‌آمده باید در برابر تغییرات محیطی قوی باشد. با در نظر گرفتن ماهیت چند هدفه این مسئله، الگوریتم‌های تکاملی چندهدفه (MOE-) (Multi-Objective Evolutionary Algorithms) یا سایر الگوریتم‌های مبتنی بر جمعیت پیشنهاد شده‌اند، به‌عنوان مثال، بهینه‌سازی کلونی مورچه‌های چندهدفه (MOACO) (Multi-Objective Ant Colony Optimization)، بهینه‌سازی ازدحام ذرات چندهدفه (MOPSO) (Multi-Objective Particle Swarm Optimization) و تکامل دیفرانسیل چندهدفه (MODE) (Multi-Objective Differential Evolution). با این وجود، عملکرد روش بهینه‌سازی به شدت به ظرفیت مدل‌سازی برای ثبت ویژگی‌های فرایند مورد مطالعه وابسته است. با توجه به پیچیدگی اکستروژن نرم و ذوب‌سازی، معادلات دیفرانسیل حاکم بر فرایند را می‌توان به صورت تحلیلی یا عددی حل کرد. در روش تحلیلی، معادلات حاصل قادر به در نظر گرفتن تمام پارامترها نیستند و ممکن است به دلیل ساده‌سازی‌ها، پیوند دادن مراحل مختلف فرایند دشوار باشد. در روش عددی زمان‌های محاسباتی بالا برای ارزیابی راه‌حلی واحد مورد نیاز است. همچنین برخی از مسائل پیچیده مهندسی نیاز به استفاده بیش از یک نرم‌افزار مدل‌سازی عددی دارند، مثلاً تحلیل رفتار مکانیکی قطعه‌ای پلاستیکی و به‌طور هم‌زمان، تحلیل جریان پلیمر داخل دستگاه مورد استفاده در ساخت آن قطعه. بنابراین، استفاده از روش‌های هوش مصنوعی برای مقابله با کمبود نهایی داده‌ها می‌تواند از اهمیت زیادی برخوردار باشد. استفاده از روش‌های داده‌کاوی به راحتی می‌تواند جایگزین مناسبی برای برقراری ارتباط مستقیم اهداف با متغیرهای تصمیم‌گیری باشد. در مرحله ارزیابی، الگوریتم بهینه‌سازی چندهدفه (Multi-Objective Optimization Algorithm) (MOOA) برای بهینه‌سازی فرایند قابل استفاده است، با این حال، ماهیت این مسائل پیچیده نیازمند درجاتی از تعامل با تصمیم‌گیرنده (DM) (Decision Maker) است، زیرا برای تصمیم‌گیری، تعریف متغیرها، محدودیت‌ها و اهداف ضروری است. هم‌زمان، در محیطی چندهدفه، راه‌حل نهایی بهینه‌سازی چندهدفه مسئله (MOOP) (Multi-Objective Optimization Problem) مجموعه‌ای از نقاط است که نیاز به مداخله DM برای انتخاب راه‌حل واحدی است که در دنیای واقعی استفاده شود. در این زمینه، ML به‌عنوان زیر مجموعه هوش مصنوعی نقش مهمی در کاهش این تعاملات دارد و پاسخ خوبی یا حداقل تقریب خوبی در رابطه با راه حل مسئله مورد مطالعه به‌دست می‌دهد [۳۴، ۳۵، ۳۷].



شکل ۶ الف) اکسترودر تک پیچچه: نواحی مختلف، مولفه های سرعت، (ب) شرایط (دما و مشخصه های هندسی) مدل.

نظری این متغیرها، تأثیراتی قوی بر فرایند دارند [۳۵]. بنابراین روش های هوش مصنوعی برای تحلیل و بهینه سازی فرایند اکستروژن پلیمری با در نظر گرفتن جنبه های مختلف فرایندی قابل استفاده است. داده های محاسباتی مورد استفاده بدون در نظر گرفتن هیچ گونه تحلیل فرایند قبلی به دست آمده

است، در نهایت، جدول ۵ میانگین فاصله نرمال شده از متغیرها تا تمام اهداف حاصل از یادگیری سطح دوم را نشان می دهد. می توان دید در این مورد، متغیرهایی که بیشترین تأثیر را بر اهداف دارند عبارتند از: سرعت چرخش پیچ (N)، گام پیچ و قطر ناحیه مذاب (D3) که همان هایی است که انتظار می رفت، زیرا از حیث

جدول ۵ نتایج حاصل از یادگیری سطح دو - مجموعه داده ماریچ.

متغیر	خروجی	T_{melt}	توان	$L_{melting}$	WATS	خطا	میانگین
N	۰/۳۶	۰/۳۶	۰/۲۸	۰/۲۱	۰/۳۶	۰/۲۱	۰/۳۰
گام پیچ	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۴۳	۰/۲۱	۰/۵۰	۰/۲۱	۰/۴۰
شیار	۰/۴۳	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۲۱	۰/۴۳
D_3	۰/۴۳	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۲۱	۰/۴۳
T_{feed}	۰/۵۶	۰/۶۴	۰/۶۴	۰/۶۴	۰/۶۴	۰/۲۱	۰/۵۵
L_{feed}	۰/۷۱	۰/۷۹	۰/۷۹	۰/۷۹	۰/۷۹	۰/۳۶	۰/۷۰
T_{barre}^I	۰/۷۱	۰/۷۹	۰/۷۹	۰/۷۹	۰/۷۹	۰/۳۶	۰/۷۰
L_3	۰/۷۹	۰/۸۶	۰/۸۶	۰/۸۶	۰/۸۶	۰/۴۳	۰/۷۷
L_2	۰/۷۹	۰/۸۶	۰/۸۶	۰/۸۶	۰/۸۶	۰/۴۳	۰/۷۷
RBS	۰/۸۶	۰/۹۳	۰/۹۳	۰/۹۳	۰/۹۳	۰/۵۰	۰/۸۴
L_1	۰/۸۶	۰/۹۳	۰/۹۳	۰/۹۳	۰/۹۳	۰/۵۰	۰/۸۴
D_1	۰/۹۳	۱/۰۰	۱/۰۰	۱/۰۰	۱/۰۰	۰/۵۶	۰/۹۱
D_{ext}	۰/۹۳	۱/۰۰	۱/۰۰	۱/۰۰	۱/۰۰	۰/۵۶	۰/۹۱

طبق نمودار (شکل ۷)، هر تکرار مستلزم ساخت ترکیبی لاستیکی و انجام آزمون‌هاست. بدیهی است که این روش زمان‌بر و پرهزینه و از نظر اقتصادی و رقابتی روش ایده‌آلی نیست. از طرفی در روش تجربی، طراح اولین ترکیبی که خواص مورد نظر را داشته باشد، انتخاب می‌کند، در حالی که ممکن است این ترکیب از نظر قیمت و خواص بهترین ترکیب نباشد. علاوه بر این، روش آزمایشی به تجربه طراح بستگی دارد. بنابراین یافتن روشی دقیق، سریع و ارزان برای طراحی ترکیبی لاستیکی که به فرد وابسته نباشد برای صنعت لاستیک ضروری است. طراح ترکیب لاستیکی با مسئله تأثیر هر ماده بر هر یک از ویژگی‌ها و انتخاب بهترین ترکیب از نظر قیمت و مشخصات مواجه است. البته توجه به تأثیر متقابل مواد اولیه بر خواص و مدت و هزینه روش طراحی نیز حائز اهمیت است [۱۸، ۳۸].

در نتیجه، فقدان دستورالعمل‌های طراحی برای ایجاد درکی جامع از رابطه طراحی معکوس بین رفتارهای مکانیکی و طراحی توصیف‌کننده، وجود دارد که مانع از تعیین کارآمد رابطه ویژگی به ساختار در کاربردهای عملی می‌شود. راهبردهای طراحی مرسوم، مانند طراحی مبتنی بر متغیرها و طراحی آزمایش، اغلب به دلیل زمان‌بر بودن و ضرورت جستجوی جامع در پایگاه‌های داده مواد با چالش‌هایی مواجه است، به‌ویژه برای طراحی‌هایی که شامل بسیاری از متغیرها و درجات آزادی است. این روش‌ها توسط هزینه‌های محاسباتی مرتبط با توابع همبستگی و تکیه بر توصیف‌گرهای فیزیکی، بر اساس تجربه طراح محدود می‌شوند [۳۸].

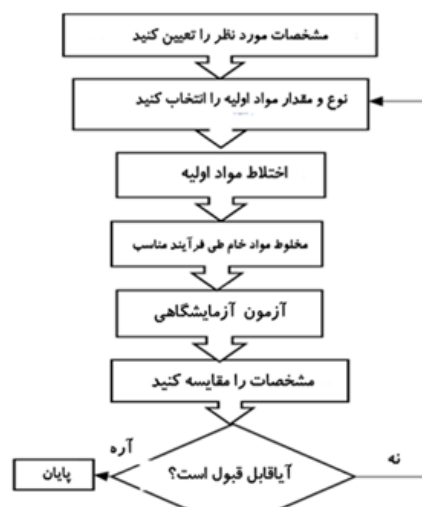
پیشرفت‌ها در روش‌های یادگیری ماشینی (ML) و هوش مصنوعی (AI) انقلابی در علم مواد، مکانیک سازه‌ها و بهینه‌سازی و طراحی کامپوزیت‌ها و لاستیک‌ها در سال‌های اخیر ایجاد کرده است. AI/ML توانایی تجزیه و تحلیل پایگاه‌های اطلاعاتی گسترده و ایجاد روابط ریاضی را ارائه داده، پتانسیل فوق‌العاده‌ای برای کشف و طراحی مواد جدید به‌نمایش گذاشته است. راه‌های نوآوری و بهینه‌سازی برنامه‌های کاربردی جدید AI/ML که می‌توانند حجم زیادی از داده‌ها را پردازش کنند، از الگوها یاد بگیرند و تصمیمات الگوریتمی را اتخاذ کنند که منجر به بهبود عملکرد، افزایش کارایی و افزایش شاخص اطمینان شده است، به ابزاری قدرتمند برای مهندسان و محققان تبدیل شده که در زمینه‌های بین‌رشته‌ای شیمی، مهندسی مکانیک، علم مواد، مهندسی زیست پزشکی و ساخت و تولید رواج یافته است [۱۸]. کاربرد AI/ML در طراحی مواد کامپوزیتی و لاستیکی مزایای متعددی را ارائه می‌دهد. الگوریتم‌ها می‌توانند به‌طور موثر مجموعه داده‌های گسترده‌ای را که شامل خواص مواد، عوامل

است. نتیجه اصلی که می‌توان از این کار به‌دست آورد این است که روش‌های هوش مصنوعی مبتنی بر داده‌کاوی، می‌توانند برای بهینه‌سازی فرایندهای مهندسی با استفاده از مقدار کمی داده و بدون راهبرد بهینه‌سازی مسئله محور دقیق، استفاده شوند [۳۴، ۳۵، ۳۷].

۵ لاستیک

لاستیک‌های پلیمرهایی هستند با خواص فیزیکی خاص مانند انعطاف‌پذیری، کشش‌پذیری، خاصیت ارتجاعی و دوام. این خواص منحصر به فرد در لاستیک‌ها باعث شده است که در طیف وسیعی از کاربردها به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گیرند. خواص مورد نیاز مانند سایش، چقرمگی، سختی، سفتی و استحکام کششی محصولات لاستیکی مستلزم اختلاط لاستیک با مقادیر مختلفی از افزودنی‌هاست.

یکی از مسائل مهم در صنعت لاستیک، انتخاب نوع و کمیت این مواد اولیه در فرمول‌بندی لاستیک است. اگر انتخاب مواد اولیه به روش صحیحی انجام نشود، مشکلاتی مانند خواص نامناسب محصول نهایی و طولانی شدن و پرهزینه شدن فرایند انتخاب به‌وجود می‌آید. هنگام طراحی ترکیب لاستیکی معمولاً به‌دست آوردن یکی از خواص ذکر شده در مشخصات مورد نیاز به‌تهایی دشوار نیست، اما زمانی که قرار است چندین ویژگی به‌طور هم‌زمان حاصل شود، به‌دلیل تفاوت در خواص، مشکل ایجاد می‌شود. در روش معمول، طراح پس از دریافت مشخصات ترکیب، دانش نظری و تجربه عملی خود را با انتخاب ترکیب ادغام می‌کند. مراحل طراحی فرمول‌بندی لاستیک به روش تجربی در شکل ۷ نشان داده شده است [۳۸].



شکل ۷ فرایند طراحی فرمول‌بندی لاستیکی.

معمولی مانند فلزات، سرامیک‌ها یا پلیمرها پیشی بگیرند. با معرفی ساخت و تولید افزایشی (AM) (Additive Manufacturing) به شیوه‌ای کنترل شده از طریق چاپ سه بعدی، می‌توان سازه‌های پیچیده هندسی را شکل داد و امکان طراحی خواص مواد مانند سفتی، استحکام، ناهمسانگردی و ناهمگنی را فراهم کرد [۴۱، ۴۰، ۱۸].

کاربرد هوش مصنوعی در چاپ سه بعدی بر توسعه برنامه‌های ML و در دسترس بودن داده‌ها برای یادگیری متکی است. در سال‌های اخیر، نظارت درجا و یادگیری فرایند در ساخت و تولید افزایشی (AM) مورد توجه قرار گرفته است. در جنبه تحقیقاتی، ML در جنبه‌های مختلف بهینه‌سازی فرایند، دستکاری و سفارشی‌سازی به کار گرفته شده است. یکی از حوزه‌های مورد علاقه کنترل عواملی مانند نواقص موضعی و محلی، تنش‌های داخلی، دقت طراحی و تغییر ریزساختار است. با این حال، کنترل این عوامل به دلیل تعداد بسیار زیاد متغیرهای درگیر در تجزیه و تحلیل داده‌ها، چالش برانگیز است. عوامل فرایندی، انواع مواد، هندسه قطعه، گزینه‌های طراحی و عوامل محیطی به نتیجه کمک می‌کنند. در حالی که برخی از متغیرها را می‌توان کنترل کرد، برخی دیگر به عنوان خطا (Noise) یا عوامل اضافی تلقی می‌شوند که تأثیر آن‌ها فقط در طول زمان قابل یادگیری است و AI/ML می‌تواند نقش مهمی در درک تأثیرات آن بازی کند. از الگوریتم‌های AI/ML از جمله یادگیری تحت نظارت، بدون نظارت و تقویت شده در AM استفاده شده است. الگوریتم‌های یادگیری بدون نظارت و تقویت شده می‌توانند به صورت محلی از فرایند یاد بگیرند، الگوها و مدل‌ها را توسعه دهند و عوامل را در فرایند ساخت و تولید تغییر دهند تا خطاها کاهش یابد، نقص‌ها به حداقل برسد یا ریزساختار تنظیم شود. این رویکرد نیازمند نظارت محلی، پردازش داده‌ها، تجزیه و تحلیل داده‌ها و کنترل بازخورد است. این امر مستلزم جمع‌آوری گسترده داده‌ها، تجزیه و تحلیل سریع، پردازش و بازخورد مؤثر است. تجزیه و تحلیل آماری ممکن است در مواردی که رویکردهای قطعی برای تصمیم‌گیری محلی کافی نیست، مورد نیاز باشد. یادگیری تحت نظارت می‌تواند از تاریخچه داده‌ها و برچسب‌گذاری برای بهینه‌سازی و سفارشی‌سازی فرایندها استفاده کند. با این حال، سوالات مربوط به انواع داده‌ها، دسته‌بندی، استانداردسازی، ذخیره‌سازی و اشتراک‌گذاری، مباحثی چالش برانگیز یا تا حدی حل نشده باقی می‌مانند. تنوع داده‌ها، چالش‌هایی را در رابطه با قابلیت اطمینان و دقت ایجاد می‌کند و تکرار یا استفاده برای یادگیری فرایند در طیف گسترده‌ای از ماشین‌ها و مواد را دشوار می‌سازد.

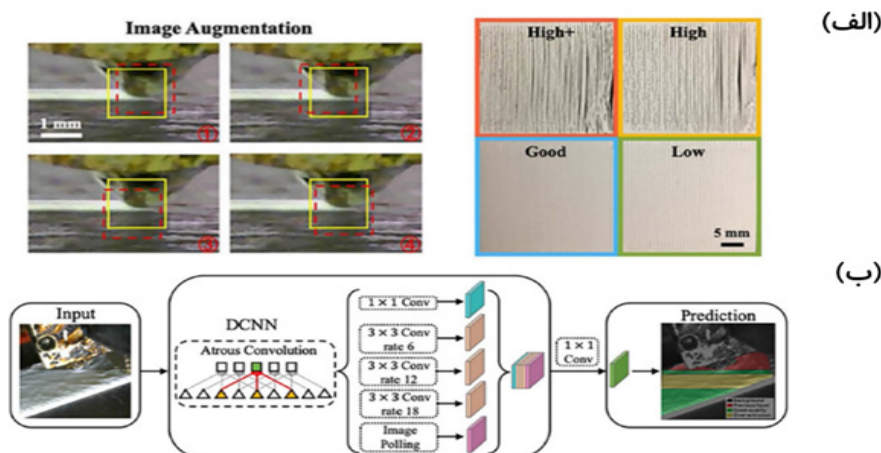
ساخت و معیارهای عملکردی است، تجزیه و تحلیل کنند. از طریق تجزیه و تحلیل AI/ML می‌توان الگوها و روابط پیچیده‌ای را کشف کرد که تشخیص آن‌ها برای فرایندهای طراحی مرسوم ناممکن است. این بینش‌ها توسعه مواد لاستیکی پیشرفته را از طراحی شیمیایی نانومقیاس، ترکیبات ذاتی و ریزساختارها تا طراحی سازه‌ها در مقیاس بزرگ و روش‌های پردازش متناسب با کاربردهای خاص را امکان‌پذیر کرده و منجر به خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی برتر شده است. محققان با استفاده از تشخیص تصویر، خوشه‌بندی داده‌ها و سایر روش‌های AI/ML، می‌توانند ویژگی‌های ضروری را از سامانه‌های پیچیده مواد استخراج کنند که درک، کنترل، ساخت و پیش‌بینی بهتر رفتار مواد را موجب شوند [۱۸].

بر اساس تحقیقات انجام شده، استفاده از مدل‌سازی شبکه عصبی مصنوعی برای پیش‌بینی رفتار غیرخطی ترکیبات لاستیکی مناسب است. کوریا و همکاران [۳۹] مقادیر سه فرمول‌بندی لاستیکی با پایه EPDM را برای دستیابی به حداقل قیمت بهینه کردند. نتایج نشان داد که با روش‌های ترکیبی ML می‌توان شرایط بهینه با کمترین قیمت را به سرعت به دست آورد. در پژوهشی غفاریان و حامدی [۱۸، ۳۸] با هدف کاهش زمان، هزینه و افزایش دقت و سهولت در فرایند طراحی آمیزه لاستیکی، موضوع بهینه‌سازی فرایند را مورد بررسی قرار دادند. در این مسئله، دریافتند که رابطه بین مقدار مواد اولیه و خواص مدل‌سازی شده توسط شبکه عصبی مصنوعی، دارای رابطه‌ای کاملاً غیرخطی است و رفتار مشخصه‌های مختلف با مواد اولیه ثابت، کاملاً متفاوت است، بنابراین برای هر مشخصه، مدل شبکه عصبی مصنوعی خاصی در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد که فرایند طراحی آمیزه لاستیکی با این روش نتایج بهتری نسبت به روش تجربی دارد.

۶ کامپوزیت‌ها

چاپ سه بعدی با هدایت هوش مصنوعی

دهه‌ها تحقیق بر روی مواد کامپوزیت، آن‌ها را به اجزای حیاتی در صنایع مختلف تبدیل کرده است و فرایندهای طراحی و تولید را در بخش‌هایی مانند خودروسازی، هوافضا، ساخت و ساز و سازه‌های هوشمند پیش برده است. کامپوزیت‌ها، مواد مهندسی شده متشکل از ماتریس و تقویت‌کننده‌های دو یا چند جزئی مجزا، ویژگی‌های استثنایی مانند استحکام بالا و نسبت سفتی به وزن زیاد را ارائه می‌دهند. این ویژگی‌های عملکردی مناسب و همچنین عملکرد منحصر به فرد مانند پاسخ دینامیکی به محرک‌های خارجی و سامانه‌های هوشمند باعث شده که از مواد



شکل ۸ (الف) رصد در لحظه فرایند چاپ سه بعدی در شرایط مختلف و کیفیت چاپ سه بعدی حاصل از آن‌ها، (ب) مدل هوش مصنوعی یادگیری عمیق در رصد درجا و پیش‌بینی دقیق محلی چاپ سه بعدی.

فناوری‌های مختلف نقطه‌ای کانونی در فرایندهای بستر پودری، همراه با سامانه‌های تصویربرداری حرارتی یا نوری رایج است. برخی از مطالعات نیز بر اندازه‌گیری کیفیت سطح یا ابعاد سازه‌های چاپ‌شده سه بعدی متمرکز شده‌اند [۱۸].

۷ نتیجه‌گیری

در حوزه فراروش پلیمرها، اخیراً هوش مصنوعی (AI) به عنوان ابزاری قدرتمند برای بهینه‌سازی فرایندهای پلیمری و افزایش کیفیت محصولات پلیمری مطرح است. الگوریتم‌های هوش مصنوعی می‌توانند تجزیه و تحلیل حجم وسیعی از داده‌های اخذشده از حسگرها و سامانه‌های نظارت بر فرایند را انجام دهند. الگوها و روندها، آن‌ها را قادر می‌سازد، به مواردی که تشخیص دستی آن‌ها دشوار یا ناممکن است بپردازند. سپس می‌توان از اطلاعات برای بهینه‌سازی عوامل فرایندی مانند نرخ برش، دما و زمان اقامت برای دستیابی به نتایج بهینه استفاده کرد. در این مطالعه بعد از بررسی کلی روش‌های یادگیری ماشینی و کاربردهای آن در فرایندهای پلیمری، به بررسی چند فرایند مهم پلیمری (آمیزه‌سازی در لاستیک، تهیه کامپوزیت‌ها و اکستروژن پلیمر) پرداخته شده است.

۸ چشم‌انداز آینده

انتظار می‌رود هوش مصنوعی نقش مهمی را در بهینه‌سازی و کنترل فرایندهای پلیمری ایفا کند. هر چه الگوریتم‌های هوش مصنوعی پیچیده‌تر شوند، امکان مدیریت داده‌های حجیم‌تر فراهم می‌شود. به علاوه، آن‌ها قادر خواهند بود بینش‌ها و توصیه‌های ارزشمندتری برای بهبود بازده اختلاط و کیفیت

ادبیات نظارت درجا در چاپ سه بعدی به طور قابل توجهی در دهه گذشته رشد کرده است. می‌توان از آن برای بهبود مستمر فرایند از طریق تجزیه و تحلیل داده‌ها و بازخورد نتایج استفاده کرد. در مقالات اخیر، روش‌های تشخیص پیشرفته در چاپ سه بعدی توسعه یافته است. میانگین دقت مدل‌ها بیش از ۹۲ درصد در سطح محلی و کلی است. بررسی کیفیت در هر لایه امکان ارزیابی جامع عیوب صفحه را فراهم می‌کند [شکل ۸ (الف)]. مطالعات آن‌ها همچنین بر شناسایی و پیش‌بینی نتایج جدید چاپ در زمان واقعی متمرکز بوده، گرچه تأخیر زمانی در سخت‌افزار چاپ همچنان چالش برانگیز است [شکل ۸ (ب)]. در آینده بررسی بهبود کیفیت چاپ، پیش‌بینی خواص مکانیکی بر اساس اطلاعات مربوط به نواقص و درک عوامل فرایندی و روابط بین عوامل مورد نیاز است. تجزیه و تحلیل مؤلفه‌های اصلی و روش‌های خوشه‌بندی می‌تواند نظارت بر عیوب مختلف را تسهیل کند. بهبود کیفیت قطعات AM چالش دائمی اصلی است. تحقیقات جستجوی درجا، به مسائلی مانند ناپیوستگی فرایند، زبری سطح و کیفیت نهایی خواص مکانیکی می‌پردازد. ماهیت پیچیده چاپ سه بعدی، برای مثال، در فرایندهای هم‌جوشی بستر پودری، بیش از ۵۰ عامل موثر را نتیجه داده است. تعمیم رویکردهای بهینه‌سازی چالش برانگیز است، زیرا اغلب باید برای هر ماده جدید تکرار شود. برای مقابله با این چالش‌ها، سامانه نظارت در محل باید با الگوریتم‌های AI/ML ادغام شود تا فرایندها را به صورت محلی یاد بگیرد و بهبود ببخشد. این امر برای استانداردسازی بسیار مهم است، زیرا مواد در نظر گرفته شده برای بخش‌های صنعتی خاص باید استانداردهای کیفی سختگیرانه را ارضا کنند. اندازه‌گیری دما با استفاده از

ابزارها داده‌های حسگرها را برای پیش‌بینی خرابی‌های احتمالی تجهیزات، تجزیه و تحلیل می‌کنند و امکان تعمیر و نگهداری پیشگیرانه و کاهش زمان رفع خرابی‌ها را فراهم می‌کنند.

۳- سامانه‌های کنترل کیفیت مبتنی بر هوش مصنوعی: این سامانه‌ها از الگوریتم‌های هوش مصنوعی برای بازرسی و ارزیابی کیفیت مخلوط پلیمری، همچنین، شناسایی عیوب یا ناسازگاری‌های بالقوه استفاده می‌کنند.

قدردانی

لازم می‌داند از دکتر مهرداد کوکبی استاد گروه مهندسی پلیمر به خاطر ایده اولیه، تصحیح مطالب و ویراستاری مقاله حاضر قدردانی نماید.

محصول ارائه دهند.

در نتیجه، هوش مصنوعی ابزار قدرتمندی است که می‌تواند برای ایجاد انقلابی در فرایندهای پلیمری مورد استفاده قرار گیرد و منجر به بهبود کارایی فرایند، کاهش هزینه‌ها و افزایش کیفیت محصول شود.

نمونه‌هایی از فناوری‌های فرایندهای اختلاط پلیمرها مبتنی بر هوش مصنوعی:

- ۱- سامانه‌های کنترل اختلاط مبتنی بر هوش مصنوعی: این سامانه‌ها از الگوریتم‌های هوش مصنوعی برای نظارت و کنترل عوامل اختلاط در زمان واقعی، اطمینان از کیفیت اختلاط ثابت و کاهش زمان‌های چرخه استفاده می‌کنند.
- ۲- ابزارهای نگهداری پیشگویانه مبتنی بر هوش مصنوعی: این

مراجع

1. Yuan S., The Roles of Artificial Intelligence Techniques for Increasing the Prediction Performance of Important Parameters and Their Optimization in Membrane Processes: A Systematic Review, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 260, 115066-115075, **2023**.
2. Butler K.T., Davies D.W., Cartwright H., Isayev O., and Walsh A., Machine Learning for Molecular and Materials Science, *Nature*, 559, 547-555, **2018**.
3. Westermayr J., Gastegger M., Schütt K.T., and Maurer R.J., Perspective on Integrating Machine Learning into Computational Chemistry and Materials Science, *J. Chem. Phys.*, 154, 230903-23092, **2021**.
4. Trinh C., Meimaroglou D., and Hoppe S., Machine Learning in Chemical Product Engineering: The State of the Art and a Guide for Newcomers, *Processes*, 9, 8, 1456-1500, **2021**.
5. Elton D. C., Boukouvalas Z., Fuge M.D., and Chung P. W., Deep Learning for Molecular Design—a Review of the State of the Art, *Mol. Syst. Des. Eng.*, 4, 828-849, **2019**.
6. Paliana G., Machine Learning in Materials Science: From Explainable Predictions to Autonomous Design, *Comput. Mater. Sci.*, 193, 110360-110373, **2021**.
7. Winkler D.A., Machine Learning at the (Nano)Materials-Biology Interface, in Machine Learning in Chemistry, *The Royal Society of Chemistry*, 206-226, **2020**.
8. Bennett S., Tarzia A., Zwijnenburg M.A., and Jelfs K.E., Artificial Intelligence Applied to the Prediction of Organic Materials, in Machine Learning in Chemistry, *The Royal Society of Chemistry*, 12, 280-310, **2020**.
9. Chen A., Zhang X., and Zhou Z., Machine Learning: Accelerating Materials Development for Energy Storage and Conversion, *Info Mat*, 2, 553-576, **2020**.
10. Zhu H., Big Data and Artificial Intelligence Modeling for Drug Discovery, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 60, 573-589, **2020**.
11. Yang X., Wang Y., Byrne R., Schneider G., and Yang S., Concepts of Artificial Intelligence for Computer-Assisted Drug Discovery, *Chem. Rev.*, 119, 18, 10520-10594, **2019**.
12. Brown N., Ertl P., Lewis R., Luksch T., Reker D., and Schneider N., Artificial Intelligence in Chemistry and Drug Design, *J. Comput. Aided. Mol. Des.*, 34, 709-715, **2020**.
13. Schlexer Lamoureux P., Machine Learning for Computational Heterogeneous Catalysis, *Chem Cat Chem*, 11, 3581-3601, **2019**.
14. Ma S., Kang P.L., Shang C., and Liu Z.P., Machine Learning for Heterogeneous Catalysis: Global Neural Network Potential from Construction to Applications, in Machine Learning in Chemistry, *The Royal Society of Chemistry*, 19, 488-511, **2020**.
15. Yang W., Fidelis T.T., and Sun W. H., Machine Learning in Catalysis, *From Proposal to Practicing*, *ACS Omega*, 5, 83-88, **2020**.
16. Haywood A. L., Redshaw J., Gaertner T., Taylor A., Mason A. M., and Hirst J. D., Machine Learning for Chemical Synthesis, in Machine Learning in Chemistry, *The Royal Society of Chemistry*, 7, 169-194, **2020**.
17. Nair V. H., Schwaller P., and Laino T., Data-driven Chemical Reaction Prediction and Retrosynthesis, *Chimia (Aarau)*, 73, 997-1000, **2019**.
18. Choi W., Advincula R. C., Wu H. F., and Jiang Y., Artificial Intelligence and Machine Learning in the Design and Additive Manufacturing of Responsive Composites, *MRS Commun.*, 13, 714-724, **2023**.
19. Wang C., Tan X. P., Tor S. B., and Lim C. S., Machine Learning in Additive Manufacturing: State-of-the-Art and Perspectives, *Addit. Manuf.*, 36, 101538-101558, **2020**.
20. Burkov A., The Hundred-Page Machine Learning Book, Andriy Bur. Quebec City, QC, Canada, **2019**.
21. Nasery S., Hoseinpour S., L. Phung T. K., and Bahadori A., Prediction of the Viscosity of Water-in-Oil Emulsions, *Pet. Sci. Technol.*, 34, 1972-1977, **2016**.
22. Ge Z., Chen T., and Song Z., "Quality Prediction for Polypropylene Production Process Based on CLGPR Model, *Control Eng. Pract.*, 19, 423-432, **2011**.
23. Zhang Y., Jin H., Liu H., Yang B., and Dong S., Deep Semi-Supervised Just-in-Time Learning Based Soft Sensor for Mooney Viscosity Estimation in Industrial Rubber Mixing Process, *Polymers (Basel)*, 14, 1018-1031, **2022**.
24. Liang Y., Liu Z., and Liu W., A Co-training Style Semi-Supervised Artificial Neural Network Modeling and its Application in Thermal Conductivity Prediction of Polymeric Composites Filled with BN Sheets, *Energy AI*, 4, 100052-100061, **2021**.
25. Singh V., and Kodamana H., Reinforcement Learning Based Control of Batch Polymerisation Processes, *IFAC-PapersOnLine*, 53, 1, 667-672, **2020**.
26. Ma Y., Zhu W., Benton M. G., and Romagnoli J., Continuous Control of a Polymerization System with Deep Reinforcement Learning, *J. Process Control*, 75, 40-47, **2019**.
27. Zhu H., Fei L., Yang Y., Lin C., Jingyuan L., Anhui G.,

- Jianqiang Z. and Chunwang D., Application of Machine Learning Algorithms in Quality Assurance of Fermentation Process of Black Tea-Based on Electrical Properties, *J. Food Eng.*, 263, 165–172, **2019**.
28. Venkatasubramanian V., The Promise of Artificial Intelligence in Chemical Engineering: Is it Here, Finally?, *AIChE J.*, 65, 466–478, **2019**.
29. Nian R., Liu J., and Huang B., A Review on Reinforcement Learning: Introduction and Applications in Industrial Process Control, *Comput. Chem. Eng.*, 139, 106886-106916, **2020**.
30. Uhlemann J., Costa R., and Charpentier J.C., Product Design and Engineering in Chemical Engineering: Past, Present State, and Future, *Chem. Eng. Technol.*, 42, 2258–2274, **2019**.
31. Ghiba L., Drăgoi E.N., and Curteanu S., Neural Network-Based Hybrid Models Developed for Free Radical Polymerization of Styrene, *Polym. Eng. Sci.*, 61, 716–730, **2021**.
32. Sadowski P., Fooshee D., Subrahmanya N., and Baldi P., Synergies Between Quantum Mechanics and Machine Learning in Reaction Prediction, *J. Chem. Inf. Model.*, 56, 2125–2128, **2016**.
33. Yan Y., Borhani T.N., and Clough P.T., Machine Learning Applications in Chemical Engineering, in Machine Learning in Chemistry, *The Royal Society of Chemistry*, 340–371, **2020**.
34. Gaspar-Cunha A., Delbem A., Costa P., and Monaco F., Application of Artificial Intelligence Techniques in the Optimization of Single Screw Polymer Extrusion, *Congr. Métodos Numéricos en Ing.*, **2022**.
35. Gaspar-Cunha A., Monaco F., Sikora J. W., and Delbem A., Multi-Objective Optimization of Single Screw Polymer Extrusion Based on Artificial Intelligence, *Int. Conf. Process. Compos. Nanocomposites Mater.*, **2022**.
36. Freddi A. and Salmon M., Introduction to the Taguchi Method, *Springer Tracts in Mech Eng*, 159–180, **2019**.
37. Gaspar-Cunha A., Monaco F., Sikora J., and Delbem A., Artificial Intelligence in Single Screw Polymer Extrusion: Learning from Computational Data, *Eng. Appl. Artif. Intell.* 116, 105397, **2022**
38. Ghaffarian N. and Hamed M., Optimization of Rubber Compound Design Process Using Artificial Neural Network and Genetic Algorithm, *International Journal of Engineering, Transactions B: Applications*, 33, 2319–2326, **2020**.
39. Correia S.L., Palaoro D., and Segadães A. M., Property Optimisation of EPDM Rubber Composites Using Mathematical and Statistical Strategies, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2017, 1–7, **2017**.
40. Khan M. and Mazumder J., Application of Artificial Intelligence in New Materials Discovery, *Materials Research Foundations*, **2023**.
41. Martin T.B. and Audus D.J., Emerging Trends in Machine Learning: A Polymer Perspective, *ACS Polym. Au*, 3, 239–258, **2023**.