



مجله علمی و توسعه فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال دهم، شماره ۱
شماره پیاپی ۳۷، بهار ۱۴۰۴، بهاء، ۴۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



فهرست مطالب:

شناسنامه:

مقالات علمی

- مروری بر کاربرد فناوری هوش مصنوعی در توسعه پلیمرها ۵
محسن نظریان، ستار حسن پور
- کاربرد تبیین جدایش فازی گرانووکشسان در ۱۳
حمیدرضا حیدرنازاد
- مروری بر سامانه‌های اپوکسی-گرمانرم ۲۷
شهرزاد مهدی‌زاده فرسنگی، مهرزاد مرتضایی و حسن فتاحی
- ظروف بسته‌بندی جداره نازک پلی‌الفینی ۳۷
افشین کوه‌نژاد و حامد طبیبی
- بررس مروری بر محدودیت‌ها و چالش‌های توسعه‌ی پایدار ۴۵
علی کرددزفولی، فاطمه رفیع منزلت
- تحلیل و بررسی نانو کامپوزیت‌های اپوکسی/نانوالیاف ۵۵
محمدحسین کرمی، امید معینی جزنی، محمدعلی اطمینانی اصفهانی، وحید یزدانپان

... تبلیغات

۷۴

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوكبی

سردبیر:

دکتر محمدرضا مقبلی

دبیر اجرایی:

مهندس سیده‌آرزو میرقاسمی

ویراستار:

دکتر زهره دلجوی کجآباد

نشانی دفتر نشریه:

تهران، صندوق پستی ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵

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 ...

مقارن با بهار دل انگیز ۱۴۰۴، شروع دهمین سال انتشار فصل نامه علمی-ترویجی انجمن پلیمر ایران با عنوان "پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران" را به همه مخاطبان فصل نامه، خانواده پلیمری ایران و جامعه دانشگاهی و صنعتی کشور تهنیت گفته، موفقیت، سلامت و سعادت شما بزرگواران را ارزومندیم. راهبرد فصلنامه کماکان حفظ صبغه علمی- ترویجی خود و استقبال از مقالات کیفی اساتید، دانشجویان، پژوهشگران و به ویژه صنعتگران کشور در موضوعات متنوع پلیمری، متمرکز بر آخرین دست آوردها و طرح چالشهای جدید است. در اینجا توجه شما عزیزان را به محورهای پیشنهادی در سایت مجله و علاوه بر آن‌ها به کاربرد هوش مصنوعی در علوم و مهندسی پلیمر جلب می‌نماید. در ذیل گزارشی آماری از عملکرد فصل نامه طی ۹ سال گذشته، با هدف دریافت نظرات هدایت بخش و منتقدانه شما ارائه می‌شود: در طی ۹ سال گذشته، از مجموع ۴۵۷ مقاله دریافت شده، ۲۵۱ مقاله پذیرفته شده (حدود ۵۴ درصد)، ۱۵۳ مقاله عدم پذیرش (۳۳ درصد) و ۵۵ مقاله مرجوع (۱۲ درصد) شده است. نرخ پذیرش مقالات در محدوده ۴۵ تا ۶۵ درصد متغیر بوده است. علل عمده عدم پذیرش‌ها، اول صبغه علمی پژوهشی بودن برخی مقالات است که با حفظ هویت علمی- ترویجی فصل نامه در تضاد است. دوم ارسال مقالاتی با محتوای قدیمی و متکی به مراجع تاریخ گذشته که نه تنها برای مخاطبان پیام جدیدی ندارد، بلکه برای محققان فعال در این عرصه‌ها ملال‌آور و دور از انتظار است. سوم عدم توجه به پیشرفت سریع موضوعات علمی جذاب و عدم بهره‌گیری از مراجع روزآمد در نگارش و تدوین مقالات. رتبه مجله طی آخرین ارزیابی انجام شده توسط مراجع ذیصلاح در سال ۱۴۰۱ "ب" است.

جا دارد از همه شما بزرگواران که نتیجه مطالعات خود را به صورت مقالات علمی ترویجی با کیفیت مطلوب به دبیرخانه ارسال می‌کنید، همچنین از تلاش‌های بی‌شائبه اعضای نشریه، ویراستار ارجمند و سایر دست‌اندرکاران فصل نامه تشکر و قدردانی نمایم و با یاری باری تعالی و حمایت‌های روزافزون شما عزیزان شاهد شکوفایی هر چه بیشتر این فصل نامه باشیم.

دبیرخانه فصل نامه

سال	مقالات دریافتی	مقالات پذیرفته شده (در صد)	عدم پذیرش	مرجوعی برای اصلاح و ارسال مجدد
۱۳۹۵	۵۴	۲۸ (۵۲)	۱۹	۷
۱۳۹۶	۶۰	۲۸ (۴۷)	۳۰	۲
۱۳۹۷	۴۴	۲۹ (۶۶)	۱۴	۱
۱۳۹۸	۴۷	۲۸ (۶۰)	۱۴	۵
۱۳۹۹	۵۶	۳۲ (۵۷)	۱۳	۱۱
۱۴۰۰	۵۸	۲۸ (۴۸)	۲۲	۸
۱۴۰۱	۵۳	۲۷ (۵۱)	۲۰	۶
۱۴۰۲	۴۵	۲۶ (۵۸)	۱۲	۹
۱۴۰۳	۴۰	۲۵ (۵۷)	۹	۶
تعداد کل	۴۵۷	۲۵۱ (۵۴)	۱۵۳	۵۵

واژه‌های کلیدی:

توسعه پلیمرها،
 هوش مصنوعی،
 یادگیری ماشین،
 بازیافت پلیمرها،
 پلیمرهای سبز

کاربرد فناوری هوش مصنوعی در توسعه پلیمرها

محسن نظریان*، ستار حسن پور
 تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر

چکیده ...

این مقاله به بررسی نقش هوش مصنوعی (Artificial Intelligence) در علم پلیمر پرداخته و اهمیت آن را در طراحی، تولید، کنترل کیفیت و پایداری برجسته کرده است. نشان داده شده است که الگوریتم‌های پیشرفته هوش مصنوعی می‌تواند توسعه پلیمرها را متحول کرده و امکان مدلسازی و شبیه‌سازی دقیق برای بهینه‌سازی خواص و بهبود قابلیت تولید را فراهم سازد. استفاده از فنون یادگیری ماشین در شبیه‌سازی فرایندها، پایش لحظه‌ای و نگهداری پیش‌بینانه منجر به کاهش نقص، حداقل‌سازی ضایعات و افزایش بهره‌وری عملیاتی شده است. این مقاله همچنین مطالعاتی را مرور کرده است که به نقش هوش مصنوعی در بازیافت و مدیریت پسماند پرداخته و راهکارهای نوآورانه‌ای برای طراحی پلیمرهای بادوام و قابل بازیافت ارائه داده است که اصول اقتصاد چرخشی را تقویت می‌کند. هوش مصنوعی با پشتیبانی از توسعه پلیمرهای زیست‌پایه و زیست‌تجزیه‌پذیر، جایگزین‌های دوستدار محیط‌زیست برای کاربردهای مختلف از جمله بسته‌بندی و تجهیزات پزشکی ارائه داده است. این پژوهش بر اهمیت همکاری بین‌رشته‌ای برای بهره‌گیری از پتانسیل هوش مصنوعی تأکید کرده و نشان می‌دهد که چگونه این فناوری‌های پیشرفته می‌توانند تولید سبزتر، کاهش مصرف منابع و دستیابی به پایداری زیست‌محیطی را به همراه داشته باشند. این مقاله هوش مصنوعی را به‌عنوان رکن اساسی در تحول علم پلیمر معرفی کرده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Mohsen.Nazarian94@gmail.com

۱ مقدمه

در سال‌های اخیر، هوش مصنوعی (Artificial Intelligence) به یکی از مؤلفه‌های اصلی توسعه تبدیل شده و کاربردهای آن در زمینه‌های مختلف، به‌ویژه در مهندسی مواد، به‌طرز چشمگیری افزایش یافته است. طراحی، تولید و بهینه‌سازی مواد پلیمری معمولاً فرایندی زمان‌بر و پرهزینه است که به‌شدت به تجربیات علمی و آزمایش‌های فیزیکی وابسته بوده است. برای پیش‌بینی رفتار و بهبود خواص پلیمرها اغلب از روش‌های تجربی استفاده می‌شده و پیش‌بینی رفتار مواد در شرایط مختلف تنها از طریق مدل‌سازی‌های سنتی انجام می‌گرفت که محدودیت‌های زیادی داشت.

اما امروزه با ورود هوش مصنوعی و الگوریتم‌های یادگیری ماشین (Machine Learning)، پیش‌بینی می‌شود این رویکرد به‌طور بنیادین تغییر کند. اکنون، مدل‌های AI قادر به پیش‌بینی دقیق‌تر خواص مواد و شبیه‌سازی فرایندهای تولید در زمان بسیار کوتاه‌تری هستند. پیشرفت‌های اخیر در بسیاری از زمینه‌ها، از جمله طراحی پلیمرها، بهبود فرایندهای تولید و بهینه‌سازی پلیمرهای مهندسی و کارا، تحولی عظیم ایجاد کرده است. به‌عنوان مثال، استفاده از شبکه‌های عصبی (Neural Networks) در طراحی پلیمرها به طراحان این امکان را می‌دهد که ساختارهای مولکولی بهینه را برای کاربردهای خاص شناسایی کرده و به سرعت خواص آن‌ها را پیش‌بینی کنند، بدون آنکه نیاز به آزمایش‌های فیزیکی گسترده باشد [۱].

در مقایسه با روش‌های قدیمی، هوش مصنوعی قادر است به‌طور خودکار الگوهای پیچیده‌ای را شناسایی کند که به راحتی از دید انسان پنهان می‌مانند و این امر باعث تسریع در فرایند نوآوری و تولید مواد جدید با خواص منحصر به فرد می‌شود. علاوه بر این، AI نقش کلیدی در بهبود فرایندهای بازیافت و مدیریت پسماندهای پلیمری ایفا می‌کند که به نوبه خود از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی مزایای فراوانی دارد [۲].

در این راستا، پژوهش‌های اخیر به بررسی کاربردهای نوین AI در توسعه و بهینه‌سازی پلیمرها پرداخته و توانسته‌اند مسیر جدیدی را برای طراحی مواد با عملکرد بالا و سازگار با محیط‌زیست ایجاد کنند. در این پژوهش‌ها به‌عنوان نمونه در حوزه بسته‌بندی که یکی از زمینه‌های پراهمیت و پرکاربرد صنعت پلیمر است، هوش مصنوعی مدل‌هایی را ارائه می‌دهد تا به کمک آن بتوان موادی سازگار با محیط زیست را توسعه دهد. هوش مصنوعی در طراحی مواد، راه‌های نوآورانه‌ای را برای پیشرفت این حوزه فراهم کرده است. با استفاده از ابزارهایی مانند یادگیری ماشین و داده‌ورزی مواد، امکان تحلیل سریع و عمیق داده‌های پیچیده فراهم شده است بدین معنی که این

فناوری توانایی شناسایی روابط پنهان میان خواص و ساختار مواد را دارد و می‌تواند فرایند کشف و طراحی مواد جدید را تسریع کند [۳، ۴].

در این مقاله کوشش شده است تا دورنمایی از آینده علوم و فناوری مهندسی پلیمر با وجود AI بررسی شود. با توجه به رویکرد جهانی به لزوم ترویج اقتصاد سبز و نیاز به توسعه پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و دوستدار محیط‌زیست و همچنین تلاش محققان برای وسعت دادن به گستره کاربرد پلیمرها و مواد کامپوزیتی بر پایه پلیمر و اهمیت آن، ابتدا به بررسی نقش هوش مصنوعی در طراحی و بهینه‌سازی پلیمرها پرداخته شده است و سپس کاربردهای آن در مدل‌سازی فرایندهای تولید و شبیه‌سازی دقیق‌تر بررسی شده است. همچنین اهمیت هوش مصنوعی در کنترل کیفیت و پایش لحظه‌ای فرایندهای تولید و نقش هوش مصنوعی در موضوع بازیافت و مدیریت پسماندهای پلیمری تحلیل شده است.

در نهایت به کاربردهای AI در طراحی مواد پلیمری سبز و زیست‌تخریب‌پذیر و چگونگی ارتقای آن‌ها برای سازگاری بیشتر با اصول اقتصاد محیط زیست محور یا اقتصاد چرخشی پرداخته شده است.

۱ طراحی و بهینه‌سازی مواد پلیمری با هوش مصنوعی

هوش مصنوعی توانایی بسیار بالایی در مدل‌سازی رفتار مواد پلیمری و پیش‌بینی خواص آن‌ها دارد.

لین و همکاران [۵] در پژوهشی تشریح کرده‌اند که چگونه یادگیری ماشین و داده‌های کلان باعث تحول در طراحی مواد پلیمری شده‌اند. روش ML به محققان کمک می‌کند تا پلیمرهای جدیدی را طراحی کنند که خواص بهینه‌تری دارند. این فرایند شامل ایجاد مدل‌هایی است که رابطه بین ساختار پلیمر و خواص آن را پیش‌بینی کرده، سپس با استفاده از داده‌های گسترده، پلیمرهای جدیدی را به‌صورت مجازی طراحی و غربالگری می‌کنند. چالش اصلی این است که پلیمرها ساختارهای پیچیده‌ای دارند و داده‌های با کیفیت کافی برای این مدل‌ها در دسترس نیست. برای حل این مشکل از روش‌های پیشرفته‌ای مثل شبکه‌های عصبی گرافی یا بهینه‌سازی بیزی استفاده می‌کنند که طراحی دقیق‌تر پلیمرها را فراهم می‌کنند. به بیان ساده‌تر این فناوری مانند موتور جستجوی هوشمند عمل می‌کند که در میان ترکیبات شیمیایی مختلف جستجو کرده و بهترین گزینه را برای تولید مواد پلیمری جدید ارائه می‌دهد. در شکل ۱ طرح‌واره‌ای از کارکرد ML در طراحی پلیمرها نشان داده شده است.

حوزه‌ی دیگری که در توسعه مواد جدید پلیمری به کمک هوش

توانسته است که فرایندهای تولید را با دقت بیشتری تحلیل کرده و به تولید پلیمرهایی با خواص خاص کمک کند. شبیه‌سازی‌هایی که مبتنی بر AI هستند، می‌توانند در طراحی فرایندهای تولید جدید و بهبود فرایندهای موجود نقش اساسی ایفا کنند. بهینه‌سازی در فرایندهایی مانند اکستروژن تک‌پیچ و دوپیچ و اکسترودرهای قالبگیری با استفاده از الگوریتم‌های بهینه‌سازی هوش مصنوعی انجام می‌شود [۸].

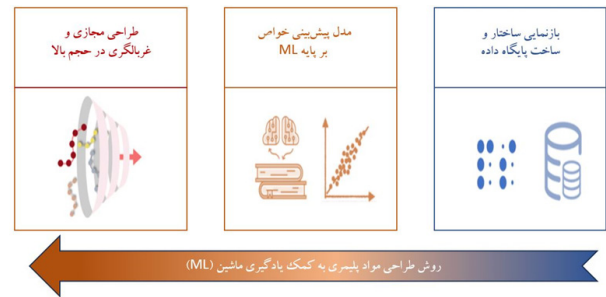
همانگونه که اشاره شد یکی از قابلیت‌های هوش مصنوعی، شبیه‌سازی فرایندهای تولید پلیمری، مانند فرایند اکستروژن است. در این حوزه نرم‌افزارهای سنتی با قابلیت‌های ویژه برای شبیه‌سازی فرایندهای پیچیده تولید، ترکیب و شکل‌دهی پلاستیک طراحی شده و توانایی تحلیل رفتار مواد در طول فرایندهای مختلف را دارا هستند. به‌عنوان نمونه نرم‌افزار Lodovic می‌تواند برای پیش‌بینی اثرات دما، فشار و سرعت مواد در فرایند اکستروژن به‌کار رود و کمک کند تا شرایط بهینه تولید به‌طور دقیق مشخص شوند. فلیپه و همکاران در پژوهشی با ترکیب مدل‌سازی سنتی به کمک نرم‌افزار Ludovic و یادگیری ماشین، فرایند اکستروژن واکنشی را مدل‌سازی کرده‌اند. در این تحقیق یادگیری ماشین به‌عنوان ابزاری برای تصحیح پیش‌بینی‌های این مدل در شرایطی با داده‌های محدود عمل کرده است. این رویکرد نشان داده است که تلفیق هوش مصنوعی با شبیه‌سازی‌های کلاسیک می‌تواند پیش‌بینی‌های دقیق‌تری در مهندسی مواد پلیمری ارائه کند. یادگیری ماشین و شبیه‌سازی‌های پیشرفته نقش کلیدی در طراحی فرایندهای تولید دارد. استفاده از مدیریت داده‌ها، تحلیل پیشرفته و کنترل فرایند با یادگیری ماشین می‌تواند طراحی فرایندهای پیچیده پلیمری، نظیر اکستروژن و پیش‌بینی خواص مواد را بهینه‌سازی کند [۹].

نقش فناوری‌های نوین در شبیه‌سازی تولید به ویژه فرایند اکستروژن منجر به بهینه‌سازی انرژی و زمان، گسترش دامنه پلیمرهای قابل شکل‌دهی با تأکید بر پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و توسعه بازیافت پلیمرها شده است [۱۰].

یکی از زمینه‌های کاری مهم در علوم مهندسی پلیمر که در سال‌های اخیر توجه محققان را به خود جلب کرده است توسعه چاپ‌گرهای سه‌بعدی بوده است. تلفیق هوش مصنوعی و دانش و فناوری چاپ‌گرهای سه‌بعدی از فرایند طراحی انتخاب یا دستیابی به مواد مناسب تا تولید و کیفیت قطعه تولیدی موجب پیشرفت و بهینه‌سازی این حوزه شده است. آنچه در این حوزه حائز توجه بوده مواردی از قبیل:

الف) مدل‌سازی و پیش‌بینی رفتار مواد

یادگیری ماشین می‌تواند از داده‌های مربوط به خواص مکانیکی،



شکل ۱ طرح‌واره‌ای از کاربرد ML در طراحی پلیمرها نشان داده شده است. [۵].

مصنوعی به‌ویژه در طراحی و بهینه‌سازی نانوکامپوزیت‌ها اهمیت زیادی پیدا کرده است، استفاده از نرم‌افزارهای مدل‌سازی برای پیش‌بینی رفتار ترکیبات پلیمری بوده است. برای مثال، برنامه‌های شبیه‌سازی مانند Materials Studio قادرند رفتار نانوکامپوزیت‌ها را تحت شرایط مختلف شبیه‌سازی کنند و خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی آن‌ها را پیش‌بینی کنند. این برنامه‌ها به‌ویژه در طراحی پلیمرهای مهندسی و نانوکامپوزیت‌ها به‌کار می‌روند تا اثر ترکیب نانوذرات با ماتریس‌های پلیمری را شبیه‌سازی کنند و به نتایج دقیق‌تری برای پیش‌بینی رفتار مواد دست یابند. در همین راستا فرزین و همکاران [۶] نشان داده‌اند که چگونه شبیه‌سازی‌های پیشرفته می‌توانند به درک روابط بین ابعاد نانوذرات و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها کمک کنند. خنکدار و همکاران [۷] نشان داده‌اند که چگونه ترکیب آزمایش‌های تجربی و روش‌های پیشرفته مانند یادگیری ماشین، به ویژه الگوریتم XGBoost، می‌تواند در پیش‌بینی خواص پیچیده نانوکامپوزیت‌های پلیمری موثر باشد. نتایج این پژوهش، نقش مهم یادگیری را در پیش‌بینی گرانی کمیپلکس (Com-plex Viscosity) و بررسی اثر توزیع نانوذرات در خواص رئولوژیکی و رسانایی الکتریکی مواد نشان داده است.

بنابراین هوش مصنوعی می‌تواند برای پیش‌بینی و بهینه‌سازی ترکیب‌ها و ساختار نانوکامپوزیت‌ها بر اساس داده‌های تجربی و شبیه‌سازی‌ها استفاده شود. شبکه‌های عصبی و الگوریتم‌های یادگیری ماشین می‌توانند برای پیش‌بینی خواص ترکیب‌های مختلف نانوذرات و ماتریس‌های پلیمری آموزش ببینند. این سامانه‌ها قادرند بهترین ترکیب برای خواص موردنظر مانند استحکام کششی، مقاومت در برابر دما و قابلیت زیست‌تخریب‌پذیری را شناسایی کنند.

۲ مدل‌سازی و شبیه‌سازی فرایندهای تولید پلیمری با هوش مصنوعی

هوش مصنوعی در این حوزه از طریق مدل‌های پیش‌بینی‌گر،

و کاهش ضایعات تبدیل شده است. استفاده از فناوری هوش مصنوعی، شامل الگوریتم‌های یادگیری ماشین و سامانه‌های بینایی رایانه‌ای، امکان رصد کردن و کنترل لحظه‌ای تولید و ثبت و ارسال گزارش‌های لازم را فراهم کرده است [۱۴].

مزایای استفاده از هوش مصنوعی در کنترل کیفیت تولید
الف) تشخیص عیوب در زمان واقعی

دوربین‌های هوشمند و الگوریتم‌های پیشرفته AI امکان شناسایی فوری و دقیق عیوبی مانند ترک‌ها و نقص‌های سطحی را فراهم می‌کند. به‌عنوان نمونه این فناوری در تولید لوله‌های پلیمری با دقتی در حدود ۹۹/۲۴ درصد و زمان پاسخگویی ۲۰ میلی‌ثانیه عملکرد بسیار عالی دارد. همچنین الگوریتم‌های AI در طراحی فرایندهای کنترل کیفیت برای لوله‌های پلیمری با حسگرهای عصبی به‌کار می‌روند. این حسگرها می‌توانند ویژگی‌هایی مانند ضخامت، استحکام کششی و مقاومت به ترک خوردگی را به‌طور لحظه‌ای اندازه‌گیری کنند و داده‌ها را به سامانه هوش مصنوعی ارسال کنند. سپس، سامانه با تحلیل داده‌ها، نواقص موجود در تولید را شناسایی کرده و به‌طور آنی پیشنهادات اصلاحی ارائه می‌دهد [۱۵].

ب) کاهش وابستگی به نیروی انسانی، کاهش هزینه‌ها و مصرف انرژی

هوش مصنوعی همچنین می‌تواند در طراحی نمونه‌برداری آماری برای بهبود فرایند کنترل کیفیت کمک کند. الگوریتم‌های AI می‌توانند به‌طور خودکار انتخاب نمونه‌ها را براساس داده‌های پیشین انجام دهند و با استفاده از مدل‌های پیش‌بینی‌گر، نواقص را شناسایی کنند. به این ترتیب، می‌توان از هدررفت مواد جلوگیری کرد و کیفیت محصول را بهبود بخشید. این نوع کنترل کیفیت به‌ویژه در تولیدات مقیاس بالا که نظارت دقیق به‌صورت

ترکیبات شیمیایی و رفتار فراوری مواد استفاده کرده، پیش‌بینی کند که چگونه یک ماده زیست‌تخریب‌پذیر خاص در شرایط مختلف فرایندی یا کاربردی رفتار خواهد کرد. این پیش‌بینی‌ها به مهندسان تولید این امکان را می‌دهد تا موادی را انتخاب یا اصلاح کنند که برای چاپ‌گرهای سه‌بعدی مناسب‌تر باشند.

ب) بهینه‌سازی فرایندهای چاپ

با استفاده از الگوریتم‌های یادگیری ماشین، عواملی نظیر دما، سرعت اکستروژن و روش‌های خنک‌کاری می‌توانند بهینه شوند تا سازگاری فرایند چاپ با مواد زیست‌تخریب‌پذیر تضمین شود. این کار باعث می‌شود که محصولات نهایی از نظر استحکام ساختاری و کارایی بهبود یابند.

ج) تشخیص عیوب و اصلاح آن

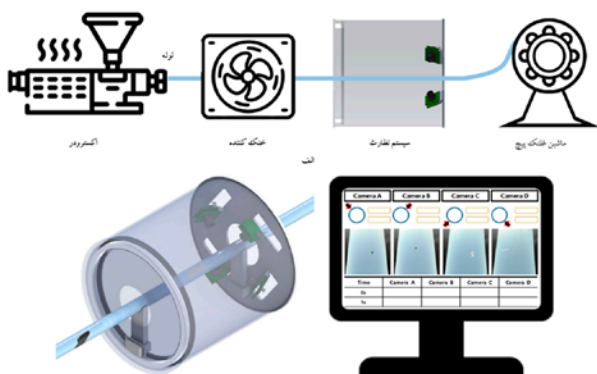
در فرایند چاپ، یادگیری ماشین می‌تواند از داده‌های حسگرها و تصاویر استفاده کند تا عیوبی نظیر ترک‌ها، ناپوستگی‌ها و ناهمگنی‌ها را شناسایی و هشدار یا پیشنهاد اصلاح بدهد.

د) شبیه‌سازی رفتار محصول نهایی

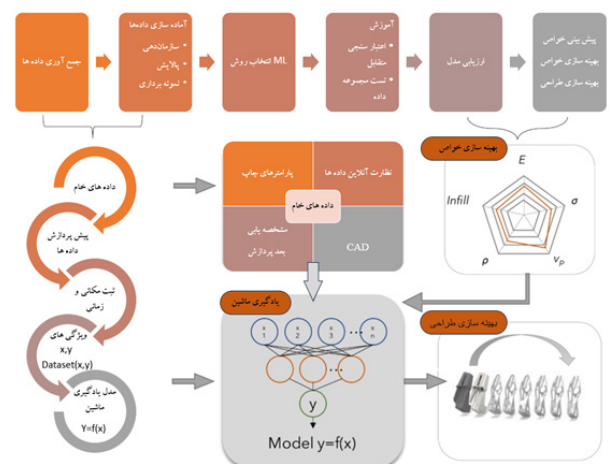
یادگیری ماشین می‌تواند رفتار محصول نهایی تحت تنش‌های محیطی از قبیل دما، فشار و رطوبت را شبیه‌سازی کند. این قابلیت باعث شده است تا مواد طراحی شده بتوانند در کاربردهای واقعی مانند کاشتنه‌های پزشکی یا بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر که کاربردهای نهایی آن بسیار حساس و حائز اهمیت است، بهتر عمل کنند [۱۱-۱۳].

۳ کنترل کیفیت و پایش لحظه‌ای در فرایندهای تولید پلیمری

در محیط‌های تولید نوین، به‌ویژه در صنایع پلیمری کنترل کیفیت در زمان واقعی به یکی از عوامل کلیدی برای تضمین کارایی



شکل ۳ طرح‌واره‌ای از سامانه رصد کردن و کنترل تولید لوله کیفیت (الف) خط تولید و شناساگرهای هوش مصنوعی (ب) ارسال گزارش لحظه‌ای از عیوب شناسایی شده [۱۵].



شکل ۲ تأثیر ML بر چاپ سه‌بعدی [۱۱].

مصنوعی نه تنها توسعه پلیمرهای زیستی و زیست تخریب پذیر را تسریع می کند بلکه با بهبود روش های بازیافت و سامانه های بهینه استفاده از منابع، پیاده سازی اصول اقتصاد چرخشی را تسهیل می کند.

علاوه بر این، این تحقیق بر اهمیت همکاری بین رشته ای میان متخصصان هوش مصنوعی و دانشمندان مواد تأکید دارد و بر لزوم ایجاد چارچوبی جامع برای مقابله با چالش های فنی، اقتصادی و محیطی تأکید می کند. در حالی که هوش مصنوعی اثربخشی خود را در دستیابی به اهداف پایداری جهانی نشان داده است، پذیرش آن نیازمند چارچوب های قانونی قوی و ملاحظات اخلاقی است تا از پیاده سازی مسئولانه و متعادل آن اطمینان حاصل شود.

نتایج ارائه شده پایه ای برای تحقیقات آینده در زمینه کاربردهای گسترده تر هوش مصنوعی در علم پلیمرها و صنایع مرتبط فراهم می آورد. با بهره گیری از هم افزایی بین روش های پیشرفته محاسباتی و نوآوری های مواد، می توان مسیری به سوی آینده ای پایدار، کارآمد و مسئولانه در تولید پلیمرها ترسیم کرد.

بازیافت پلیمرها کمک کند و فرایندهای بازیافت شیمیایی را به طور مؤثری بهینه سازی کند. این سامانه ها می توانند بهترین شرایط بازیافت را پیش بینی کرده و فرایندهای شیمیایی و اسپارش (Depolymerization) را با دقت بیشتری شبیه سازی کنند. در پژوهشی کرن و همکاران رویکردی مبتنی بر هوش مصنوعی را برای طراحی پلیمرهایی با پلیمری شدن حلقه گشا (-Ring-Open Polymerization) با قابلیت بازیافت شیمیایی و دوام بالا مورد بررسی قرار داده اند. مدل های یادگیری ماشین برای پیش بینی خواص حرارتی، ترمودینامیکی و مکانیکی این پلیمرها که برای عملکرد خاص و قابل بازیافت حیاتی، استفاده می شوند [۱۹].

نتیجه گیری

این مطالعه قابلیت تحول آفرین هوش مصنوعی در علم پلیمرها را به ویژه در پیشبرد فرایندهای تولید پایدار و کارآمد برجسته می کند. با ادغام روش های مبتنی بر هوش مصنوعی در طراحی مواد، بهینه سازی فرایندها و کنترل کیفیت، صنایع می توانند عملکرد، قابلیت بازیافت و سازگاری محیطی مواد پلیمری را به طور چشمگیری ارتقا دهند. یافته ها نشان می دهند که هوش

مراجع

1. Tran H., Gurnani R., Kim C., Pilia G., Kwon H.K., Lively R.P. and Ramprasad R., Design of Functional and Sustainable Polymers Assisted by Artificial Intelligence, *Nature Reviews Materials*, 9, 866-886, **2024**.
2. Lase I.S., Tonini D., Caro D., Albizzati P.F., Cristóbal J., Roosen M., Kusenber M., Ragaert K., Van Geem K.M., Dewulf J. and De Meester S., How Much Can Chemical Recycling Contribute to Plastic Waste Recycling in Europe? An Assessment Using Material Flow Analysis Modeling, *Resources, Conservation and Recycling*, 192, 106916, **2023**.
3. Yakoubi S., Sustainable Revolution: AI-Driven Enhancements for Composite Polymer Processing and Optimization in Intelligent Food Packaging, *Food and Bioprocess Technology*, 18, 82-107, **2024**.
4. Badini S., Regondi S. and Pugliese R., Unleashing the Power of Artificial Intelligence in Materials Design, *Materials*, 16, 5927, **2023**.
5. Gao L., Jiaping L., Liqun W. and Lei D., Machine Learning-Assisted Design of Advanced Polymeric Materials, *Accounts of Materials Research*, 5, 571-584, **2024**.
6. Zarei A. and Farazin A., Machine Learning Insights into the Influence of Carbon Nanotube Dimensions on Nanocomposite Properties: A Comprehensive Exploration, *Journal of Computational Applied Mechanics*, 55, 462-472, **2024**.
7. Estaji S., Akbari H., Tayouri M.I., Miri F.S., Salahshoori I., Ruckdaschel H., Dawi E.A. and Khonakdar H.A., Development of Microstructure-Rheological and Electrical Properties Relationship in PS/POE/HNTs Blend Nanocomposites Using Machine Learning, *Polymer Testing*, 108, 108503, **2024**.
8. Gaspar-Cunha A., Covas J.A. and Sikora J., Optimization of Polymer Processing: A Review (Part I—Extrusion), *Materials*, 15, 384, **2022**.
9. Panesar A., Carollo V. and Jamal M., Simulation-Driven Design and the Role of Optimization in Design for Additive Manufacturing, *Additive Manufacturing Design and Applications*, 24, 138-158, **2023**.
10. Edeleva M., De Smit K., Debrie S., Verberckmoes A., Marien Y.W. and D'hooge D.R., Molecular Scale-driven Upgrading of Extrusion Technology for Sustainable Polymer Processing and Recycling, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 43, 100848, **2023**.
11. Dananjaya S.A.V., Chevali V.S., Dear J.P., Potluri P. and Abeykoon C., 3D Printing of Biodegradable Polymers and their Composites—Current State-of-the-Art, Properties, Applications, and Machine Learning for Potential Future Applications, *Progress in Materials Science*, 146, 101336, **2024**.
12. Sani A.R., Zolfagharian A. and Kouzani A.Z., Artificial Intelligence-Augmented Additive Manufacturing: Insights on Closed-Loop 3D Printing, *Advanced Intelligent Systems*, 6, 2400102, **2024**.
13. Mahmood M.A., Visan A.I., Ristoscu C. and Mihailescu I.N., Artificial Neural Network Algorithms for 3D Printing, *Materials*, 14, 163, **2020**.
14. Srivastava S., Varshney B., Sharma V.P. and Ali B., Applications of Artificial Intelligence in Polymer Manufacturing, *Application of Artificial Intelligence in New Materials Discovery*, 147, 105-122, **2023**.
15. Jo C.M., Jang W.K., Seo Y.H. and Kim B.H., In Situ Surface Defect Detection in Polymer Tube Extrusion: AI-Based Real-Time Monitoring Approach, *Sensors*, 24, 1791, **2024**.
16. Dananjaya S.A.V., Chevali V.S., Dear J.P., Potluri P. and Abeykoon C., 3D Printing of Biodegradable Polymers and their Composites—Current State-of-the-Art, Properties, Applications, and Machine Learning for Potential Future Applications, *Progress in Materials Science*, 146, 101336, **2024**.
17. Lubongo C., Bin Daej M.A. and Alexandridis P., Recent Developments in Technology for Sorting Plastic for Recycling: The Emergence of Artificial Intelligence and the Rise of the Robots, *Recycling*, 9, 59, **2024**.
18. Lodhi S.K., Gill A.Y. and Hussain H.K., Green Innovations: Artificial Intelligence and Sustainable Materials in Production, *BULLET: Jurnal Multidisiplin Ilmu*, 3, 492-507, **2024**.
19. Atasi C., Kern J. and Ramprasad R., Design of Recyclable Plastics with Machine Learning and Genetic Algorithm, *Journal of Chemical Information and Modeling*, 64, 9249-9259, **2024**.

واژه‌های کلیدی:

جدایش فازی گرانوکشسان،
عدم تقارن دینامیکی،
محلول‌های پلیمری،
آلیاژهای پلیمری،
رئولوژی

تبیین جدایش فازی گرانوکشسان در سامانه‌های پلیمری

حمیدرضا حیدرنژاد*

تهران، استادیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت

چکیده ...

در راستای درک بهتر جدایش فازی به‌عنوان پدیده‌ای اساسی در ایجاد و تنظیم الگوهای ناهمگن فضایی در سامانه‌های پلیمری، استدلال شد که جدایش فازی در این سامانه‌ها به‌طور کلی از نوع «جدایش فازی گرانوکشسان» است که در آن مورفولوژی سامانه نه تنها تحت تأثیر تعادل مکانیکی نیروی ترمودینامیکی، بلکه از نیروی گرانوکشسان نیز تأثیر می‌پذیرد. منشأ نیروی گرانوکشسان، عدم تقارن دینامیکی بین اجزای مخلوط پلیمری است که می‌تواند ناشی از اختلاف اندازه یا تفاوت در دمای انتقال شیشه‌ای بین اجزا باشد. این عدم تقارن دینامیکی اغلب در محلول‌ها و آلیاژهای پلیمری وجود دارد و به‌طور کلی منجر به حالت جدیدی تحت عنوان حالت ژل گذرا، پس از جدایش فازی می‌شود. ژل گذرا حالتی است که در آن نرخ تغییر شکل مشخصه تولیدشده توسط جدایش فازی سریع‌تر از نرخ آسودگی رئولوژیکی مشخصه است. ویژگی‌های اساسی جدایش فازی گرانوکشسان، که از تشکیل ژل گذرا نشئت می‌گیرد، تقریباً در اغلب سیالات نامتقارن دینامیکی که اختلاف اندازه زیادی بین اجزای تشکیل دهنده دارد، مانند محلول‌های پلیمری، مشترک پیش‌بینی شد. به‌علاوه، تکامل الگوی ساختاری در محلول‌های پلیمری و آلیاژهای پلیمری در اصل مشابه بوده و هیچ اختلاف کیفی بین این دو حالت وجود ندارد که این موضوع ماهیتی جامع از جدایش فازی گرانوکشسان در مخلوط‌های نامتقارن دینامیکی صرف نظر از منشأ عدم تقارن را پیشنهاد می‌کند. در پایان، تلاش شد تا مباحث فوق با استفاده از اسناد آزمایشگاهی و مثال‌های عملی تشریح شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

hamidreza.heydarnejad@mut-es.ac.ir

۱ مقدمه

می‌شوند. مرحله آخر این نوع جدایش فازی نیز از رشد خود متشابه و در نتیجه قانون مقیاس‌بندی (Scaling) تبعیت می‌کند؛ که این موضوع با بررسی مشخصه ضریب پخش (q) به‌عنوان معیاری از میزان دوفازی شدن، تأیید می‌شود. در مدل جامد اغلب از وابستگی ضریب انتقال به غلظت (ترکیب درصد) صرف‌نظر می‌شود، اما باید توجه داشت که این وابستگی نقش مهمی در مسئله جدایش فازی تحت فرونشاندن سریع (Quench) یا تحت اثرات میدان‌های بیرونی ایفا می‌کند.

۳ جدایش فازی در مخلوط‌های سیال (مدل سیال)

برای سامانه جامد، تنها متغیر محسوس ترکیب درصد Φ است، در حالی که برای سامانه سیال متغیرهای محسوس ترکیب درصد Φ و میدان سرعت V هستند. از این رو، سازوکارهای انتقال برای مدل سیال نفوذ و انتقال هیدرودینامیکی هستند. در این مدل نیز مرحله اول جدایش فازی اساساً شبیه مدل جامد است یعنی: (۱) تجزیه اسپینودال و (۲) هسته‌گذاری و رشد؛ اما باید توجه داشت که میدان سرعت توسط حرکت نسبتاً شدید فصل مشترک القا می‌شود. در نتیجه میدان سرعت در مراحل اولیه جدایش فازی اسپینودال اهمیت ندارد؛ به‌علاوه به علت فاصله زیاد بین هسته‌ها و ضعیف بودن احتمال برخورد هسته‌ها در مراحل اولیه، میدان سرعت نقش مهمی در فرایند هسته‌گذاری و رشد ایفا نمی‌کند. در مدل سیال نیز مرحله آخر جدایش فازی از سازوکار رشد خودمتشابه و قانون مقیاس‌بندی تبعیت می‌کند اما باید توجه داشت که در این مدل میدان سرعت القا شده توسط کشش سطحی بیانگر اثرات هیدرودینامیکی روی زیر شدن (Coarsen-ing) نواحی بعد از تشکیل فصل مشترک تیز بین آن‌ها است. به عبارت دیگر هندسه دامنه‌ها وابسته به سازوکار زیر شدن است.

۴ جدایش فازی گرانروکشسان

هم در مدل جامد و هم در مدل سیال فرض بر این است که اجزای مخلوط دینامیک مشابه دارند که به این حالت اصطلاحاً تقارن دینامیکی گفته می‌شود. در این میان رفتار گرانروکشسان و در نتیجه اختلاف تحرک اجزا در بعضی سامانه‌ها همچون کوپلیمرها، آلیاژهای پلیمری و نیز محلول‌های پلیمری سبب پیدایش برخی اختلافات در تقارن دینامیکی می‌شود. اگر دینامیک اجزا در مخلوط متفاوت نباشد یا اثر اختلاف دینامیک اجزا تحت فرونشاندن سریع مهم نباشد، مواد گرانروکشسان می‌توانند متقارن دینامیکی، که شبیه سیالات ویسکوز رفتار می‌کنند، در نظر گرفته شوند. با این حال فرض تقارن دینامیکی در سیالات پیچیده واقعی مانند محلول‌های پلیمری، تعلیق‌های کلوئیدی، امولسیون‌ها، محلول‌های پروتئینی،

پدیده جدایش فازی به‌طور گسترده در انواع مختلفی از مواد چگال شامل فلزات، نیمه‌رساناها، ابررساناها، مایعات ساده و نیز سیالات پیچیده مانند پلیمرها، مواد فعال سطحی، کلوئیدها، امولسیون‌ها و مواد زیستی رخ می‌دهد [۱]. اینگونه پدیده‌ها نقش کلیدی در تکامل و تحول الگوی ساختاری مخلوط‌های چندجزئی امتزاج‌ناپذیر از این مواد ایفا می‌کنند [۲]. در سه دهه گذشته دینامیک‌های جدایش فازی از لحاظ پایه‌ای و صنعتی به‌شدت مورد مطالعه قرار گرفته است. بر اساس مفهوم جامع دینامیک، پدیده جدایش فازی متداول در مواد چگال در دو دسته طبقه‌بندی شده است: نخست مدل جامد (مدل B) که جدایش فازی در جامدات را بیان می‌کند و دیگری مدل سیال (مدل H) که به توصیف جدایش فازی در سیالات می‌پردازد. برای مدل جامد انتقال مواد و در نتیجه تغییر غلظت موضعی فقط با فرایند نفوذ انجام می‌شود؛ در حالی که برای مدل سیال هم نفوذ و هم جریان هیدرودینامیکی در انتقال مواد نقش دارند.

برخلاف باور متداول مبنی بر این که جدایش فازی در تمام مواد چگال فقط می‌تواند در دسته مدل جامد یا در دسته مدل سیال قرار گیرد، نوع دیگر و نسبتاً جدیدتری از جدایش فازی نیز وجود دارد که امکان توصیف آن با هیچکدام از دو مدل فوق وجود ندارد. این جدایش فازی نامتعارف عمدتاً در محلول‌های پلیمری یا سایر سیالات پیچیده اتفاق می‌افتد و تحت عنوان جدایش فازی گرانروکشسان شناخته شده است [۳-۷]. به‌علاوه، مشخص شده است که حالت‌های بحرانی دینامیکی مخلوط‌های نامتقارن از نظر دینامیک مانند محلول‌های پلیمری به‌شدت تحت تأثیر اثرات گرانروکشسان هستند [۵، ۸-۱۲]. این مطالعه با مرور و بررسی مطالعات صورت‌گرفته مرتبط، به ارزیابی و تبیین منشأ و سازوکارهای جدایش فازی گرانروکشسان و نیز تفاوت‌های آن با جدایش‌های فازی معمولی پرداخته و ویژگی‌های منحصر به فرد جدایش فازی گرانروکشسان را مرور کرده است. در پایان نیز با استفاده از نتایج تجربی چگونگی کنترل تکامل الگوهای ساختاری در سیالات پیچیده توسط مدل گرانروکشسان جدایش فازی شرح داده شده است.

۲ جدایش فازی در مخلوط‌های جامد (مدل جامد)

همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، تنها سازوکار انتقال مواد در مدل جامد نفوذ است که به معنی تبادل اتم‌ها در یک شبکه است. مرحله اول جدایش فازی در مدل جامد (مدل B) شامل تجزیه فازی اسپینودال و نیز هسته‌گذاری و رشد است که به‌ترتیب با نظریه‌های Cahn و Lifshitz-Slyozov-Wagner و

مخلوطی که اجزای آن از نظر دینامیکی نامتقارن هستند جامعیت داشته باشد. در نتیجه از لحاظ نظری می‌توان گفت که علاوه بر مدل جامد و مدل سیال نیاز به مدل عمومی سوم برای توصیف جدایش فازی در مواد چگال ضرورت دارد. چنین مدلی، مدل گرانروکشسان نامیده می‌شود که با دانش جدایش فازی معمولی قابل تفسیر نیست و در آن علاوه بر نفوذ و جریان هیدرودینامیکی، اثرات گرانروکشسان نیز در انتقال مواد و در نتیجه جدایش فازی ایفای نقش می‌کنند [۳، ۱۵، ۱۶، ۱۸].

۵ مفهوم عدم تقارن دینامیکی

همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، مهم‌ترین منشأ فیزیکی جدایش فازی گرانروکشسان، عدم تقارن دینامیکی بین اجزای مخلوط است و از آن‌جا که در بسیاری از مخلوط‌ها به ویژه سیالات پیچیده بین دینامیک ذاتی اجزا (تحرک اجزا) اختلاف وجود داشته یا وابستگی شدید دینامیک به ترکیب درصد وجود دارد، درک منشأهای عدم تقارن دینامیکی به‌عنوان کلیدی برای فهم اثرات عدم تقارن دینامیکی روی جدایش فازی مطرح است. موارد مختلفی به‌عنوان منشأهای ممکن برای عدم تقارن دینامیکی در مخلوط‌ها در نظر گرفته می‌شود. عدم تقارن دینامیکی ممکن است ناشی از اختلاف اندازه ذاتی بین مولکول‌های اجزای مخلوط باشد. محلول‌های پلیمری، تعلیق‌های کلئیدی، امولسیون‌ها و محلول‌های پروتئین‌ها در این دسته جای می‌گیرند. از سوی دیگر، عدم تقارن دینامیکی می‌تواند ناشی از وجود انتقال دیگری باشد که موجب پیدایش دینامیک کند در سامانه می‌شود. چنین انتقال‌هایی می‌تواند شامل انتقال شیشه‌ای در مایعات معمولی و پلیمرها، انتقال چرخشی-شیشه‌ای (Spin-glass) در سامانه‌های مغناطیسی و انتقال سل-ژل در سیالات پیچیده باشد. بنابراین عدم تقارن دینامیکی و در نتیجه جدایش فازی گرانروکشسان می‌تواند در اثر اختلاف زیاد بین T_g اجزای مخلوط نیز به وقوع بپیوندد، مانند آنچه در کوپلیمرهای گرمانرم الاستومر مانند پلی‌یورتان‌ها رخ می‌دهد [۱۹، ۲۰].

۶ عدم تقارن دینامیکی از دیدگاه نظری

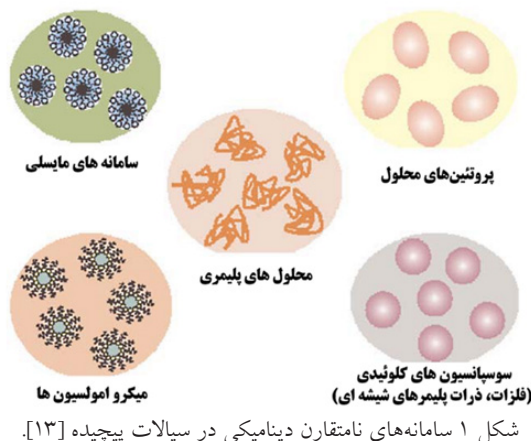
دو نوع نظریه مختلف برای معرفی عدم تقارن دینامیکی در مدل جدایش فازی گرانروکشسان وجود دارد که یکی از آن‌ها مبتنی بر مدل جامد و دیگری مبتنی بر مدل سیال است.

۶-۱ مدل جامد اصلاح‌شده

عدم تقارن دینامیکی در مدل جامد به‌طور مؤثری با فرض عدم تقارن وابستگی ضریب سینتیکی انتقال به غلظت Φ معرفی می‌شود.

محلول‌های میسلی و همچنین بعضی از کوپلیمرها صادق نیست؛ چرا که دینامیک اجزاء در این مخلوط‌ها متفاوت است و اغلب رفتار رئولوژیکی عجیب از خود نشان می‌دهند. شکل ۱ سامانه‌های دارای عدم تقارن دینامیکی را نشان می‌دهد.

اگرچه مطالعات زیادی روی محلول‌های پلیمری انجام شده است، اما عمده این مطالعات بر جامعیت مدل‌های جامد و سیال تمرکز داشته و کمتر به اثرات عدم تقارن دینامیکی بین اجزای مخلوط پلیمری توجه شده است. با این حال، از حدود سه دهه پیش تا به امروز تاناکا و همکاران [۸، ۱۴-۱۷] با معرفی عدم تقارن دینامیکی ذاتی، که به‌عنوان اختلاف دینامیک بین اجزای مخلوط دوتایی در نظر گرفته می‌شود (یک جزء کند و یک جزء سریع)، توانسته است نوع جدیدی از جدایش فازی به نام جدایش فازی گرانروکشسان را توصیف کند؛ که در محلول‌های پلیمری شامل زنجیرهای پلیمری (جزء کند) و مولکول‌های حلال ساده (جزء سریع) تحت شرایط فرونشاندن سریع مشهود است. در این نوع جدایش فازی به علت عدم تقارن دینامیکی، جزء کند (مثلاً پلیمر) نمی‌تواند با نرخ تغییر شکل جدایش خودش سازگار شود یا به عبارت دیگر به این نرخ برسد، بنابراین شروع به نشان دادن رفتاری شبیه جسم گرانروکشسان می‌کند. بنابراین دینامیک‌های بحرانی مخلوط‌های نامتقارن دینامیکی مانند محلول‌های پلیمری به‌شدت تحت تأثیر خواص گرانروکشسان است. از آنجایی که ویسکوالاستیسیته نقش مهمی در این نوع جدید از جدایش فازی ایفا می‌کند به آن جدایش فازی گرانروکشسان می‌گویند. پدیده بسیار مشابه با جدایش فازی گرانروکشسان نیز در آلیاژهای پلیمری و کوپلیمرهای گرمانرم الاستومر که اجزای آن اختلاف زیادی در دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) دارند مشاهده می‌شود. بنابراین محققان معتقدند که جدایش فازی گرانروکشسان باید برای هر



شکل ۱ سامانه‌های نامتقارن دینامیکی در سیالات پیچیده [۱۳].

مشخصه دینامیکی خود را حفظ کرده و در اثر تنش رفتار دوگانه یا چندگانه از خودشان نشان می‌دهند؛ بنابراین حتی وقتی سامانه محلول همگن پلیمری باشد، رفتار اجزای آن یکسان نیست. مدل دوسیالی برای توصیف جدایش فازی گرانروکشسان در محلول‌های پلیمری، بعدها با عنوان مدل جدایش فازی در اثر تنش (یا برش) القاشده (Shear-induced Phase Separation) نیز نامیده شد [۲۸، ۲۹]. چرا که در سیالات پیچیده مانند محلول‌های پلیمری، همواره در داخل سامانه میدان‌های تنش القا می‌شود، حتی اگر هیچ تنش بیرونی به سامانه وارد نشود. در واقع وقتی یک جزء کند در سامانه (پلیمر) در کنار یک جزء سریع (حلال) قرار می‌گیرد، نیروی پسا درون سامانه القا می‌شود که بخشی از آن به صورت فشار اسمزی و بخشی دیگر به صورت تنش است. به بیان دیگر می‌توان گفت که به علت زمان مشخصه آسودگی رئولوژیکی طولانی برای جزء کندتر (پلیمر)، آسودگی گرانروکشسان فاز کند، نمی‌تواند به نرخ تغییر شکل جدایش فازی خود برسد و موجب تقسیم نامتقارن تنش بین اجزاء و در نتیجه القای تنش درونی در مخلوط می‌شود. اتصال (جفت شدن) تنش و نفوذ نقش مهمی در فرایند جدایش فازی گرانروکشسان ایفا می‌کند و منجر به تشکیل ژل گذرا (Transient Gel) از فاز غنی از جزء کندتر و انقباض حجمی (Volume Shrinkage) سامانه می‌شود. با توجه به زمان مشخصه آسودگی رئولوژیکی مواد (t_f)، مدل گرانروکشسان در کنار مدل‌های جامد و سیال برای توصیف جدایش فازی در مواد مختلف مطرح هستند. جدول ۱ مدل‌های شناخته شده برای

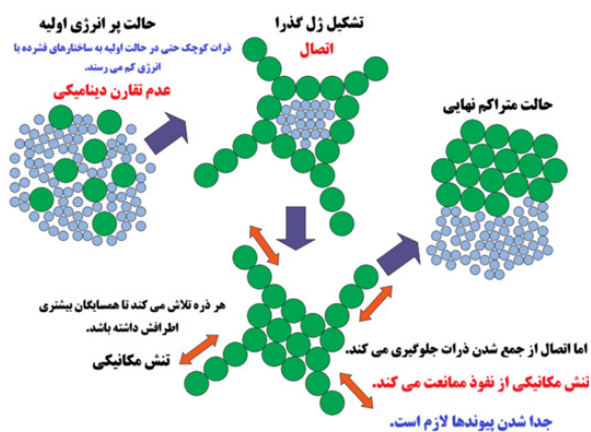
این روش نخستین بار توسط ژاکل و همکارانش [۲۱-۲۴] در بررسی اثر انتقال شیشه‌ای روی جدایش فازی بررسی شد. آن‌ها با در نظر گرفتن وابستگی شدید ضریب نفوذ به غلظت عملاً دینامیک اجزا را وابسته به Φ دانستند. باید توجه داشت که در این نوع مدل جامد گرانروکشسان تنش‌ها نمی‌توانند هیچ نقشی در جدایش فازی بازی کنند، زیرا هیچ میدان سرعتی وجود ندارد.

۶-۲ مدل دوسیالی

جفت شدن نفوذ همراه با تحول تنشی نخستین بار توسط دی ژن و بروچارد مورد توجه قرار گرفت [۲۵-۲۷]، وقتی که آن‌ها دینامیک نوسانات غلظت در محلول‌های پلیمری را در نظر گرفتند. شکل اولیه مدل دوسیالی با در نظر گرفتن ملاحظات فیزیکی استخراج شد. بدین صورت که آن‌ها پارامتری به نام طول گرانروکشسان معرفی کردند که متناسب با زمان مشخصه آسودگی رئولوژیکی (t_f) است. برای مقیاس‌های طولی بزرگ‌تر از طول گرانروکشسان نوسانات غلظت با نفوذ بیان می‌شوند؛ در حالی که برای مقیاس‌های طولی کوچک‌تر، اثرات گرانروکشسان غالب هستند. ایده کلیدی مدل دوسیالی در نظر گرفتن دو سرعت در سامانه برای توصیف صحیح اثرات پساگرانرو و ماهیت گرانروکشسان زنجیرهای پلیمری است؛ که یکی از این دو سرعت، سرعت زنجیرهای پلیمر و دیگری سرعت مولکول‌های حلال است. این ایده موجب می‌شود که سامانه به صورت سیال ایزوتروپ در نظر گرفته نشود، بلکه به صورت دو سیال در نظر گرفته شود که با هم جدایش فازی انجام می‌دهند؛ چرا که اجزای سامانه

جدول ۱ مدل‌های جدایش فازی برای مواد مختلف.

مدل جدایش فازی	مواد
مدل سیال $T_f \ll T_d$ • • نفوذ + جریان	سیالات $T_f \ll T_0$ •
مدل سیال ویسکوز $T_f \ll T_d$ • • نفوذ + جریان	مواد گرانروکشسان - متقارن دینامیکی $T_f \sim T_d$ •
مدل گرانروکشسان در مراحل میانی $T_{ts} > T_d$ • • نفوذ + جریان + آسودگی گرانروکشسان	مواد گرانروکشسان - نامتقارن دینامیکی $T_{ts} > T_f \sim T_0$ •
مدل جامد فاقد تغییر شکل یا $T_f \gg T_0$ ، شکست ترد • نفوذ (+ اثرات الاستیک)	جامدات $T_f \gg T_0$ •



شکل ۲ طرح‌واره جدایش فازی گرانروکشسان در اثر عدم تقارن دینامیکی در یک مخلوط.

یکدیگر باشند؛ چرا که ممکن است پیوندها در ژل گذرا در اثر تغییر شکل برشی، قابلیت اتصال مجدد داشته باشند، درحالی‌که برای تغییر شکل حجمی (توده) اینگونه نیست. به علاوه از دست رفتن اتصالات، ژل گذرا را به سیال گرانروکشسان عادی تبدیل می‌کند. چنین ویژگی‌هایی برای ژل‌های دائمی فیزیکی و شیمیایی وجود ندارد. بنابراین الگوهای متنوع در حین جدایش فازی گرانروکشسان، بسته به بزرگی مدول برشی و توده و مشخصه‌های آسودگی آن‌ها می‌توانند شکل بگیرند.

۸ معادله ساختاری مدل گرانروکشسان: همبستگی جدایش فازی و رئولوژی

همان‌طور که قبلاً نیز ذکر شد، در سیالات پیچیده حتی اگر هیچ تنش بیرونی به سامانه اعمال نشود، به علت تفاوت دینامیک اجزا تنش درون سامانه القا می‌شود. چنین تنش‌ی یا به عبارت بهتر نیروی مؤثر بر هر جزء در سامانه (F_i)، بر اساس خواص رئولوژیکی مخلوط تعیین می‌شود. بنابراین فرایندهای جدایش فازی مستقیماً تحت تأثیر دینامیک درون خود مواد قرار دارند. این موضوع باعث پیدایش تفاوت آشکار بین جدایش فازی گرانروکشسان و جدایش فازی معمولی می‌شود. به‌منظور درک این تفاوت‌ها لازم است که رابطه بین تنش و کرنش یا همان معادله ساختاری که به نوعی مشخصه مواد است را برای مواد گرانروکشسان به دست آوریم. معادله ساختاری یا اصطلاحاً معادله مشخصه در واقع تبیین‌کننده منشأ ذاتی ماهیت غیرجامع جدایش فازی گرانروکشسان است.

برای به دست آوردن شکل صریح و روشن از نیروی F_i درک چگونگی تقسیم تنش بین دو جزء ضروری است. به عبارت

تفسیر جدایش فازی در مواد با حالات مختلف را خلاصه کرده است؛ به طوری که در آن زمان رئولوژیکی مشخصه، τ_0 زمان مشاهده، τ_d زمان مشخصه تغییر شکل ناحیه، τ_s زمان رئولوژیکی مشخصه فاز کند و نهایتاً τ_{ff} زمان رئولوژیکی مشخصه فاز سریع تعریف شده است.

۷ تشکیل ژل گذرا

برای مخلوط نامتقارن دینامیکی با تمایز اندازه ذاتی اجزا، جدایش فازی گرانروکشسان اغلب منجر به تشکیل شبکه برهم‌کنشی طولانی عمر شامل مولکول‌های جزء کندتر (مانند پلیمر) می‌شود، به شرطی که برهم‌کنش‌های بین آن‌ها به اندازه کافی قوی و غلظت آن‌ها به اندازه کافی بالا باشد. این شبکه بسیار پایدار بوده و به آن شبکه ژل گذرا می‌گویند. در این حالت ابتدا قطرات غنی از جزء سریع‌تر به صورت انتخابی در ژل گذرا به شکل هسته تشکیل شده و سپس این قطرات با گذشت زمان رشد می‌کنند. این موضوع با مشاهدات متداول پیشین تفاوت دارد. در واقع در جدایش فازی‌های معمولی مشاهده می‌شود که وقتی سامانه وارد منطقه دوفازی شده و اجزای مخلوط از یکدیگر جدا می‌شوند، یک جزء به صورت قطره درآمده و دیگری تشکیل فاز ماتریس را می‌دهد یا سامانه باهم-پیوسته (Co-continuous) می‌شود؛ اما اینکه کدام جزء فاز متفرق (قطره) و کدام فاز ماتریس را تشکیل می‌دهد، به این امر وابسته است که کدام جزء در سامانه اقلیت باشد. برخلاف باور عمومی مبتنی بر تشکیل قطرات از فاز اقلیت در سامانه، در جدایش فازی گرانروکشسان فاز اقلیت حتی می‌تواند تشکیل ساختار شبه‌شبکه‌ای دهد. به عبارت کلی‌تر در جدایش فازی گرانروکشسان، همواره جزء کندتر فاز پیوسته است حتی اگر در سامانه فاز اقلیت باشد. شکل نواحی جداشده در اثر این رژیم با شرایط تعادلی نیروهای الاستیک تعیین می‌شود. چنانچه بعداً نیز مفصلاً توضیح داده خواهد شد، شکل نواحی جداشده پس از جدایش فازی گرانروکشسان با توجه به شرایط تعادل نیروهای الاستیک در مرحله تشکیل ژل گذرا (مرحله میانی) تعیین می‌شود. در واقع تجمع تنش‌های درونی در ژل گذرا نقش مهمی در فرایند زیر شدن جدایش فازی و در نتیجه تکامل الگوی ساختاری ایفا می‌کند. شکل ۲ طرح‌واره فرایند جدایش فازی در مخلوط نامتقارن دینامیکی مانند تعلیق‌های کلونیدی را نشان می‌دهد.

در اینجا ذکر این نکته لازم است که برخلاف حالت ژل دائمی (یا شیمیایی) که در آن مدول برشی و توده (Bulk) مستقل از یکدیگرند، در ژل‌هایی که به واسطه عدم تقارن دینامیکی تشکیل می‌شوند (ژل‌های گذرا) این دو مدول می‌توانند مستقل از

$$G_j(\phi, t) = G_j(\phi) \exp(-t/\tau_j(\phi)) \quad (4)$$

که در آن τ_j زمان آسودگی تنش بوده و شاخص j می‌تواند به صورت S برای برش B برای توده تعریف شود. $G_j(\phi(t))$ و نیز مدول ترازه در τ است. بنابراین σ^j از معادله Upper-convective Maxwell-type به صورت زیر تبعیت می‌کند:

$$\frac{\partial \sigma^j}{\partial t} + (v \cdot \nabla) \sigma^j = D \cdot \sigma^j + \sigma^j \cdot D^T - \frac{\sigma^j}{\tau_j(\phi)} + G_j(\phi)(D + D^T) \quad (5)$$

که در آن $D = \nabla v$ تنشور گرادیان سرعت مربوط به تغییر شکل رئولوژیکی (v_r) است. نهایتاً می‌توان تنش برشی و تنش توده را به صورت زیر تعریف کرد:

$$\sigma^B = \frac{1}{d} Tr(\sigma^B) I \quad \sigma^S = \sigma^S - \frac{1}{d} Tr(\sigma^S) \quad (6)$$

اگر از انتقال و چرخش تنشور تنش σ صرف نظر کنیم، به یک عبارت کلی به فرم زیر دست پیدا می‌کنیم:

$$\sigma_{ij} = \int_{-\infty}^t dt' [G_S(t-t') \kappa_r^{ij}(t') + G_B(t-t') (\nabla \cdot v_r(t')) \delta_{ij}] \quad (7)$$

که در اینجا $G_S(t)$ و $G_B(t)$ توابع موادی به ترتیب تحت عنوان مدول برشی و مدول توده بوده و نیز داریم:

$$\kappa_r^{ij} = \frac{\partial v_r^j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_r^i}{\partial x_j} - \frac{2}{d} (\nabla \cdot v_r) \delta_{ij} \quad (8)$$

به علاوه، می‌توان گرانروی را از رابطه زیر به دست آورد:

$$\eta = \int_0^\infty G_S(t) dt \quad (9)$$

از آنجایی که فاز پیوسته در حین تکامل مورفولوژی تغییر می‌کند، مدول و زمان آسودگی برشی تابع غلظت است. این امر با استفاده از قوانین مقیاس بندی بیان می‌شود:

$$G_S \propto \phi^\gamma, \quad \tau_S \propto \phi^\alpha \quad (10)$$

با این حال پیش بینی شکل دقیق تنش های توده در جدایش فازی گرانروکشسان دشوار است. از مشاهدات تجربی و ملاحظات فیزیکی استدلال شده است که محلول پلیمری بعد از فرونشاندن دمایی به صورت ژل گذرا رفتار می‌کند؛ از این رو تشکیل و آسودگی این ژل گذرا با استفاده از تابع پله ای θ به صورت زیر

دیگر باید تنشور تنش مواد را با بیان میکروسکوپی به دست آوریم. بر این اساس برای سامانه دوجزئی می‌توان نوشت:

$$F = \nabla \cdot \sigma = F_1 + F_2 \quad (1)$$

که در آن σ تنشور تنش گرانروکشسان است که فقط توسط پلیمرها تأمین می‌شود و نه مولکول های حلال. به عبارت دیگر در سامانه پلیمر-حلال، تنش اعمالی روی سامانه، عمدتاً روی زنجیرهای پلیمری (جزء کند) متمرکز می‌شود، نه روی مولکول های حلال (جزء سریع). بنابراین تغییر شکل مربوط می‌تواند با بردار سرعت پلیمر که تابع مکان است (V_p) بیان شود؛ یعنی از سرعت حلال در برابر سرعت پلیمر صرف نظر می‌کنیم.

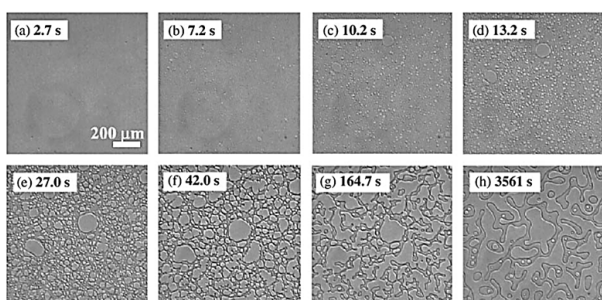
$$\bar{v}_p(\bar{r}) = \frac{(1-\phi(\bar{r}))^2}{\phi} \nabla \cdot [-\Pi(\bar{r}) + \sigma(\bar{r})] + \int d\bar{r}' T(\bar{r}-\bar{r}') \cdot \nabla \cdot [-\Pi(\bar{r}') + \sigma(\bar{r}')]. \quad (2)$$

همان طور که قبلاً اشاره شد و در معادله فوق نیز مشخص است، بخشی از نیروی پसार القاشده در سامانه به صورت فشار اسمزی و بخش دیگر آن به صورت تنش است. در واقع در کنار تنشور تنش، Π نیز به عنوان تنشور تنش گرانروکشسان به عنوان

اگرچه در ابتدا فقط بخش برشی تنش گرانروکشسان به عنوان منشأ مدل دوسیالی برای محلول های پلیمری در نظر گرفته می‌شد [۳۰]، با این حال بعدها تنش های توده (Bulk) نیز با آن جمع شد و ثابت شد که بخش توده تنش گرانروکشسان نیز نقش مهمی در فرایند جدایش فازی بازی می‌کند [۱۵، ۱۶]. در واقع، وقتی سامانه به ژل تبدیل می‌شود و ساختار شبه شبکه ای داریم تنش های توده نیز به وجود می‌آیند؛ بنابراین در نظر گرفتن این تنش ها در کنار تنش های برشی مدل سازی را دقیق تر می‌کند. از این رو کل تنش به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\sigma = \sigma^S + \sigma^E \quad (3)$$

که در آن S و B به ترتیب بیانگر برشی و توده هستند. باید توجه داشت که ریشه تنش های توده حرکت خود پلیمرهاست؛ بنابراین σ^B ذاتاً ریشه مکانیکی دارد و نمی‌تواند شامل Π باشد. برای سادگی، فرض می‌شود که آسودگی گرانروکشسان هر تنش آسودگی منفرد است یا به عبارت دیگر همگی یک زمان آسودگی دارند که اصطلاحاً به آن نوع دبای (Debye-type) گفته می‌شود. همچنین فرض می‌شود که هم برای مدول برشی و هم برای مدول توده آسودگی نوع ماکسول برقرار است یعنی:

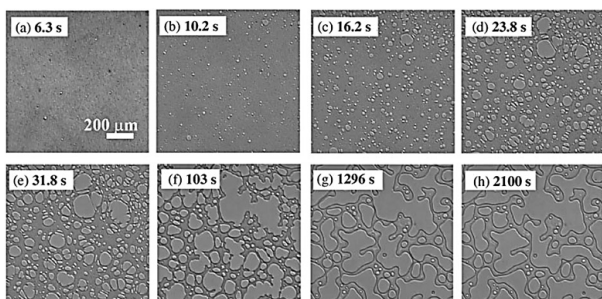


شکل ۳ فرایند جدایش فازی مشاهده شده با میکروسکوپ در محلول پلیمری از PS (وزن مولکولی 10^5 g/mol $\times 3/55$) در حلال DEM (PS wt% ۶/۷۸) در $9/3^\circ\text{C}$ که $7/2^\circ\text{C}$ زیر دمای جدایش فازی $16/5^\circ\text{C}$ است. عدد روی هر شکل بیانگر زمان جدایش فازی است [۱۴].

که در عمده مطالعات تجربی با تمرکز بر تکامل الگوی ساختاری و نیز تغییر حجم هر کدام از فازها بررسی شده‌اند. از سوی دیگر، ارزیابی دینامیک زبر شدن (Coarsening Dynamics) به عنوان راهکاری برای سنجش سرعت جدایش فازی در چنین سامانه‌های پیچیده‌ای مطرح است.

۹-۱ مخلوط‌هایی که اندازه ذاتی اجزای آن‌ها خیلی متفاوت است

در سامانه‌های پلیمر-حلال PS و DEM که پلیمر PS فاز اقلیت و حلال DEM فاز اکثریت است، انتظار می‌رود که حلال فاز پیوسته و قطرات PS فاز متفرق را تشکیل دهند. با این حال، ارزیابی الگوی ساختاری این سامانه‌ها در حین جدایش فازی از طریق میکروسکوپی نشان می‌دهد که جدایش فازی به شکل دیگری رخ می‌دهد، شکل‌های ۳ و ۴. در واقع، فاز غنی از PS تشکیل فاز اکثریت یا همان زمینه را داده و قطرات غنی از حلال فاز اقلیت را می‌سازند. در ادامه فرایند جدایش فازی، حفرات حلال رشد کرده و موجب کشیده شدن فاز غنی از PS می‌شود



شکل ۴ فرایند جدایش فازی مشاهده شده با میکروسکوپ در محلول پلیمری از PS (وزن مولکولی 10^5 g/mol $\times 1/90$) در حلال DEM (PS wt% ۸/۵۳) در 0°C که $11/6^\circ\text{C}$ زیر دمای جدایش فازی $11/6^\circ\text{C}$ است. عدد روی هر شکل بیانگر زمان جدایش فازی است [۱۴].

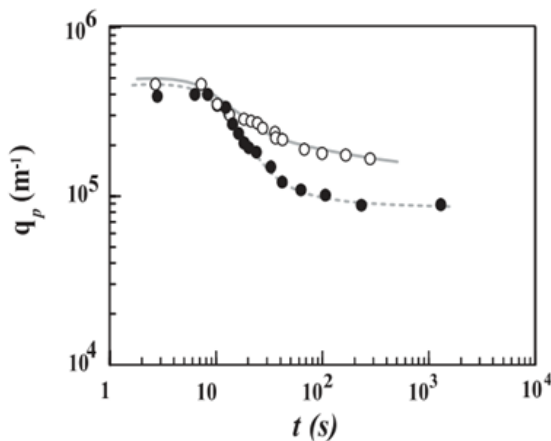
بیان می‌شود:

$$G_B \propto \theta(\phi - \phi_0), \quad \tau_B \propto \phi^2 \quad (11)$$

یعنی تا وقتی که شبکه ژل وجود دارد θ برابر یک است و وقتی اتصالات از بین روند θ صفر شده و تنش توده از بین می‌رود؛ لذا می‌توان نتیجه گرفت که در جدایش فازی گرانروکشسان اگر تنش‌های توده در نظر گرفته نشوند، مدل نادرست خواهد شد و برهم‌کنش‌های شبکه و همراه شدن مدول برشی و توده عوامل فیزیکی کلیدی برای فهم جدایش فازی گرانروکشسان هستند. با توجه به موارد فوق در اینجا نیز جدایش فازی گرانروکشسان در دو دسته طبقه‌بندی می‌شود که منشأ هر دو عدم تقارن دینامیکی است. در نوع اول عدم تقارن دینامیکی ناشی از اختلاف زیاد بین اندازه ذاتی اجزا است. مثلاً وقتی که مولکول‌های کوچک حلال با درشت‌مولکول‌های پلیمری مخلوط می‌شوند. در این حالت فقط جزء کند (پلیمر) می‌تواند تنش الاستیک را تحمل کند، در حالی که جزء سریع (مایع) قادر نیست. به عبارت دیگر تقسیم تنش کامل انتظار می‌رود. در نوع مکانیکی را تحمل کند. نوع دوم برای مخلوط‌هایی متداول است که تحرک اجزای آن‌ها تابع ترکیب درصد است؛ مانند مخلوط زنجیرهای پلیمری بلند و کوتاه یا مخلوط دو سیال پلیمری که T_g آن‌ها خیلی اختلاف داشته باشند. وقتی تا عمق کمی وارد منطقه دوفازی می‌شویم، ترکیب درصد دو فاز خیلی به هم نزدیک است، اما با افزایش عمق فرونشاندن، ترکیب درصد دو فاز از هم دور شده و از آنجایی که تحرک اجزا تابع غلظت است، تمایز ناشی از تحرک اجزا نیز بیشتر می‌شود.

۹ جدایش فازی گرانروکشسان از منظر مطالعات آزمایشگاهی

در ادامه برخی اسناد و گزارش‌های آزمایشگاهی انجام شده در زمینه جدایش فازی گرانروکشسان بررسی خواهد شد. بدین منظور چگونگی رخداد جدایش فازی گرانروکشسان به وسیله تکامل الگوی ساختاری مطالعه شده در دو مخلوط نامتقارن دینامیکی دنبال می‌شود. این دو مخلوط عبارتند از: محلول‌های پلیمری از پلی‌استایرن (PS) در دی‌اتیل مالونات (DEM) که در آن تمایز اندازه اجزا منشأ عدم تقارن دینامیکی است [۱۴]؛ و دیگری مخلوط PS در پلی‌وینیل‌متیل‌اتر (PVME) که منشأ عدم تقارن در آن تمایز زیاد بین T_g اجزای آن است [۳]. این عدم تقارن‌های دینامیکی موجب پیچیده شدن جدایش فازی می‌شود



شکل ۵ تغییرات وابسته به زمان در q_p برای مخلوطی از PS (وزن مولکولی $3/55 \times 10^5$ g/mol) در حلال DEM (۶/۷۸ wt% PS) فرونشسته در $9/3^\circ\text{C}$ (دایره‌های توخالی) و برای مخلوطی از PS (وزن مولکولی $1/90 \times 10^5$ g/mol) در حلال DEM (۸/۵۳ wt% PS) فرونشسته در 0°C (دایره‌های توپر) [۱۴].

جدایش فازی گرانووکشسان همواره قابل مشاهده بوده و به‌عنوان ویژگی منحصربه‌فرد در جدایش فازی گرانووکشسان مطرح است.

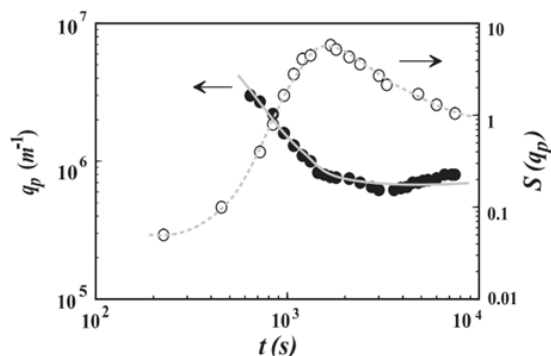
از سوی دیگر، به‌منظور تعیین سرعت جدایش فازی، دینامیک زبرشدن از طریق تحلیل تصاویر دیجیتال (DIA) دنبال شد. در این راستا، شکل ۵ تغییرات زمانی در قله عدد موجی q_p ساختاری $S(q)$ را نشان می‌دهد. وارون q_p بیانگر مقیاس اندازه یعنی بعد طول است؛ بنابراین اگر q_p با زمان دنبال شود، دینامیک زبر شدن یا همان سرعت جدایش فازی مشخص می‌شود. در آغاز که دامنه نوسان غلظت کم است (منطقه ترازه) سامانه تازه وارد منطقه دوفازی شده است (شکل‌های ۳ و ۴ قسمت a)، بنابراین پخش در سامانه کم بوده و q_p با زمان تغییر نمی‌کند چون سامانه در حال آماده‌شدن برای تغییر است. با گذشت زمان و افزایش نوسانات غلظتی قطرات رشد کرده، شدت پخش بالا رفته و q_p که در آن پخش رخ می‌دهد کاهش می‌یابد، چون وارون آن (اندازه نواحی جدا شده) بالا می‌رود. در پایان نیز بعد از وارونگی فازی، مجدداً q_p ترازه نشان می‌دهد زیرا اندازه نواحی و در نتیجه q_p تغییر محسوسی ندارد. باید توجه داشت که افت q_p در زمان بالاتر (یا با شیب کمتر) به معنی کندتر بودن تکامل الگوی ساختاری و یا دینامیک زبرشدن است. از شکل ۵ نیز به وضوح مشخص است که با افزایش وزن مولکولی پلیمر شیب منحنی زبرشدن کمتر و در نتیجه دینامیک زبرشدن برای آن کندتر است.

تا این‌که نهایتاً نواحی غنی از PS پاره شوند. در این حالت سامانه به همان انتظار اولیه رسیده است. واضح است که این فرایند جدایش فازی وقتی که وزن مولکولی PS کمتر است (به وزن مولکولی حلال نزدیک‌تر است) سریع‌تر است. به‌طور دقیق‌تر می‌توان گفت که در واقع هر دو نمونه بلافاصله بعد از فرونشاندن فقط ابری (Cloudy) هستند. منظور از ابری بودن، دو فازی بودن نیست، بلکه یعنی سامانه تک‌فاز به نظر می‌رسد و هنوز جدایش فازی در آن احساس نمی‌شود چون تازه وارد منطقه دو فازی شده است ولی اگر به آن زمان دهیم جدایش فازی کم‌کم نمایان می‌شود. سپس با گذشت زمان رشد و هسته‌سازی حفره‌های کوچک حلال شروع به نمایان شدن می‌کند. باید توجه کرد که این حفرات در واقع پر هستند و فقط مانند حفره عمل می‌کنند. با گذشت زمان تعداد و اندازه حفرات حلال افزایش می‌یابند (شکل‌های b تا d). با رشد این حفرات، فاز غنی از پلیمر به‌صورت شبکه درآمده و کشیده می‌شود تا همچنان پیوسته باقی بماند تا این‌که قسمت‌های نازک آن پاره شوند (شکل e و f). در این مرحله الگوی ساختاری بر اساس شرایط توازن نیروی الاستیک حکم‌فرما می‌شود. در واقع از یک سو نواحی غنی از حلال تمایل به افزایش اندازه دارند که لازمه این امر این است که فاز غنی از پلیمر بتواند شکل شبکه‌ای خود را حفظ کند و به همین علت کشیده می‌شود. از سوی دیگر زنجیرهای پلیمری در حالت عادی تمایل به کشیده شدن ندارند چون باید به حالت غیرکلاف درآمده و آنتروپی خود را کاهش دهند؛ بنابراین نیروی افزایش‌دهنده اندازه حفرات حلال، تا جایی عمل خواهد کرد که بتواند آنتروپی را تعدیل کند. در مرحله نهایی ساختار شبکه‌مانند به ساختاری حاوی اشکال گرد (دارای لبه‌های منحنی شکل) مستهلک می‌شود و شکل نواحی از طریق کشش سطحی به‌عنوان جدایش فازی سیال-سیال متداول شروع به حاکم شدن می‌کند. در واقع وقتی نواحی نازک شبکه کشیده و پاره شدند، شروع به آسودگی می‌کنند و وارونگی فازی رخ می‌دهد و سامانه به آنچه از ابتدا انتظار می‌رفت می‌رسد. به عبارت دیگر، فاز غنی از PS که اقلیت بود فاز متفرق و فاز غنی از حلال ماتریس را تشکیل می‌دهد. در این حالت کشش سطحی تنظیم‌کننده تکامل ساختاری است (شکل g و h). درحالی‌که تا قبل از مرحله g شرایط توازن نیروی الاستیک تنظیم‌کننده تکامل ساختاری بود. در حین دوره b تا f (جایی که کشسانی سامانه تکامل ساختار را تنظیم می‌کند) با گذشت زمان هم حجم فاز غنی از پلیمر کاهش می‌یابد و هم به علت تغلیظ شدن و انتقال حلال از فاز غنی از PS به فاز غنی از حلال، وضوح آن تیره و تیره‌تر می‌شود. وارونگی فازی را در طول

را تشکیل می‌دهد. در ادامه، فاز سریع‌تر که هسته‌ها را تشکیل داده (یعنی PVME) با گذشت زمان رشد کرده و بزرگ‌تر می‌شود؛ این پدیده فقط به شرطی رخ می‌دهد که فاز پیوسته (فاز غنی از جزء کندتر یا همان PS) کشیده و نازک‌تر شده و به الگوی اسفنج‌مانند تبدیل شود. به عبارت دیگر برای رشد حفرات غنی از PVME، آن‌ها باید از سد انرژی کشسان که همان کشسانی سامانه (که حفرات را احاطه کرده) است، عبور کنند. بنابراین کشیدگی فاز غنی از PS تا جایی رخ می‌دهد که کشسانی PS برابر با نیروی وارده ناشی از رشد فاز غنی از PVME شود و پس از آن قسمت‌های نازک فاز غنی از PS پاره شده و وارونگی فازی رخ می‌دهد. در واقع در اواخر جدایش فازی ($t > s 2000$) سامانه به حالت تعادلی نزدیک شده و نرخ تغییر شکل دامنه‌ها کند می‌شود که منجر به تضعیف میدان‌های تنش می‌شود. بنابراین فاز غنی از PS نهایتاً شبیه سیال رفتار کرده و نواحی به یک شکل با کمترین انرژی سطحی (کره مانند) منتقل می‌شود و به جدایش فازی که از ابتدا انتظار داشتیم می‌رسیم.

ساختار اسفنج‌مانند در غیاب میدان‌های تنش ناپایدار می‌شوند و بنابراین اتصالات درونی از بین می‌روند که اصطلاحاً به آن بی‌ثباتی هیدرودینامیکی لوله گفته می‌شود؛ بدین مفهوم که اختلاف ضخامت در طول یک لوله از فاز غنی از PS منجر به تولید اختلاف فشار داخلی و جریان هیدرودینامیکی می‌شود و به همین علت بخش‌های نازک، نازک‌تر و نهایتاً شکسته می‌شوند، درحالی‌که بخش‌های ضخیم، ضخیم‌تر شده و نهایتاً تشکیل قطرات منفرد را می‌دهند.

از سوی دیگر، به‌منظور بررسی دینامیک زبر شدن و در نتیجه تعیین سرعت جدایش فازی در مخلوط PS-PVME، تغییرات زمانی در قله عدد موجی q_p و عامل ساختاری $S(q)$ را برای این مخلوط رسم شد، شکل ۷. وقتی فاز سریع‌تر هسته‌گذاری و سپس رشد می‌کند، مقیاس جدایش فازی یا همان اندازه نواحی



شکل ۷ تغییرات زمانی q_p (دایره‌های توپر) و $S(q)$ (دایره‌های توخالی) برای مخلوط PS-PVME [۳].

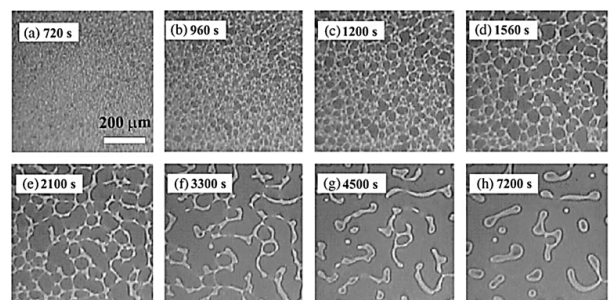
۹-۲ مخلوهای که T_g اجزای آن‌ها خیلی متفاوت است

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، مطالعات آزمایشگاهی روی مخلوط PS در PVME به‌عنوان دیگر سامانه نامتقارن دینامیکی مد نظر قرار گرفت. از آنجایی که T_g برای PS در حدود 100°C و برای PVME در حدود 26°C است، زمان آسودگی برای PS طولانی‌تر بوده و در نتیجه دینامیک آن کندتر از PVME است. توجه شود که برخلاف سامانه قبل در اینجا نمودار فازی از نوع LCST بوده و فرونشاندن با افزایش دما صورت می‌گیرد. جدایش فازی این مخلوط برای فرونشاندن کم‌عمق که در آن تفاوت در خواص رئولوژیکی بین دو فاز به علت تفاوت ناچیز در غلظت دو فاز کم است، می‌تواند از مدل سیال تبعیت کند. با این حال با افزایش عمق فرونشاندن خواص رئولوژیکی دو فاز از هم فاصله بیشتری گرفته و جدایش فازی گرانبه‌کشسان رخ می‌دهد؛ چرا که اگر فرونشاندن عمیق رخ دهد، زمان مشخصه رئولوژیکی τ_p و ضریب نفوذ D فاز با جزء ϕ_{PS} به‌صورت نمایی و با رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\exp\left(-\frac{A}{T - T_g(\phi_{PS})}\right) \quad (12)$$

که در آن A ثابت و T دما است. علاوه بر این T_g برای PS تابع غلظت است و تغییرات آن با افزایش عمق فرونشاندن و در نتیجه افزایش تغییرات غلظت زیاد می‌شود.

شکل ۶ فرایند تکامل الگوی ساختاری در حین جدایش فازی مخلوط PS-PVME را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که فرایند تکامل الگوی ساختاری برای این مخلوط پلیمری مشابه محلول‌های پلیمری قبل است. یعنی در ابتدا سامانه ابری است و هیچ اثری از دامنه‌ها و زبر شدن نیست. به عبارت دیگر، سامانه همسان‌گرد داریم. بعد از گذشت حدود ۸۰۰ ثانیه (که اصطلاحاً دوره انجماد نام دارد) فاز غنی از لاستیک که سریع‌تر است تشکیل می‌شود. در واقع، هسته‌گذاری توسط فاز سریع‌تر رخ داده حتی اگر در سامانه فاز اقلیت باشد. فاز کندتر نیز فاز پیوسته



شکل ۶ فرایند تکامل الگوی ساختاری در جدایش فازی مخلوط PS-PVME. زمان روی تصاویر نشان داده شده است [۳].

اختلاط f را می توان با رابطه زیر به دست آورد:

$$f(\phi, t) = \frac{1}{N_A(t)} \phi \ln \phi + \frac{1}{N_B} (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi \phi (1 - \phi) \quad (13)$$

در برخی موارد مخلوط در نهایت ناپایدار می شود و حتی برای دمای ثابت شروع به جدا شدن فاز می کند، زیرا سهم آنتروپی اختلاط با افزایش NA کاهش می یابد. واضح است که جدایش فازی ناشی از پلیمری شدن اغلب منجر به ساختارهای شبکه مانند یا اسفنجی فاز پلیمری شده اقلیت می شود. شناخته شده ترین مورد مربوط به فیلم های بلوری مایع پراکنده در پلیمر است [38].

چنین پدیده هایی را می توان به طور کاملاً طبیعی با جدایش فازی گرانروکشسان توضیح داد [15]. در واقع، در طول جدایش فازی، یکی از اجزا پلیمری شده و بنابراین این رشد نامتقارن اندازه مولکولی منجر به عدم تقارن دینامیکی قوی بین دو جزء می شود. در این جدایش فازی القا شده با پلیمری شدن، تکامل الگو به شدت تحت تأثیر اثرات گرانروکشسان قرار گرفته و از آن جایی که در مثال های فوق، سامانه دارای جزء سیال است، شرایط موازنه نیرو منجر به پیدایش مورفولوژی های متفاوت از آنچه از مدل جامد الاستیک به دست می آید، می شود. تکامل الگوی جدایش فازی ناشی از پلیمری شدن ابتدا به شدت تحت تأثیر رشد اولیه عدم تقارن دینامیکی و در نتیجه جدایش فازی گرانروکشسان است. سپس اگر یک واکنش اتصال عرضی همزمان با پلیمری شدن خطی انجام شود، ساختار منجمد می شود. بنابراین، به نظر می رسد که اثرات گرانروکشسان بر تکامل الگو غالب است و پیش بینی می شود که فاز گرانروکشسان تر، یعنی فاز پلیمری شده، در طول جدایش فازی ناشی از پلیمری شدن، الگوی شبکه ای یا اسفنجی شکل می دهد [15]. در واقع، چنین مورفولوژی معمولاً در جدایش فاز ناشی از پلیمری شدن مشاهده می شود. در مورد بلورهای مایع پراکنده در پلیمر، انرژی کشسان فرانک (Frank Elastic Energy) بلور مایع نیز ممکن است به تشکیل ساختار شبکه مانند فاز پلیمری کمک کند [38].

۱۰-۲ صافی های غشایی

تشکیل صافی های غشایی به دلیل کاربردهای گسترده آن برای مدت طولانی به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. در بسیاری از موارد [4، 39، 40]، الگوهای جدایش فازی یافته نهایی تهیه شده به عنوان غشا، مورفولوژی مخصوص به مرحله میانی جدایش فازی گرانروکشسان نشان می دهند. تکامل الگوی مشاهده شده در فرایند تشکیل غشا-صافی را می توان به طور

افزایش یافته بنابراین عکس آن یعنی q_p کاهش می یابد. به همین صورت شدت پخش سامانه با دوفازی شدن (تیزتر شدن فصل مشترک) به تدریج افزایش می یابد و به بیشینه می رسد تا این که وارونگی فازی رخ داده و شدت پخش مجدداً کم شود. در واقع شدت پخش در مراحل اولیه جدایش فازی افزایش و در مراحل پایانی مجدداً کاهش می یابد. این ویژگی غیرمعمول تا حدودی به دلیل انقباض حجمی نواحی غنی از فاز PS است. در این راستا، می توان نتیجه گرفت که در جدایش فازی گرانروکشسان دو عامل مؤثر بر شدت پخش وجود دارد که با هم رقابت می کنند: (۱) افزایش دامنه نوسانات غلظت و (۲) کاهش جزء حجمی دامنه ها. در واقع وقتی فاز متفرق شکل می گیرد برخلاف انتظار، جزء اکثریت هسته گذاری و پس از آن رشد می کند، بنابراین دامنه نوسانات غلظت بیشتر می شود؛ اما در مقابل جزء حجمی نواحی کم می شود، بنابراین این موارد با یکدیگر در رقابت بوده و یکدیگر را متعادل می کنند. همین امر منجر به عبور شدت پخش از بیشینه می شود.

با در نظر گرفتن نتایج حاصل از مطالعات آزمایشگاهی بر دو سامانه فوق، می توان گفت که تکامل الگوی ساختاری در محلول های پلیمری و آلیاژهای پلیمری در اصل شبیه به هم هستند و هیچ اختلاف کیفی بین این دو حالت وجود ندارد. این موضوع ماهیت جامعی از جدایش فازی گرانروکشسان در مخلوهای نامتقارن دینامیکی را صرف نظر از منشأ عدم تقارن پیشنهاد می کند.

۱۰ مثال های بیشتر از جدایش فازی گرانروکشسان

در بخش پایانی این مقاله مروری، بهره گیری از پدیده جدایش فازی گرانروکشسان در طراحی سامانه های پلیمری به منظور استفاده در کاربردهای مختلف بیان شده است.

۱۰-۱ جدایش فازی القا شده با پلیمری شدن

اخیراً جدایش فازی ناشی از پلیمری شدن توجه فزاینده ای را از دیدگاه بنیادی و صنعتی به ویژه در حوزه چاپ سه بعدی و همچنین تهیه آلیاژهای رزین اپوکسی با گرمانرم ها یا لاستیک ها به خود جلب کرده است [7، 31-37]. منشأ این پدیده بسیار ساده است: فرض کنید مخلوطی همگن از دو مایع وجود دارد. اگر پلیمری شدن یکی از اجزا با استفاده از نور یا گرما آغاز شود، سهم آنتروپی اختلاط به طور قابل توجهی با ادامه پلیمری شدن کاهش می یابد. اثرات پلیمری شدن را می توان به عنوان تغییر زمانی در درجه پلیمری شدن NA جزء پلیمری شدن A در نظریه گنجانده. طبق نظریه میدان میانگین فلوری-هاگینز، انرژی آزاد

که اندامک‌های فاقد غشا در سیتوپلاسم و هسته را تشکیل می‌دهد از اهمیت قابل توجهی برخوردار است. اگرچه میعانات شبه‌مایع اغلب به صورت قطرات کروی ایجاد می‌شوند، اخیراً میعانات مختلف با مورفولوژی‌های شبکه‌مانند، از جمله دانه‌های پروتئین، اجسام موضعی‌سازی و مجموعه‌های سانتروزوم در سلول‌ها کشف شده‌اند. بنابراین، آنچه مورفولوژی جدایش فازی زیستی را تنظیم می‌کند، موضوع مهمی بوده که همچنان مبهم باقی مانده است. در این راستا اخیراً تاناکا [۴۳] بر اساس دانش جدایش فازی گرانروکشسان در فیزیک مواد نرم، پیشنهاد کرده که تفاوت در دینامیک مولکولی بین دو فاز زیستی، مورفولوژی میعانات را تنظیم می‌کند؛ بدین صورت که تفاوت‌های حرکتی کوچک و بزرگ بین دو فاز می‌تواند به ترتیب منجر به مورفولوژی‌های قطره‌مانند و شبکه‌مانند فاز اقلیت شده و انتخاب آن توسط عدم تقارن دینامیکی بین دو فاز تعیین می‌شود. همچنین نشان داده شد که تقسیم نامتقارن پلیمرهای بدون ساختار با وزن مولکولی بالا (به عنوان مثال، RNA پیام‌رسان) بین دو فاز، عدم تقارن دینامیکی بین فازها را افزایش می‌دهد تا الگوی شبکه‌مانندی از فاز کندتر تشکیل شود که ممکن است از طریق اتصال بین پلیمری تثبیت شود. در واقع تنها زمانی که عدم تقارن دینامیکی بین دو فاز به اندازه کافی قوی باشد، می‌توان ساختار شبکه فاز اقلیت را تشکیل داد. نتایج تجربی جدایش فاز تشکیل‌دهنده شبکه در سلول‌های زیستی نیز نشان داد که اجزای پلیمری بدون ساختار مانند mRNA و DNA نقش مهمی در جدایش فاز تشکیل‌دهنده شبکه ایفا می‌کنند. بر این اساس، ارتباط این نوع جدایش فازی در سلول‌های زیستی با جدایش فازی گرانروکشسان موضوع جالب و بسیاری نوبنی برای مطالعات دقیق بیشتر روی تأثیر گرانروکشسانی و عدم تقارن دینامیکی بر جدایش فازی زیستی به نظر می‌رسد.

نتیجه‌گیری

جدایش فازی گرانروکشسان نوع نسبتاً جدیدی از جدایش فازی است که ممکن است برای هر مخلوط نامتقارن دینامیکی شامل اجزای سریع یا کند جامعیت داشته باشد. عدم تقارن دینامیکی ممکن است در دو حالت حاصل شود: (۱) اختلاف زیاد بین اندازه ذاتی اجزای مخلوط و (۲) اختلاف زیاد بین دمای انتقال شیشه‌ای اجزاء. حالت اول عمدتاً در سیالات پیچیده مانند محلول‌های پلیمری رخ می‌دهد و حالت دوم در تمام مواد مانند پلیمرها، اکسیدها، فلزات و غیره. برای حالت نخست، جدایش فازی عموماً منجر به تشکیل شبکه‌های برهم‌کنشی عمر-بلند (ژل گذرا) از اجزای کند سامانه می‌شود، به شرطی که

طبیعی با جدایش فازی گرانروکشسان توضیح داد [۳، ۱۵]. غشاهای پلیمری در بیشتر موارد از محلول‌های پلیمری و از طریق جدایش فازی تشکیل می‌شوند. در این فرایند، جدایش فازی محلول‌های پلیمری با تبخیر حلال یا جایگزینی حلال خوب با حلال ضعیف (فرایند مرطوب) القا می‌شود. فرایند دوم در تولید لیاف گرانرو استفاده می‌شود. هنگامی که جدایش فازی آغاز می‌شود، اثرات گرانروکشسان وارد شده و منجر به تشکیل ساختارهای شبکه‌مانند یا اسفنج‌مانند فاز غنی از پلیمر می‌شود که به عنوان صافی مناسب هستند. سپس سازه‌های حاصل را می‌توان با روش‌های زیر دائمی کرد:

- تبخیر هم‌زمان حلال برای محلول پلیمری در طول جدایش فازی، که منجر به تبلور یا شیشه‌ای شدن پلیمرها می‌شود؛
- فرونشاندن بیشتر سامانه زیر T_g یا نقطه ذوب؛
- ترکیبی از فرایندهای دیگر مانند واکنش‌های اتصال عرضی.

۱۰-۳ اسفنج‌های پلاستیکی

اسفنج‌های پلاستیکی ساختاری اسفنجی (یا سلول مانند) دارد. فرایند تشکیل اسفنج پلاستیکی به این صورت است که ابتدا پلیمر جاذب حلال با نقطه جوش پایین تهیه شده و سپس دمای آن به بالاتر از نقطه جوش حلال افزایش می‌یابد که باعث ایجاد حباب در ماتریس پلیمری می‌شود. این حباب‌ها هسته‌گذاری کرده و اندازه آن‌ها افزایش می‌یابد، زیرا حلال بیشتری از طریق ماتریس پلیمری تأمین می‌شود. در این فرایند، به دلیل انتقال مایع - گاز حلال حجم کل نمونه منبسط شده و همچون جدایش فاز گرانروکشسان، الگو توسط شرایط توازن نیروی کشسان حاکم می‌شود [۴۱، ۴۲]. در واقع این پدیده به دلیل تقسیم تنش نامتقارن شدید است، زیرا حباب‌های گاز نمی‌توانند هیچ تنشی را تحمل کنند و فقط فاز پلیمری قادر به تحمل تنش مکانیکی است و بدین ترتیب الگوی سلول مانند شکل می‌گیرد. باید توجه داشته باشید که برهم‌کنش‌های کشسان ممکن است منجر به ساختار نسبتاً منظم شود، اما اسفنج‌های پلاستیکی با ساختار نامنظم معمولاً مانند جدایش فاز گرانروکشسان تشکیل می‌شوند. این روند کمی پیچیده است، اما فیزیک اساسی پشت این فرایند تشکیل اسفنج پلاستیکی، اساساً همان فیزیک پشت رخداد جدایش فازی گرانروکشسان است.

۱۰-۴ سلول‌های زیستی

شاید بتوان جدیدترین کاربرد جدایش فازی گرانروکشسان را استفاده از آن در تشخیص عوامل تنظیم‌کننده مورفولوژی جدایش فازی زیستی معرفی کرد. در واقع، جدایش فاز زیستی

گرانروکشسان مشخص شده است که تنش مکانیکی بالک، نشئت گرفته از اتصال اجزای کند مخلوط، نقش بسیار مهمی در تکامل الگوی جدایش فازی ایفا می کند. به علاوه مشخص شد که با استفاده از تحلیل تصاویر دیجیتال می توان مورفولوژی جدایش فازی را حین تکامل الگو ارزیابی و کنترل کرد.

غلظت به اندازه کافی بالا باشد و برهم کنش های جاذب بین آنها به اندازه کافی قوی باشد. این نوع از جدایش فازی برخلاف دیگر سازوکارهای معمولی جدایش فازی، این امکان را می دهد تا ساختار شبکه ای از فاز غنی از جزء کند تشکیل شود. این موضوع تأثیر فنی قابل توجهی بر تنظیم مورفولوژی در مواد چند فازی دارد. بر اساس شبیه سازی های عددی برای جدایش فازی

مراجع

1. Onuki A., Phase Transition Dynamics, Cambridge University Press, U.K., **2002**.
2. Utracki L., Favis B., Polymer Alloys and Blends, Marcel Dekker: New York, **1989**.
3. Tanaka H., Universality of Viscoelastic Phase Separation in Dynamically Asymmetric Fluid Mixtures, *Physical Review Letters*, 76, 787, **1996**.
4. Yoshimoto K., Taniguchi T., Viscoelastic Phase Separation Model for Ternary Polymer Solutions, *The Journal of Chemical Physics*, 154, **2021**.
5. Brunk A., Dünweg B., Egger H., Habrich O., Lukáčová-Medvid'ová M., Spiller D., Analysis of a Viscoelastic Phase Separation Model, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 33, 234002, **2021**.
6. Ge S., Samanta S., Li B., Carden G.P., Cao P.F., Sokolov A.P., Unravelling the Mechanism of Viscoelasticity in Polymers With Phase-Separated Dynamic Bonds, *ACS Nano*, 16, 4746-4755, **2022**.
7. Surendran A., Joy J., Parameswaranpillai J., Anas S., Thomas S., An Overview of Viscoelastic Phase Separation in Epoxy Based Blends, *Soft Matter*, 16, 3363-3377, **2020**.
8. Tanaka H., Critical Dynamics and Phase Separation Kinetics in Dynamically Asymmetric Binary Fluids: New Dynamic Universality Class for Polymer Mixtures or Dynamic Crossover?, *The Journal of Chemical Physics*, 100, 5323-5337, **1994**.
9. Tanaka H., Nakanishi Y., Takubo N., Nonuniversal Nature of Dynamic Critical Anomaly in Polymer Solutions, *Physical Review E*, 65, 021802, **2002**.
10. Kostko A., Anisimov M., Sengers J., Dynamic Crossover to Tricriticality and Anomalous Slowdown of Critical Fluctuations by Entanglements in Polymer Solutions, *Physical Review E*, 66, 020803, **2002**.
11. Furukawa A., Viscoelastic Effect on Hydrodynamic Relaxation in Polymer Solutions, *Journal of the Physical Society of Japan*, 72, 209-212, **2003**.
12. Furukawa A., Dynamic Critical Phenomena of Polymer Solutions, *Journal of the Physical Society of Japan*, 72, 1436-1445, **2003**.
13. Tanaka H., Araki T., Viscoelastic Phase Separation in Soft Matter: Numerical-Simulation Study On Its Physical Mechanism, *Chemical Engineering Science*, 61, 2108-2141, **2006**.
14. Tanaka H., Unusual Phase Separation in a Polymer Solution Caused by Asymmetric Molecular Dynamics, *Physical Review Letters*, 71, 3158, **1993**.
15. Tanaka H., Viscoelastic Model of Phase Separation, *Physical Review E*, 56, 4451, **1997**.
16. Tanaka H., Viscoelastic Phase Separation, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12, R207, **2000**.
17. Tanaka H., Viscoelastic Phase Separation in Soft Matter and Foods, *Faraday Discussions*, 158, 371-406, **2012**.
18. Tanaka H., Viscoelastic Model of Phase Separation in Colloidal Suspensions and Emulsions, *Physical Review E*, 59, 6842, **1999**.
19. Heydarnezhad H.R., Mohammadi N., Arbe A., Alegria A., How Does Microstructural Design Affect The Dynamics and Rheology of Segmented Polyurethanes?, *Macromolecules*, 53, 5381-5398, **2020**.
20. Heydarnezhad H.R., Mohammadi N., Alegria A., Non-Einstein Rheology in Segmented Polyurethane Nanocomposites, *Macromolecules*, 54, 2783-2796, **2021**.
21. Jackle J., Pieroth M., Theory of Structural Evolution in Viscoelastic Binary Liquid Mixtures After a Temperature Jump, *Zeitschrift Physik B Condensed Matter*, 72, 25-39, **1988**.
22. Sappelt D., Jackle J., Spinodal Decomposition with Formation of a Glassy Phase, *EPL (Europhysics Letters)*, 37, 13, **1997**.
23. Sappelt D., Jackle J., Computer Simulation Study of Phase Separation in a Binary Mixture with a Glass-Forming Component, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 240, 453-479, **1997**.
24. Sappelt D., Jackle J., Percolation Inversion in Spinodal Decomposition of Mixtures With Strong Kinetic Asymmetry, *Polymer*, 39, 5253-5256, **1998**.
25. De Gennes P., Dynamics of Entangled Polymer Solutions. I. The Rouse Model, *Macromolecules*, 9, 587-593, **1976**.
26. De Gennes P., Dynamics of Entangled Polymer Solutions. II. Inclusion of Hydrodynamic Interactions, *Macromolecules*, 9, 594-598, **1976**.
27. Brochard F., De Gennes P., Dynamical Scaling for Polymers in Theta Solvents, *Macromolecules*, 10, 1157-1161, **1977**.
28. Onuki A., Elastic Effects in the Phase Transition of Polymer Solutions Under Shear Flow, *Physical Review Letters*, 62, 2472, **1989**.
29. Onuki A., Phase Transitions of Fluids in Shear Flow, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9, 6119, **1997**.
30. Doi M., Onuki A., Dynamic Coupling Between Stress and Composition in Polymer Solutions and Blends, *Journal de Physique II*, 2, 1631-1656, **1992**.
31. Sicher A., Ganz R., Menzel A., Messmer D., Panzarasa G., Feofilova M., Prum R.O., Style R.W., Saranathan V., Rossi

- R.M., Structural Color From Solid-State Polymerization-Induced Phase Separation, *Soft Matter*, 17, 5772-5779, **2021**.
32. Dong Z., Cui H., Zhang H., Wang F., Zhan X., Mayer F., Nestler B., Wegener M., Levkin P.A., 3D Printing of Inherently Nanoporous Polymers via Polymerization-Induced Phase Separation, *Nature Communications*, 12, 247, **2021**.
33. Deore B., Sampson K.L., Lacelle T., Kredentser N., Lefebvre J., Young L.S., Hyland J., Amaya, J. Tanha R.E., Malenfant P.R., Direct Printing of Functional 3D Objects Using Polymerization-Induced Phase Separation, *Nature Communications*, 12, 55, **2021**.
34. Johnson R.M., Smaldone R.A., It's Not Just a Phase: Shaping the Future of 3D Photoprinted Polymers With Polymerization-Induced Phase Separation, *Polymer International*, **2024**.
35. Brosch S., Belardo S., Mertens A.K., Linkhorst J., Wessling M., In Situ Visualization of Polymerization-Induced Phase Separation for 3D-Printing of Porous Architectures, *Macromolecules*, 57, 1220-1228, **2024**.
36. Leguizamon S.C., Powers J., Ahn J., Dickens S., Lee S., Jones B.H., Polymerization-induced Phase Separation in Rubber-Toughened Amine-Cured Epoxy Resins: Tuning Morphology from the Nano-To Macro-Scale, *Macromolecules*, 54, 7796-7807, **2021**.
37. Reghunadhan A., Datta J., Kalarikkal N., Thomas S., Development of Nanoscale Morphology and Role of Viscoelastic Phase Separation on the Properties of Epoxy/Recycled Polyurethane Blends, *Polymer*, 117 96-106, **2017**.
38. Agarwal S., Srivastava S., Joshi S., Tripathi S., Singh B.P., Pandey K.K., Manohar R., A Comprehensive Review on Polymer-Dispersed Liquid Crystals: Mechanisms, Materials, and Applications, *ACS Materials Au*, 5, 88-114, **2024**.
39. Tsurusawa H., Russo J., Leocmach M., Tanaka H., Formation of Porous Crystals via Viscoelastic Phase Separation, *Nature materials*, 16, 1022-1028, **2017**.
40. Hairch Y., El Afif A., Mesoscopic Modeling of Mass Transport in Viscoelastic Phase-Separated Polymeric Membranes Embedding Complex Deformable Interfaces, *Journal of Membrane Science*, 596 117589, **2020**.
41. Guidolin C., Mac Intyre J., Rio E., Puisto A., Salonen A., Viscoelastic Coarsening of Quasi-2D Foam, *Nature Communications*, 14, 1125, **2023**.
42. Yi X., Kong L., Dong X., Zuo X., Kuang X., Feng Z., Wang D., Polymerization Induced Viscoelastic Phase Separation of Porous Phenolic Resin From Solution, *Polymer International*, 65, 1031-1038, **2016**.
43. Tanaka H., Viscoelastic Phase Separation in Biological Cells, *Communications Physics*, 5, 167, **2022**.

مروری بر سامانه‌های اپوکسی-گرمانرم: دسته‌بندی جدیدی از مورفولوژی و تاثیر آن بر چقرمگی

شهرزاد مهدی‌زاده فرسنگی، مهرزاد مرتضایی* و حسن فتاحی
دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، پژوهشکده مهندسی
کامپوزیت، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

رزین‌های اپوکسی به دلیل دارا بودن استحکام مکانیکی بالا، پایداری حرارتی مناسب و چسبندگی عالی، در صنایع مختلفی همچون هوافضا، خودروسازی و الکترونیک کاربرد گسترده‌ای دارند. با این حال، ماهیت شکننده‌ی آن‌ها محدودیت‌هایی را در برخی از کاربردهای مهندسی ایجاد کرده است. یکی از راهکارهای مؤثر برای بهبود چقرمگی این رزین‌ها، ترکیب آن‌ها با پلیمرهای گرمانرم و مهندسی مورفولوژی در سطح میکرو و نانو است.

این مقاله به بررسی تاثیر مورفولوژی‌های مختلف در آمیزه‌های اپوکسی-گرمانرم بر چقرمگی این سامانه‌ها پرداخته و دسته‌بندی جدیدی از مورفولوژی‌ها را ارائه می‌دهد. همچنین، روش‌های بهینه‌سازی مورفولوژی و چالش‌های موجود در این حوزه مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در نهایت، مسیرهای پژوهشی آینده برای توسعه‌ی سامانه‌های اپوکسی-گرمانرم با چقرمگی بهینه پیشنهاد شده‌اند.

واژه‌های کلیدی:

رزین اپوکسی،
گرمانرم،
چقرمگی،
مورفولوژی،
آمیزه

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Mhmorteza@gmail.com

۱ مقدمه

رزین‌های اپوکسی به دلیل خواص برجسته‌ای همچون استحکام مکانیکی بالا، چسبندگی عالی و پایداری حرارتی مناسب، به عنوان یکی از پرکاربردترین پلیمرهای گرماسخت در صنایع مختلف از جمله هوافضا، خودروسازی، صنایع الکترونیک و ... شناخته می‌شوند [۱، ۲]. با این حال، این رزین‌ها به دلیل ماهیت شکننده خود و مقاومت پایین در برابر ضربه و شکست [۳]، در کاربردهایی که به چقرمگی بالا نیاز دارند، با محدودیت‌هایی مواجه هستند. از این رو، اصلاح خواص این مواد با استفاده از افزودنی‌های مختلف [۴-۶]، همواره مورد توجه پژوهشگران و مهندسان بوده است.

یکی از روش‌های کارآمد برای بهبود چقرمگی رزین‌های اپوکسی، افزودن گرمانرم‌ها به این سامانه‌ها است [۷، ۸]. مطابق با بررسی‌ها، با وجود خواص مطلوب گرمانرم‌ها و افزودن آن‌ها به رزین اپوکسی، در برخی موارد خواص به دست آمده کمتر از حد انتظار بوده است که این مشکل ریشه در مورفولوژی سامانه دارد [۹]. گرمانرم‌ها می‌توانند از طریق ایجاد تغییرات مورفولوژی در رزین اپوکسی، با توجه به نوع، مقدار و نحوه توزیع گرمانرم‌ها و شرایط فرایندی سامانه، بهبود قابل توجهی در خواص نهایی، به ویژه چقرمگی، ایجاد کنند [۱۰].

این مقاله با هدف بررسی نقش مهندسی مورفولوژی گرمانرم در بهبود چقرمگی رزین اپوکسی تدوین شده است. در این راستا، مورفولوژی برای افزایش چقرمگی به سه دسته جدید (آلیاژ و آمیزه با مورفولوژی تک فاز یا جدایی فازی تنظیم شده، چندسازه با مورفولوژی سطح مشترک و چندسازه (Composite) با مورفولوژی فاز مشترک) طبقه‌بندی شده و تأثیر نوع مورفولوژی گرمانرم بر چقرمگی مورد مطالعه قرار گرفته است. این بررسی می‌تواند زمینه‌ساز بهبود طراحی مواد چندسازه‌ای و چسب فیلمی با عملکرد بهتر برای کاربردهای گسترده صنعتی باشد.

۲ اهمیت چقرمگی در رزین‌های اپوکسی

رزین‌های اپوکسی به دلیل ویژگی‌های برجسته‌ای مانند استحکام مکانیکی بالا، چسبندگی عالی، مقاومت شیمیایی و پایداری ابعادی مطلوب، در صنایع مختلف از جمله هوافضا و خودروسازی کاربرد گسترده‌ای دارند [۱۱]. همچنین، این رزین‌ها به عنوان زمینه در چندسازه‌های سازه‌ای و چسب‌های فیلمی استفاده می‌شوند [۱۱، ۱۲]. برای جبران نقص در چقرمگی اپوکسی‌ها، هر دو روش چقرمه‌کنندگی همگن و ناهمگن اپوکسی‌ها مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. به طور کلی، وارد کردن فاز دوم به زمینه اپوکسی، روشی موثر برای بهبود چقرمگی

اپوکسی‌های پخت شده در نظر گرفته می‌شود [۱۳].

۳ نقش گرمانرم‌ها در بهبود چقرمگی

در شکل ۱ نمایشی از سازوکار افزایش استحکام و چقرمگی پلیمرها با توجه به انواع افزودنی‌ها، برای درک بهتر مطلب آمده است. درک این سازوکارها از اهمیت بالایی برخوردار است. تصویر ارائه شده، این دو دسته سازوکار را در ناحیه ترک مواد پلیمری به تصویر می‌کشد. سازوکارهای چقرمگی که به افزایش توانایی مواد در تحمل شکست کمک می‌کنند، شامل موارد زیر است:

لیف‌ها (Filaments) در هنگام شکست که موجب جذب انرژی می‌شود (Pull out)،

پل‌سازی ترک‌ها که باعث توزیع بهتر تنش و مقاومت در برابر شکست می‌شود (Crack Bridging)،

اصطکاک بین پرکننده‌ها که مانع حرکت ترک‌ها می‌شود (Fric-tion Between Fillers)،

ایجاد ترک‌های میکروسکوپی که مرحله‌ای برای توزیع بار و جذب انرژی شکست هستند (Microcracking)،

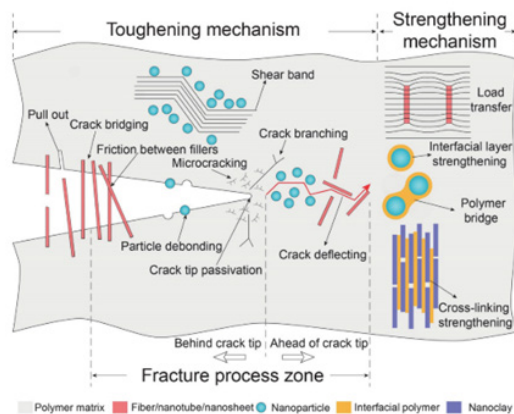
جدا شدن ذراتی که به توزیع بهتر تنش کمک می‌کند (Particle Debonding)،

غیرفعال شدن نوک ترک که از گسترش آن جلوگیری می‌کند (Crack Tip Passivation)،

انشعاب ترک‌ها که مسیرهای گسترش آن را پیچیده‌تر می‌کند (Crack Branching).

سازوکارهای استحکام بخشی به مقاومت مواد کمک می‌کنند و شامل این موارد می‌باشد:

میان اجزاء مختلف برای بهبود قدرت مواد بار را انتقال می‌دهد (Load Transfer)،



شکل ۱) نمودار نمایش سازوکار استحکام بخشی و چقرمگی زمینه پلیمری [۱۴].

آسیب، انتشار و جذب انرژی موضوع بسیار مهمی است [۲۰]. به طور کلی، آسیب یک قطعه، به شدت به مورفولوژی بستگی دارد و مورفولوژی ذرات نیز به نوع اختلاط و در نتیجه نوع پراکندگی و توزیع ذرات در زمینه بستگی دارد [۲۱].

هنگامی که دو یا چند ماده پلیمری با هم مخلوط می‌شوند، به دلیل تفاوت در ماهیت این مواد بسته به عواملی مانند ترکیب درصد، دما و فشار، جدایی فازی رخ داده و تنظیم می‌شود. جدایی فاز نیز منجر به ایجاد مورفولوژی می‌شود [۲۲]. بسته به نوع مواد، شرایط فرایندی (محلولی و مذاب) و عوامل فرایندی (دما، سرعت و فشار) مورفولوژی‌های متفاوتی ایجاد می‌شود. سامانه ایجاد شده از چندسازه تا آلیاژ متناسب با شکل ۲ اتفاق می‌افتد.

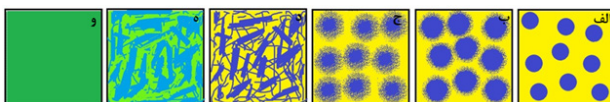
شکل ۲ الف، سامانه چندسازه‌ای زمانی اتفاق خواهد افتاد که، شرایط فرایندی به گونه‌ای باشد که ذرات گرماترم با زمینه اپوکسی اتصال سطح دارند و نفوذی رخ نداده است (دمای محیط و زمان کم). شکل ۲ ب و ج، سامانه چندسازه‌ای با فاز میانی کم زمانی اتفاق خواهد افتاد که شرایط فرایندی به گونه‌ای اعمال شده است که فقط مقدار کمی از اپوکسی در ذرات گرماترم نفوذ کرده است (دمای محیط و زمان زیاد یا دمای نزدیک به T_g یا بالاتر و زمان متوسط). شکل ۲ د، سامانه مخلوط امتزاج‌ناپذیر زمانی است که اپوکسی کاملاً در بخش بی‌نظم گرماترم نیمه‌بلوری نفوذ کرده است، اما در بین بلورها نفوذ نکرده است. شکل ۲ ه، سامانه مخلوط امتزاج‌پذیر زمانی است که علاوه بر نفوذ اپوکسی در بخش بی‌نظم پلی‌آمید، اپوکسی در بین بلورها نیز کاملاً نفوذ کرده است. شکل ۲ و سامانه آلیاژی زمانی است که اختلاط محلولی بوده است و یا اختلاط مکانیکی با دمای بالای ذوب صورت گرفته است.

در این پژوهش، سه نوع مورفولوژی مورد بررسی قرار خواهد گرفت:

الف) مورفولوژی سطح مشترک در چندسازه،

ب) مورفولوژی فاز مشترک در چندسازه،

ج) مورفولوژی تک‌فاز یا جدایی فازی تنظیم شده در آلیاژ و آمیزه. با توجه به توضیحات ارائه شده در مورد تأثیر زمان و دما، می‌توان با تنظیم این دو متغیر در دو شرایط فرایندی اصلی، یعنی:



شکل ۲) سامانه چندسازه‌ای با اتصال سطحی، (ب) سامانه چندسازه‌ای با فاز میانی، (ج) سامانه چندسازه‌ای با فاز میانی عمیق، (د) سامانه مخلوط امتزاج‌ناپذیر، (ه) سامانه مخلوط امتزاج‌پذیر که از فاز غنی از اپوکسی و غنی از پلی‌آمید تشکیل شده است. (و) سامانه آلیاژی.

تقویت لایه‌های مرزی بین اجزاء که باعث جلوگیری از شکست می‌شود (Interfacial Layer Strengthening)،

پل‌های پلیمری که می‌توانند بارهای بیشتری را تحمل کنند (Polymer Bridge)،

پیوندهای عرضی که به سخت‌تر شدن و بهبود مقاومت مواد کمک می‌کنند (Cross-Linking Strengthening).

همچنین در این شکل ناحیه فرآیند شکست (Fracture Process Zone) به دو بخش "قبل" و "بعد" از نوک ترک تقسیم می‌شود و نشان‌دهنده رفتار ترک در منطقه‌ای است که فرآیند شکست در آن اتفاق می‌افتد. در مجموع، درک این سازوکارها به پژوهشگران و مهندسان کمک می‌کند تا با استفاده از ترکیبات مختلف، خواص مکانیکی مواد پلیمری را بهینه‌سازی کنند و توانایی آن‌ها را در برابر شکست افزایش دهند.

بسته به وضعیت مکانیکی نوک ترک، چقرمگی شکست چندسازه‌های اپوکسی اصلاح شده توسط چقرمه‌کننده‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است [۱۳]. پلیمرهای لاستیکی [۱۵، ۱۶] یا گرماترم [۱۷، ۱۸] افزوده شده به زمینه اپوکسی، با سازوکارهای اتلاف انرژی در جلوی نوک ترک و پشت نوک ترک (با توجه به نوع مورفولوژی)، سبب افزایش چقرمگی شکست چندسازه می‌شوند. با این حال، گرماترم‌ها علاوه بر تنوع وسیع‌تری از سازوکارهای چقرمگی، مانند: (۱) پین کردن ترک (Crack Pinning)، (۲) پل زدن بین ذرات (Particle Bridging)، (۳) رشد حباب پلاستیک (Plastic Void Growth)، (۴) انحراف مسیر ترک (Crack Path Deflection) [۱]، (۵) تسلیم ذرات (Particle Yielding)، (۶) ایجاد ریزترک (Microcracking) [۱۹] و (۷) تغییر شکل پلاستیک و ... چقرمگی شکست اپوکسی‌ها را بدون تأثیر قابل توجهی بر سایر خواص مکانیکی، افزایش می‌دهند. بنابراین، اصلاح خواص رزین اپوکسی با استفاده از افزودنی‌های مختلف، به ویژه گرماترم‌ها، به‌عنوان راهکاری مؤثر مطرح شده است. تحقیقات نشان می‌دهد که افزودن گرماترم‌ها به زمینه اپوکسی می‌تواند به طور قابل توجهی چقرمگی و مقاومت به ضربه این مواد را افزایش دهد. نوع، مقدار و نحوه توزیع گرماترم‌ها در زمینه اپوکسی از عوامل کلیدی تأثیرگذار بر خواص نهایی محسوب می‌شوند.

۴. انواع سامانه‌های مورفولوژی

مورفولوژی می‌تواند بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی مانند استحکام، چقرمگی، انعطاف‌پذیری، سفتی، مقاومت در برابر خوردگی، رفتار در دماهای بالا/پایین و مقاومت در برابر سایش تأثیر بگذارد. در سازوکارهای چقرمگی چندسازه‌ها، شروع

همچنین در مطالعات اخیر، ماتیس و همکارانش [۲۶] روشی را برای تنظیم مورفولوژی نهایی سامانه گرماسخت/گرمانرم پیشنهاد کرده‌اند. این روش مبتنی بر ترکیب رویکردهای مختلف با توجه به میل ترکیبی است که با عوامل حلالیت (χ)، گرانیوی سامانه‌ها، سینتیک پخت اپوکسی و تعیین نقطه ژل مشخص می‌شود.

در این مورد، جدایی فاز به صورت تنظیم شده و با استفاده از فرآیندهای حلالی یا مذاب انجام می‌شود. این نوع مورفولوژی می‌تواند به بهبود چقرمگی کمک کند. مطالعات نشان داده‌اند که جدایی فاز به صورت اسپینودال یا هسته‌گذاری و رشد می‌تواند به افزایش چقرمگی منجر شود.

لازم به ذکر است که علاوه بر تاثیر نوع مورفولوژی ایجاد شده در این سامانه، ماهیت مورفولوژی نیز بر خواص و چقرمگی تأثیرگذار است. با توجه به نوع گرمانرم، رزین و تمایل این دو به یکدیگر (بر اساس عوامل حلالیت)، پس از ایجاد جدایی فاز در سامانه، دو فاز غنی از رزین و غنی از گرمانرم تشکیل می‌شود. میزان رزین در فاز غنی از گرمانرم و میزان گرمانرم در فاز غنی از رزین و همچنین برهم‌کنش این دو در فازهای ایجاد شده، بر خواص نهایی بسیار مؤثر است.

با توجه به این موضوع، در پژوهش بروکر و همکارانش، برای تشخیص میزان اپوکسی در فاز پلی‌آمید، تصاویر AFM با استفاده از تجزیه و تحلیل در نرم افزار Global Lab Image ۲ مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این نرم افزار درصد مساحت تصویر متعلق به هر فاز را با توجه به رنگ آن محاسبه می‌کند و کسر مساحت فاز برابر با کسر حجمی آن فاز در نظر گرفته می‌شود [۱۸].

زمانی که سامانه‌ی آلیاژ و آمیزه با مورفولوژی تک‌فاز یا جدایی فاز تنظیم شده وجود دارد، با توجه به نوع سامانه و ایجاد بلورها در مقیاس نانومتری، ترک رفتارهای متفاوتی از خود نشان می‌دهد. انتظار می‌رود در این پژوهش، با بررسی مورفولوژی گرمانرم، بتوان به خواص مکانیکی مطلوب، به‌ویژه چقرمگی مورد نظر دست یافت و دلیل افزایش چقرمگی را با توجه به سازوکارهای چقرمگی متفاوت، تحلیل و بررسی نمود.

ب) چندسازه با مورفولوژی سطح مشترک: چندسازه با مورفولوژی سطح مشترک زمانی ایجاد می‌شود که گرمانرم در شکل‌های مختلفی مانند ذرات استوانه‌ای، کروی و ... به اپوکسی اضافه می‌شود و در سطح مشترک این ذرات با رزین با توجه به ساختار آن پیوندهای مختلف فیزیکی، هیدروژنی و اشتراکی برقرار می‌شود. ایجاد این پیوندها به نوع مواد، دما و زمان پخت بستگی دارد. گرمانرم پلی‌آمید به صورت الیاف [۲۷، ۲۸]، نانوالیاف [۲۹] و ذرات پودری [۳۰، ۳۱] در اندازه ریز به رزین اپوکسی افزوده می‌شود. این ذرات سبب افزایش چقرمگی

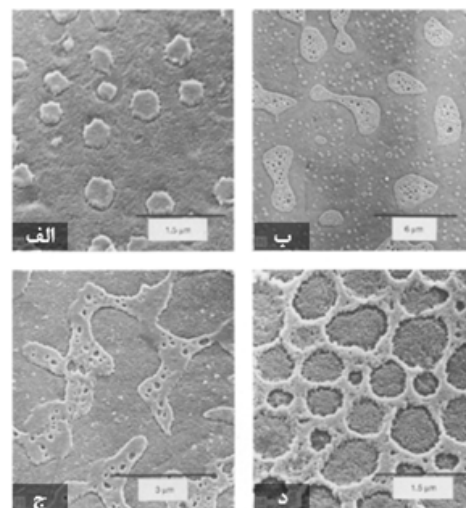
(۱) شرایط فرایندی اختلاط،

(۲) شرایط فرایندی پخت،

به مورفولوژی مورد نظر دست یافت.

در ادامه، به تشریح این سه نوع مورفولوژی پرداخته شده است: الف) مورفولوژی تک‌فاز یا جدایی فاز تنظیم شده در آلیاژ و آمیزه: آلیاژ و آمیزه با مورفولوژی تک‌فاز یا جدایی فاز تنظیم شده زمانی ایجاد می‌شود که فرایند به صورت حلالی انجام شده باشد یا فرایند مذاب در دمایی بالاتر از دمای ذوب مواد پلیمری صورت گرفته باشد. انحلال و جدایی فازها با سه متغیر درجه حرارت، فشار و غلظت تنظیم می‌شوند. جدایی فاز به دو صورت جدایی فاز اسپینودال (Spinodal Decomposition) و هسته‌گذاری و رشد رخ می‌دهد. جدایی فاز در حالت اسپینودال به صورت به هم پیوسته (Co-continuous) است، در حالی که در حالت هسته‌گذاری و رشد به صورت قطره-زمینه ظاهر می‌شود که حالت دوم بیشتر به افزایش چقرمگی کمک می‌کند.

ایجاد و تنظیم مورفولوژی‌های متفاوت در سامانه‌های گرماسخت/گرمانرم [۹، ۲۳، ۲۴] در مقالات متعدد نشان داده شده است (شکل ۳). به عنوان مثال، در سامانه اپوکسی/پلی‌آمید دو فاز غنی از رزین اپوکسی و غنی از پلی‌آمید [۱۸] یا حتی سه فاز شامل پلی‌آمید بلوری، فاز اپوکسی/پلی‌آمید شبکه‌ای و فاز اپوکسی با پیوند عرضی [۲۵] وجود دارد و این چند فاز بودن سبب افزایش چقرمگی شده است.

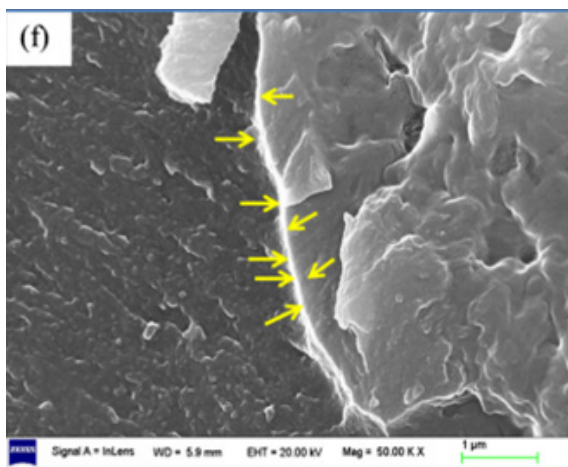


شکل ۳) ریزساختارهای سامانه تک جزئی اپوکسی: (الف) ریزساختار ذرات فاز دوم ذرات غنی از گرمانرم در ماتریس غنی از اپوکسی پیوسته. (ب) ریزساختارهای ذرات معلق و پیوسته. (ج) ریزساختار پیوسته که در آن هر دو فاز غنی از گرمانرم و غنی از اپوکسی ماهیت پیوسته دارند. (د) فاز دوم ریزساختار معکوس، فاز ذرات غنی از اپوکسی در فاز پیوسته زمینه غنی از گرمانرم [۲۴].

زمینه به ذره برخورد کند، برگردد و به ذره دیگری برخورد کند تا انرژی‌اش تلف شود. (۳) ترک از زمینه به ذره برخورد کند و ذره را دور بزند و برگردد یا انرژی‌اش تلف شود. (۴) ترک از زمینه به ذره برخورد کند و وارد ذره شود. (۵) ترک از زمینه به ذره برخورد کند و به ریزترک‌ها تبدیل شود. (۶) ترک به ذره برخورد کند و سبب تغییر شکل ذره شود. (۷) ترک به ذره برخورد کند و ذره را هل دهد و انرژی‌اش تلف شود و ...

چندسازه با مورفولوژی فاز مشترک: مورفولوژی فاز مشترک زمانی ایجاد می‌شود که دو ماده، با توجه به ساختار و شرایط فرایندی، در هم نفوذ کنند. هنگامی که یک گرماترم و رزین در کنار هم قرار می‌گیرند، به دلیل غلظت و وزن مولکولی متفاوتی که دارند، گرماترم به دلیل غلظت بیشتر تمایل به نفوذ در رزین دارد و رزین نیز به دلیل وزن مولکولی کم، تمایل به نفوذ در حجم آزاد زنجیره‌های گرماترم دارد. با توجه به ماهیت مواد، دما و زمان فرایند و پخت، میزان نفوذ، اندازه و ایجاد پیوندهای فیزیکی، هیدروژنی و اشتراکی در فاز مشترک و ارتباط آن با خواص نهایی تعیین می‌شود.

در هنگام نفوذ رزین به گرماترم، این گرماترم متورم می‌شود. نمودار تورم یک پلیمر در مقابل حلال یا پلیمر دیگر از دو بخش سینتیکی و ترمودینامیکی تشکیل شده است. بخش سینتیکی شامل سرعت نفوذ نفوذکننده‌ها به درون پلیمر است و توسط شیب بخش خطی نمودار تورم تا ۵۰ درصد از حالت تعادل مشخص می‌شود. بخش ترمودینامیکی نیز شامل بخش خطی نمودار تورم در حالت تعادل است و توسط شاخصی ترمودینامیکی به نام شاخص حلالیت پلیمر-حلال یا پلیمر-پلیمر (χ) شناخته می‌شود. این موارد کاملاً به ساختار رزین و



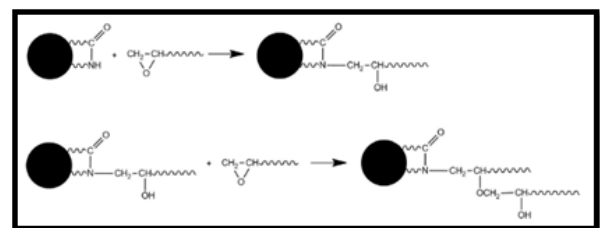
شکل ۵) در این تصویر پیکان‌ها به سطح مشترک PA و زمینه EP/PES اشاره می‌کنند [۳۰].

اپوکسی می‌شوند. در پژوهش لیو و بیلرگی، زمانی که ذرات کروی در اندازه حدود ۲۰ میکرومتر و مقدار ۱۰ الی ۲۰ phr به صورت اختلاط مکانیکی به رزین اپوکسی افزوده می‌شود [۳۰، ۳۱] و چندسازه اپوکسی و پلی‌آمید را تشکیل می‌دهد، چقرمگی افزایش می‌یابد. مشاهده شده است هرچه پیوند بین سطح دو ماده بیشتر باشد، چقرمگی افزایش می‌یابد. در پژوهش لیو [۳۰]، پیوند شیمیایی و واکنش‌های احتمالی بین پلی‌آمید و زمینه اپوکسی که در سطح دایره‌ای ریزذرات پلی‌آمید وجود دارد، در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. واکنش‌های باز کردن حلقه بین گروه‌های اپوکسی و گروه‌های آمید پلی‌آمید رخ داده‌است که منجر به گیر انداختن ریزذرات پلی‌آمید در شبکه اپوکسی شده است.

بنابراین، در هنگام پساپخت چندسازه‌های پلیمری تقویت شده با الیاف در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد (نزدیک به پیک گرما ذوب در منحنی DSC ترکیب پلی‌آمید و زمینه اپوکسی)، می‌توان پیوند سطحی قوی بین پلی‌آمید و زمینه اپوکسی ایجاد کرد. همچنین با بررسی تصویر شکست با آزمون SEM مشاهده شده‌است (شکل ۵) که هیچ فاصله‌ای بین ذرات پلی‌آمید با اپوکسی وجود ندارد و این ذرات به هم چسبیده‌اند که با توجه به شرایط فرایندی به دو دلیل پیوند هیدروژنی و اشتراکی میان اپوکسی و پلی‌آمید بوده است. همین موضوع دلیل مفید بودن ذرات پلی‌آمید برای افزایش چقرمگی است.

در این حالت از مورفولوژی، گرماترم‌ها به شکل ذرات مختلف به اپوکسی اضافه می‌شوند و پیوندهای فیزیکی و شیمیایی بین آن‌ها و رزین ایجاد می‌شود. تحقیقات نشان می‌دهد که هرچه پیوند بین سطح دو ماده بیشتر باشد، چقرمگی به‌طور قابل توجهی افزایش پیدا می‌کند [۳۰].

زمانی که سامانه چندسازه‌ای با اتصال سطحی وجود دارد، با توجه به برهمکنش‌هایی که میان زمینه اپوکسی و ذرات گرماترم است ترک می‌تواند حالت‌های مختلفی داشته باشد. (۱) ترک از زمینه به ذره برخورد کند و برگردد و انرژی‌اش تلف شود. (۲) ترک از



شکل ۴) واکنش‌های سطحی احتمالی بین ریزذرات پلی‌آمید و زمینه اپوکسی [۳۰]

گرمانرم بستگی دارد. هرچه تمایل این دو ماده به هم بیشتر باشد، میزان نفوذ نیز بیشتر خواهد بود.

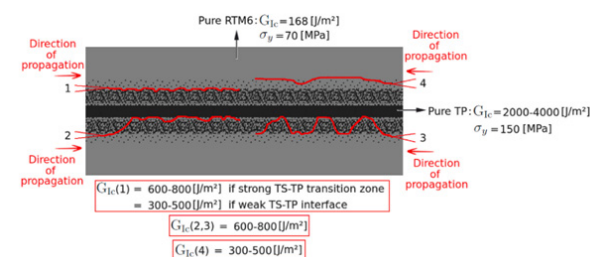
در پژوهش ولپه و همکارانش [۳۲] ترکیب (Assembling) مخلوط گرمانرم‌ها با گرماسخت‌ها از طریق نفوذ میانی تنظیم شده با پلی‌اترایمید (PEI) و اپوکسی RTM6 بررسی شده است. منشاء اصلی مقاومت در برابر ترک، با تجزیه و تحلیل مسیر ترک در رابطه با مورفولوژی و شکست در فاز میانی مشخص شده است. ترک در داخل یک گرادیان مورفولوژیکی شامل غلظت نسبتاً کم PEI به دام افتاده است. آن‌چه در شکل ۶ ارائه شده است تمام مسیر ترک موجود در ناحیه بین انتشار را نشان می‌دهد.

شکل ۶ حالت مختلف انتشار ترک بسته به این‌که فاز میانی رفتار چقرمه یا شکننده‌ای از خود نشان می‌دهد [۳۲].

در پژوهش ولپه [۳۲] و همکارانش در شکل ۶ توزیع چقرمگی شکست (GIC) و تنش تسلیم (σ_y) فاز میانی دو ماده RTM6 و PEI، نشان داده شده است. در این ناحیه، سه بخش متمایز قابل شناسایی است: ناحیه غنی از RTM6، ناحیه انتقال هم‌پیوسته و ناحیه غنی از PEI. بررسی نمودار نشان می‌دهد ترک زمانی که در ناحیه غنی از گرمانرم (PEI) منتشر می‌شود، در معرض دو مانع عمده قرار می‌گیرد: چقرمگی شکست بالا در ناحیه غنی از PEI و تنش تسلیم کمتر در ناحیه انتقالی.

چقرمگی شکست بالا در ناحیه غنی از PEI: این ویژگی مانع از عبور ترک از PEI خالص می‌شود، زیرا انرژی مورد نیاز برای انتشار ترک در این ناحیه به شدت افزایش می‌یابد. علاوه بر این، نزدیک شدن ترک به این مرز باعث ایجاد تغییر جهت در مسیر رشد آن می‌شود، که مؤلفه‌ای از نوع شکست حالت II را معرفی می‌کند. این مسئله به افزایش مقاومت در برابر انتشار ترک کمک کرده و پیشروی ترک را کاهش می‌دهد.

تنش تسلیم کمتر در ناحیه انتقالی: فاز میانی دو ماده RTM6 و PEI دارای یک تنش تسلیم حداقل است که می‌تواند به‌عنوان نقطه‌ای برای به دام افتادن ترک عمل کند. این ناحیه دارای یک ساختار هم‌پیوسته است که در آن تغییرات تدریجی در ترکیب،

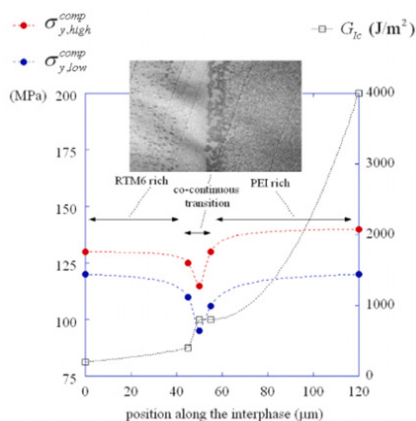


شکل ۶ نمودار تخریب گرمایی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی.

باعث توزیع متفاوتی از خواص مکانیکی می‌شود. از سوی دیگر، ترک نمی‌تواند از ناحیه انتقالی به سمت ناحیه غنی از RTM6 نیز عبور کند، زیرا در این ناحیه استحکام و تنش تسلیم اطراف بالاتر است. در نتیجه، مسیر رشد ترک محدود شده و به‌جای انتشار مستقیم، ترک درون ناحیه میانی به دام می‌افتد.

این رفتار مکانیکی به طور مستقیم تأثیر ترکیب‌بندی میکروسکوپی و توزیع تنش را نشان می‌دهد و درک عمیق‌تری از چقرمگی شکست در سامانه‌های چندفازی ارائه می‌دهد. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که این نوع مورفولوژی فاز مشترک [۳۳] می‌تواند سبب به‌دام‌انداختن ترک‌ها و افزایش چقرمگی شود. نتایج تحقیقات مختلف هنگام بررسی انواع مورفولوژی در رزین اپوکسی نشان می‌دهد که مهندسی مورفولوژی گرمانرم‌ها در رزین اپوکسی می‌تواند به‌طور مؤثری چقرمگی آن‌ها را بهبود بخشد. تنظیم دقیق نوع و توزیع گرمانرم‌ها در ماتریس اپوکسی می‌تواند به طراحی مواد جدید با عملکرد بهتر برای کاربردهای صنعتی منجر شود. این یافته‌ها می‌تواند به‌عنوان مبنای علمی برای تحقیقات آینده در زمینه بهینه‌سازی ترکیب‌های اپوکسی و گرمانرم و همچنین توسعه مواد چندسازه‌ای با خواص بهبودیافته مورد استفاده قرار گیرد.

زمانی که سامانه چندسازه‌ای با فاز میانی وجود دارد، با توجه به برهمکنش‌هایی که میان زمینه اپوکسی و ذرات پلی‌آمید است ترک می‌تواند حالت‌های مختلفی داشته باشد. (۱) ترک از زمینه به فاز میانی برخورد کند و وارد فاز میانی شود، در فاز میانی دور بزند تا انرژی اش تلف شود. (۲) ترک از زمینه به فاز میانی برخورد کند و وارد فاز میانی شود، به قسمت پلی‌آمید برخورد



شکل ۷ تحلیل نیمه‌کمی گرادیان مورفولوژیکی فاز میانی در چندسازه

RTM6-PEI: نقش نرخ آژادسازی انرژی بحرانی و تنش تسلیم در

سازوکار به‌دام‌اندازی ترک و افزایش چقرمگی فاز میانی [۳۳].

چقرمگی موثر هستند. این سازوکارها نشان‌دهنده عملکرد بهتر مواد تحت بارگذاری‌های مختلف هستند. نتایج نشان داد که تغییرات در مورفولوژی تأثیر مستقیم بر خواص مکانیکی و فیزیکی آمیزه‌های اپوکسی و گرمانرم دارد. ایجاد فازهای جداگانه یا همگن در مواد منجر به تغییر در رفتار شکست و چقرمگی شده است. همچنین یافته‌ها حاکی از پایداری مکانیکی بالای این ترکیبات در شرایط مختلف بارگذاری و محیطی است که می‌تواند آن‌ها را به انتخاب مناسبی برای کاربردهای صنعتی تبدیل کند. این یافته‌ها مبنای علمی جدیدی را برای تحقیقات آینده در زمینه بهینه‌سازی و توسعه مواد چندسازه‌ای با خواص بهبودیافته مهیا می‌سازد و امید می‌رود که به کاربردهای وسیع‌تری در صنایع مختلف منجر شود.

سازوکارهای مؤثر در بهبود چقرمگی رزین‌های اپوکسی با افزودن گرمانرم‌ها به شرح زیر است:

گرمانرم‌ها به عنوان پل‌هایی عمل می‌کنند که بین فازهای اپوکسی و گرمانرم اتصال ایجاد می‌کنند. این پل‌ها موجب کاهش بار و بهبود توزیع تنش در نقاط ضعف مواد می‌شوند، که به نوبه خود چقرمگی را افزایش می‌دهد. هرچه پیوند میان گرمانرم و رزین اپوکسی محکم‌تر باشد، پل‌زنی ترک بیشتر است.

ترکیب اپوکسی-گرمانرم می‌تواند سرعت تشکیل و گسترش ترک‌ها را کاهش دهد. گرمانرم‌ها با تغییر مسیر ترک و کاهش انرژی مورد نیاز برای شکست به ویژه در سطح مشترک قوی ایجاد شده گرمانرم و رزین در چندسازه با مورفولوژی سطح مشترک و در فاز میانی ایجاد شده مابین گرمانرم و رزین در چندسازه با مورفولوژی فاز مشترک، پایداری و افزایش مسیر ترک را در حین بارگذاری فراهم می‌کنند.

مهندسی مورفولوژی گرمانرم‌ها منجر به ایجاد ساختارهای میکروسکوپی خاصی می‌شود که می‌تواند به بهبود تعاملات میان مولکولی در مواد کمک کند. این تغییر در ساختار میکروسکوپی می‌تواند به بهبود خواص مکانیکی کلی منجر شود. سبب افزایش سازوکارهای جلوگیری از رشد ترک و کاهش انرژی ترک شود. گرمانرم‌ها می‌توانند به جذب و پخش انرژی ضربه‌ای کمک کنند که این امر منجر به افزایش چقرمگی و کاهش تجمع تنش در نواحی آسیب‌پذیر خواهد شد. وجود فازهای گرمانرم موجب توزیع یکنواخت بار در سطح ماده می‌شود. این توزیع بهتر بار می‌تواند به کاهش نقاط ضعف مکانیکی و افزایش طول عمر خدماتی مواد کمک کند.

این سازوکارها به‌طور مشترک اثرات مثبتی بر خواص مکانیکی و چقرمگی ترکیب‌های اپوکسی-گرمانرم دارند و می‌تواند به بهینه‌سازی و توسعه مواد چندسازه‌ای با عملکرد بهتر منجر شوند.

کند و برگردد. ۳) ترک از زمینه به فاز میانی برخورد کند و وارد فاز میانی شود، به قسمت پلی‌آمید برخورد کند و وارد شود. ۴) ترک از زمینه به فاز میانی برخورد کند و وارد فاز میانی شود، به ریزترک‌ها تبدیل شود. ۵) ترک از زمینه به فاز میانی برخورد کند و وارد فاز میانی شود، به پلی‌آمید برخورد کند و سبب تغییر شکل آن شود و ...

۵ بررسی دامنه کاربرد و سازوکار اثربخش

این مقاله چندین قابلیت منحصر به فرد را در بر می‌گیرد که آن را از سایر پژوهش‌ها متمایز می‌کند. مقاله به بررسی همزمان تأثیر گرمانرم‌ها و مهندسی مورفولوژی بر چقرمگی رزین‌های اپوکسی به صورت تجربی می‌پردازد و این دو زمینه را به طور نوآورانه‌ای ترکیب می‌کند. این تلفیق انواع مورفولوژی می‌تواند به درک بهتری از رفتار مواد و تأثیر آن بر خواص، کمک کند. همچنین با استفاده از روش‌های پیشرفته، به تحلیل تأثیر تغییرات در مورفولوژی گرمانرم‌ها بر خواص نهایی اپوکسی می‌پردازد. این تحلیل عمیق به شناسایی روابط پیچیده بین ساختار و عملکرد کمک می‌کند. به بررسی و شناسایی سازوکارهای مختلف چقرمگی ناشی از افزودن گرمانرم‌ها می‌پردازد. تفکیک و ارزیابی این سازوکارها به عمق درک ما از چگونگی عملکرد اپوکسی‌های تقویت شده می‌انجامد. قابلیت‌های بهبود یافته که از این تحقیق حاصل می‌شود، می‌تواند به طور مستقیم در صنایع مختلف از جمله هوافضا، خودروسازی و الکترونیک اعمال شود. بررسی اثرات عملی و کاربردی این مواد در زمینه‌های صنعتی مختلف، مقاله را به منبعی ارزشمند تبدیل می‌کند. تحقیق حاضر به بررسی کاربرد گرمانرم‌های خاص و روش‌های مهندسی مورفولوژی در راستای بهبود خواص اپوکسی می‌پردازد. این نوآوری‌ها می‌تواند به طراحی و توسعه مواد چندسازه‌ای جدید با عملکرد بهتر منجر شود. و به‌عنوان مبنای علمی برای پژوهش‌های بعدی در زمینه بهینه‌سازی ترکیبات اپوکسی و گرمانرم و همچنین توسعه مواد چندسازه‌ای با عملکرد بهینه‌تر مورد استفاده قرار گیرد.

یافته‌ها و نتایج نشان‌دهنده افزایش چقرمگی رزین‌های اپوکسی با افزودن گرمانرم‌ها است. این بهبود به ویژه در نمونه‌هایی با مورفولوژی بهینه و توزیع مناسب گرمانرم‌ها مشاهده شده است. نوع و خواص گرمانرم مورد استفاده تأثیر مستقیم بر خواص نهایی آمیزه‌ها دارد. گرمانرم‌های با انعطاف‌پذیری بالا و استحکام مکانیکی مناسب، بهبود بیشتری در چقرمگی ترکیبات ایجاد کرده‌اند. بررسی‌ها حاکی از آن است که سازوکارهای مختلفی همچون پل‌زدن بین فازها و پین‌کردن ترک‌ها در افزایش

آمیزه اپوکسی و گرمانرم به وضوح دامنه کاربرد گسترده‌ای دارد. استفاده از آمیزه‌های اپوکسی-گرمانرم به دلیل خواص مکانیکی برتر و وزن سبک می‌تواند به توسعه اجزای داخلی هواپیماها و فضاپیماها کمک کند. در تولید قطعات خودرو، این ترکیبات می‌توانند به افزایش ایمنی و پایداری در برابر ضربه‌ها و آسیب‌ها کمک کنند و در نتیجه عملکرد کلی خودرو را بهبود بخشند. به‌کارگیری این آمیزه‌ها در تولید مواد عایق و پوشش‌های محافظ الکترونیکی می‌تواند به افزایش عملکرد و دوام دستگاه‌های الکترونیکی کمک کند. آمیزه‌های اپوکسی-گرمانرم می‌توانند در تولید چندسازه‌های ساختاری مورد استفاده قرار گیرند، به‌ویژه در شرایطی که مزایای سبکی و دوام مهم است. این دامنه کاربرد گسترده نشان می‌دهد که پژوهش در مورد آمیزه‌های اپوکسی و گرمانرم می‌تواند تأثیرات چشمگیری بر فناوری‌های مختلف و بهینه‌سازی عملکرد مواد در صنایع گوناگون داشته باشد.

افق‌های آینده توسعه و تحقیق در زمینه تحقیقات بیشتر در مهندسی مورفولوژی و نیاز به توسعه روش‌های جدید برای بهینه‌سازی ساختار میکروسکوپی و ماکروسکوپی آمیزه‌های اپوکسی و گرمانرم است که می‌تواند به بهبود خواص مکانیکی و عملکرد این مواد منجر شود. تلاش برای ایجاد آمیزه‌های اپوکسی-گرمانرم با هدف توسعه ترکیبات پایدارتر، ویژگی‌های محیطی و بیولوژیکی بهتر و پایدارتر در مقابل تخریب و اکسایش می‌تواند در جهت کاهش اثرات زیست‌محیطی مفید باشد.

بررسی قابلیت استفاده از این آمیزه‌ها در حوزه‌های جدیدی مانند نانو فناوری، مواد هوشمند و حسگرها، انتظار می‌رود که افق‌های جدیدی را برای کاربردهای تخصصی ایجاد کند. نیاز به تحقیقات بیشتر در مورد عملکرد بلندمدت این آمیزه‌ها تحت شرایط محیطی مختلف و بارگذاری‌های دینامیکی وجود دارد تا رفتار آن‌ها در شرایط واقعی بهتر مورد بررسی قرار گیرد. توسعه روش‌های تولید نوین در مقیاس صنعتی، که منجر به بهینه‌سازی فرآیندهای تولید مانند کاهش هزینه‌ها و زمان تولید شود، می‌تواند افق‌های جدیدی را در رقابت‌پذیری این مواد ایجاد کند. شناسایی و توسعه محصولات جدید بر اساس این آمیزه‌ها در حوزه‌های مختلف صنعتی، به‌ویژه در فناوری‌های نوظهور،

می‌تواند به افزایش کاربردهای عملی و گسترش آن‌ها در صنعت منجر شود. این افق‌ها نمایانگر توان بالای تحقیق و توسعه در زمینه آمیزه‌های اپوکسی و گرمانرم است و می‌تواند به نوآوری‌های چشمگیری در صنایع مختلف منجر شود.

۶ نتیجه‌گیری

مقاله حاضر به بررسی تأثیر مهندسی مورفولوژی گرمانرم‌ها بر چقرمگی رزین‌های اپوکسی پرداخته است. با توجه به خواص برجسته رزین‌های اپوکسی، از جمله استحکام مکانیکی بالا و چسبندگی عالی، این مواد در صنایع مختلف به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این حال، چقرمگی پایین آن‌ها در برابر ضربه و شکست، محدودیت‌هایی را در کاربردهای صنعتی ایجاد می‌کند.

افزودن گرمانرم‌ها به ماتریس اپوکسی به عنوان راهکاری مؤثر برای بهبود چقرمگی این مواد شناخته شده است. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که نوع و نحوه توزیع گرمانرم‌ها در ماتریس اپوکسی تأثیر قابل توجهی بر خواص مکانیکی نهایی دارد. به‌ویژه، شناسایی سه نوع مورفولوژی اصلی (آلیاژ و آمیزه با مورفولوژی تک‌فاز، چندسازه با مورفولوژی سطح مشترک و چندسازه با مورفولوژی فاز مشترک) از طریق افزودن گرمانرم‌ها می‌تواند به طور مؤثری سازوکارهای چقرمگی را تحت تأثیر قرار دهند و به افزایش مقاومت در برابر شکست کمک کنند. یافته‌ها نشان می‌دهد که تنظیم دقیق مورفولوژی می‌تواند به بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی رزین‌های اپوکسی منجر شود و زمینه‌ساز طراحی مواد جدید با عملکرد بهتر برای کاربردهای صنعتی باشد.

در نهایت، این تحقیق می‌تواند به عنوان مبنایی علمی برای تحقیقات آینده در زمینه بهینه‌سازی ترکیب‌های اپوکسی و گرمانرم و همچنین توسعه مواد چندسازه‌ای با خواص بهبود یافته مورد استفاده قرار گیرد. با توجه به اهمیت چقرمگی در کاربردهای صنعتی، نتایج این مطالعه می‌تواند به بهبود عملکرد مواد در شرایط واقعی کمک کند و به توسعه فناوری‌های نوین در این زمینه منجر شود.

مراجع

1. Zamanian M., Mortezaei M., Salehnia B., & Jam, J. E. Fracture Toughness of Epoxy Polymer Modified with Nanosilica Particles: Particle Size Effect. *Engineering Fracture Mechanics*, 97, 193-206. **2013**.
2. Akherati Sany, S. R., Mortezaei, M., & Amiri Amraei, I. Improving Fracture Toughness of Epoxy Nanocomposites by Silica Nanoparticles. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 30(1), 3-17. **2017**.
3. Kobayashi, T., Ogawa, K., Maeda, R., Wang, P., Kubozono, T., Yoshihara, D., & Omiya, M. Quantitative Evaluation of Crack Arrest Mechanisms in Epoxy/Silica Nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 261, 111028. **2025**
۴. ابریشمی، سوزان، مقصود. مروری بر شبکه‌های پلی‌یورتان اپوکسی و نانوکامپوزیت آن‌ها. پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران، ۶. ۲۰۲۱.
5. Ma, H., Geng, P., Xu, T., Bandaru, A. K., Aravand, A., & Falzon, B. G. Analytical Fracture Toughness Model for Multiphase Epoxy Matrices Modified by Thermoplastic and Carbon Nanotube/thermoplastic. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 177, 107948. **2024**.
6. Yang, S., Li, R., Zhu, H., Qin, Y., & Huang, C. Review of The State-of-the-Art Techniques for Enhancing the Toughness of Thermosetting Epoxy Asphalt. *Construction and Building Materials*, 449, 137660. **2024**.
7. Tangthana-umrung, K., Mahmood, H., Zhang, X., & Gresil, M. Enhancing Interlaminar Fracture Toughness of Woven Carbon Fibre/Epoxy Composites with Engineering Thermoplastic and Carbon-Based Nanomaterials. *Composite Structures*, 282, 115073. **2022**.
8. Yao, J., Shi, P., Gao, Y., & Niu, Y. Evolution of Phase Structure and Fracture Toughness Induced by Carbon Nanotubes in Thermoplastic-Toughened Epoxy Nanocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 44(1-2), 45-55. **2025**.
9. Mathis, E., Michon, M. L., Billaud, C., Vergelati, C., Clarke, N., Jestin, J., & Long, D. R. Controlling the Morphology in Epoxy/Thermoplastic Systems. *ACS Applied Polymer Materials*, 4(3), 2091-2104. **2022**.
10. Ma, H., Aravand, M. A., & Falzon, B. G. Influence on Fracture Toughness Arising From Controlled Morphology of Multiphase Toughened Epoxy Resins in the Presence of Fibre Reinforcement. *Composites Science and Technology*, 217, 109095. **2022**.
11. Petrie, E. M. Epoxy Adhesive Formulations. New York: McGraw-Hill. **2006**.
۱۲. باریکانی هنرکار، رزین‌های اپوکسی، انجمن علوم و مهندسی پلیمر
13. Mi, X., Liang, N., Xu, H., Wu, J., Jiang, Y., Nie, B., & Zhang, D. Toughness and Its Mechanisms in Epoxy Resins. *Progress in Materials Science*, 130, 100977. **2022**.
14. Ren, Y., Zhang, L., Xie, G., Li, Z., Chen, H., Gong, H., & Luo, J. A Review on Tribology of Polymer Composite Coatings. *Friction*, 9, 429-470. **2021**.
15. Garg, A. C., & Mai, Y. W. Failure Mechanisms in Toughened Epoxy Resins—A Review. *Composites Science and Technology*, 31(3), 179-223. **1988**
16. Kargarzadeh, H., Ahmad, I., and Abdullah, I., Mechanical Properties of Epoxy-Rubber Blends, In Handbook of Epoxy Blends, Edited by C. K. Rathi and Y. A. M. Al-Rub, 1-36. Cham: Springer, **2015**.
17. Kausar, A. Performance of Corrosion Protective Epoxy Blend-Based Nanocomposite Coatings: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 59(6), 658-673. **2020**.
18. Brooker, R. D., Kinloch, A. J., & Taylor, A. C.. The Morphology and Fracture Properties of Thermoplastic-Toughened Epoxy Polymers. *The Journal of Adhesion*, 86(7), 726-741. **2010**
19. Bogetti, T.A. & J.W. Gillespie, Two-Dimensional Cure Simulation of Thick Thermosetting Composites. *Journal of Composite Materials*, 25(3). 239-273. **2016**.
20. Quaresimin, M., Schulte, K., Zappalorto, M., & Chandrasekaran, S.. Toughening Mechanisms in Polymer Nanocomposites: From Experiments to Modelling. *Composites Science and Technology*, 123, 187-204. **2016**.
21. Salunke, A., Sasidharan, S., Cherukattu Gopinathapanicker, J., Kandasubramanian, B., & Anand, A. Cyanate Ester—Epoxy Blends for Structural and Functional Composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(8), 3260-3277. **2021**.
22. Ma, H., Aravand, M. A., & Falzon, B. G. Phase Morphology and Mechanical Properties of Polyetherimide Modified Epoxy Resins: A Comparative Study. *Polymer*, 179, 121640. **2019**.
23. Pena, G., Eceiza, A., Valea, A., Remiro, P., Oyanguren, P., & Mondragon, I. Control of Morphologies and Mechanical Properties of thermoplastic-Modified Epoxy Matrices by Addition of a Second Thermoplastic. *Polymer International*, 52(9), 1444-1453. **2003**.
24. Puglia, D., Al-Maadeed, M. A. S., Kenny, J. M., & Thomas, S. Elastomer/Thermoplastic Modified Epoxy Nanocomposites: The Hybrid Effect of 'Micro' and 'Nano' scale. *Materials Sci-*

- ence and Engineering: R: Reports*, 116, 1-29] **2017**.
25. Wang, Y. Y., & Chen, S. A.. Polymer Compatibility: Nylon-Epoxy Resin Blends. *Polymer Engineering & Science*, 20(12), 823-829] **1980**.
26. Mathis, E., Michon, M. L., Billaud, C., Grau, P., Bocahut, A., Vergelati, C., & Long, D. R. Thermoset Modified with Polyethersulfone: Characterization and Control of the Morphology. *Journal of Polymer Science*, 58(8), 1177-1188] **2020**.
27. Quan, D., Alderliesten, R., Dransfeld, C., Murphy, N., Ivanović, A., & Benedictus, R. Enhancing the Fracture Toughness of Carbon Fibre/Epoxy Composites by Interleaving Hybrid Meltable/Non-Meltable Thermoplastic Veils. *Composite Structures*, 252, 112699] **2020**.
28. Goergen, C., Klingler, A., Grishchuk, S., May, D., Wetzel, B., & Mitschang, P. Novel Approach in B-Staging of an Epoxy Resin for Development of (Recycled Carbon Fibres (rCF)) Non-Woven Prepregs for RTP Processing. *Key Engineering Materials*, 809, 521-526] **2019**.
29. Saghafi, H., Palazzetti, R., Zucchelli, A., & Minak, G. Influence of Electrospun Nanofibers on the Interlaminar Properties of unidirectional Epoxy Resin/Glass Fiber Composite Laminates. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 34(11), 907-914. **2015**]
30. Liu, D., Li, G., Li, B., Luan, Y., Ling, H., & Yang, X. In-Situ Toughened CFRP Composites by Shear-Calender Orientation and Fiber-Bundle Filtration of PA Microparticles at Prepreg Interlayer. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 84, 165-174] **2016**.
31. Beylergil, B., Tanoğlu, M., & Aktaş, E. Effect of Polyamide-6, 6 (PA 66) Nonwoven Veils on the Mechanical Performance of Carbon Fiber/Epoxy Composites. *Composite Structures*, 194, 21-35. **2018**.
32. Voleppe, Q., Ballout, W., Van Velthem, P., Bailly, C., & Pardoën, T. Enhanced Fracture Resistance of Thermoset/Thermoplastic Interfaces Through Crack Trapping in a Morphology Gradient. *Polymer*, 218, 123497. **2021**.
33. Jensen, R. E., Palmese, G. R., & McKnight, S. H. Viscoelastic Properties of Alkoxy Silane-Epoxy Interpenetrating Networks. *International journal of adhesion and adhesives*, 26(1-2), 103-115. **2006**.

واژه‌های کلیدی:

صنعت بسته‌بندی،
پلی اتیلن،
پلی پروپیلن،
ظروف جداره نازک،
تحلیل بازار

ظروف بسته‌بندی جداره نازک پلی‌الفینی؛ تحلیل بازار و پیش‌بینی آینده

افشین کوه نژاد*، حامد طیبی
عسلویه، شرکت پتروشیمی جم

چکیده ...

بسته‌بندی مواد غذایی نقش حیاتی در زنجیره تأمین صنعت غذایی ایفا می‌کند و شامل فرایندهای طراحی، تولید و توزیع بسته‌های محافظ برای مواد غذایی است. این صنعت به‌طور پیوسته در حال تحول بوده تا نیازهای رو به رشد مصرف‌کنندگان و استانداردهای بالاتر ایمنی و کیفیت را برآورده سازد. در سال‌های اخیر تولید ظروف و قطعات جداره نازک در حوزه بسته‌بندی مورد توجه قرار گرفته است؛ رشد جمعیت شهرنشینی، تغییر سبک زندگی در کنار افزایش ماندگاری محصولات، تسهیل در حمل‌ونقل و انبارداری، جذابیت‌های بصری و غیره از جمله دلایل استقبال بازار برای تولید و استفاده از این ظروف هستند. با توجه به اهمیت صنعت بسته‌بندی، استفاده از ظروفی که با مواد اولیه درجه یک تولید شده باشند می‌تواند در ایجاد محصولی استاندارد و بهداشتی تأثیر گذار باشد. در کشور پلیمر تجاری مورد استفاده برای تولید قطعات جداره نازک، عمدتاً پلی‌پروپیلن بوده و پلی‌اتیلن برای تولید این محصولات در داخل کشور به کار نمی‌رود. در این مقاله، علاوه بر تحلیل بازار جهانی در حوزه تولید ظروف جداره نازک پلی‌الفینی، به چالش‌های موجود در تولید این دسته از محصولات در صنایع پایین‌دست داخلی خواهیم پرداخت، چالش‌هایی که به‌واسطه کمبود مواد اولیه پلی‌پروپیلنی و اختلاف قیمت معنادار با مواد اولیه پلی‌اتیلنی به وجود آمده‌اند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

A_koohnezhad@jpcomplex.com

۱ مقدمه

در سال‌های اخیر، محصولات پلی‌الفینی مانند پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن نقش بسیار مهم و گسترده‌ای در صنعت بسته‌بندی دارند. این پلیمرها به دلیل خواصی از قبیل سبک بودن، انعطاف‌پذیری و مقاومت در برابر رطوبت و مواد شیمیایی، انتخاب‌های مناسبی برای بسته‌بندی کالاهای مختلف به شمار می‌آیند. صنعت بسته‌بندی فراتر از نقش اساسی خود به‌عنوان ابزار نگه‌دارنده محصول، معمولاً به‌عنوان اولین عامل واکنش مصرف‌کنندگان در برابر محصول بوده و می‌تواند به‌طور قابل‌توجهی بر روند تصمیم‌گیری آن‌ها در انتخاب محصول مورد نظر خود تأثیرگذار باشد [۱].

ظروف بسته‌بندی جداره نازک به نوعی از بسته‌بندی اشاره دارد که با استفاده از مواد پلیمری و با ضخامت کم تولید می‌شوند و به‌طور کلی برای کاهش وزن و هزینه‌های تولید طراحی شده‌اند. این ظروف معمولاً در صنایع غذایی برای بسته‌بندی محصولات تازه، لبنیات و سایر مواد غذایی استفاده می‌شوند. ویژگی‌های اصلی این نوع بسته‌بندی شامل سبکی، انعطاف‌پذیری و قابلیت بازیافت است. همچنین، ظروف بسته‌بندی جداره نازک می‌توانند به کاهش مصرف مواد خام و انرژی در فرایند تولید کمک کنند. این ظروف علاوه بر پیشی گرفتن از جایگزین‌های سنتی مانند کاغذ و آلومینیوم، از مزایای ذاتی پلاستیک‌ها که در فوق به آن اشاره شد، بهره می‌برند.

از روش‌های تولید ظروف جداره نازک، می‌توان به فرایند قالبگیری تزریقی اشاره کرد. برخورداری از قابلیت ساخت قطعات چند محفظه‌ای و نیز تولید هم‌زمان چندین محصول طی یک چرخه کاری، قالبگیری تزریقی را به گزینه‌ای ایده‌آل برای تولید حجم بالای محصولات بدل کرده است. دقت بالا، تکرارپذیری، طیف وسیع مواد مصرفی، دورریز اندک و نیاز به ملزومات کم برای تولید نهایی محصولات پس از قالبگیری، از مزایای این روش محسوب می‌شوند. قطعات جداره نازک در حوزه کاربری بسته‌بندی، به محصولاتی با ضخامت کمتر از ۶۰۰ میکرون اطلاق می‌شوند که در آن نسبت طول جریان به ضخامت دیواره بالاتر از ۲۰۰ تا ۳۵۰ است. فرایند تولید این قطعات با قطعات تزریقی معمولی متفاوت بوده و در این فرایند نیاز به فشار و سرعت خنک‌شوندگی بالاتر، قالبگیری سریع و بهینه‌سازی پران‌ها و راهگاه‌ها (Runner)، است [۲].

شرکت‌های فعال در حوزه بسته‌بندی ظروف جداره نازک از طریق تحقیق و توسعه کارآمد و مؤثر، در حال راه‌اندازی محصولات جدیدی هستند که کاربردهای بیشتری در صنایع

غذایی دارند و در نتیجه تقاضا برای این ظروف را در طول دوره پیش‌بینی افزایش می‌دهند. برای مثال، در مه ۲۰۱۷، شرکت سایبک عربستان سبد محصولات پلی‌پروپیلن خود را با دو نوع جدید با شاخص جریان مذاب بالا با روش قالب‌گیری تزریقی، که برای کاربردهای بسته‌بندی جداره نازک توسعه یافته‌اند، گسترش داده است [۳].

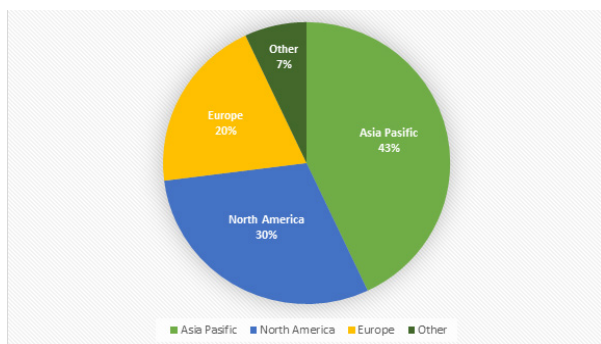
۲ بازار جهانی ظروف جداره نازک

همان‌گونه که در بخش قبلی اشاره شد، تولید قطعات جداره نازک در حوزه بسته‌بندی در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از جمله دلایل استقبال بازار و نیز صنایع تکمیلی برای تولید این قطعات، تیراژ تولید بالا و سبک بودن وزن قطعات در کنار خواص مکانیکی مطلوب برای مصرف‌کنندگان نهایی است.

با توجه به کاربرد ظروف جداره نازک در بسته‌بندی محصولات، به‌طور خاص در حوزه بسته‌بندی مواد غذایی و نوشیدنی‌ها، افزایش تقاضای محصولات بسته‌بندی شده می‌تواند به‌عنوان نیروی محرکه بازار ظروف جداره نازک و به دنبال آن بازار مواد اولیه مورد استفاده در این صنعت، عمل کند. احتمالاً افزایش جمعیت شهری و افزایش درآمد مصرف‌کنندگان در سال‌های آینده باعث پیشرفت چشمگیر در این بازار خواهد شد. همچنین افزایش تمایل برای بسته‌بندی‌های سبک، ارزان قیمت، مقرون به صرفه و آسان برای استفاده، باعث می‌شود بازار ظروف جداره نازک در آینده رونق بیشتری بگیرد. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که بهبود فضای اقتصادی و افزایش رفاه مردم یکی از عوامل مهمی است که باعث رشد بازار ظروف جداره نازک در دوره پیش‌بینی شده، می‌شود.

براساس پیش‌بینی‌های انجام شده، بازار جهانی ظروف جداره نازک از ۴۱/۴۸ میلیارد دلار در سال ۲۰۲۲ به ۷۶/۷۷ میلیارد دلار در سال ۲۰۳۲ خواهد رسید و نرخ رشد مرکب سالانه (CAGR) در دوره مذکور ۶/۴ درصد تخمین زده می‌شود [۳].

موادی از قبیل پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن، پی‌وی‌سی، پلی‌استایرن و غیره در تولید این نوع محصولات مورد استفاده قرار می‌گیرند؛ اما خواص منحصر به فرد پلی‌پروپیلن و توانایی سازگاری با انواع فرایندهای تولید، باعث شده تا این ماده در محدوده وسیعی از کاربردها مورد استفاده قرار گیرد. طبق آمارهای موجود پلی‌پروپیلن ۲۶/۳ درصد از بازار ظروف جداره نازک را به خود اختصاص داده و پیش‌بینی می‌شود نرخ رشد متوسط سالانه تقاضا برابر با ۵/۲ درصد داشته باشد. این موفقیت، پلی‌پروپیلن

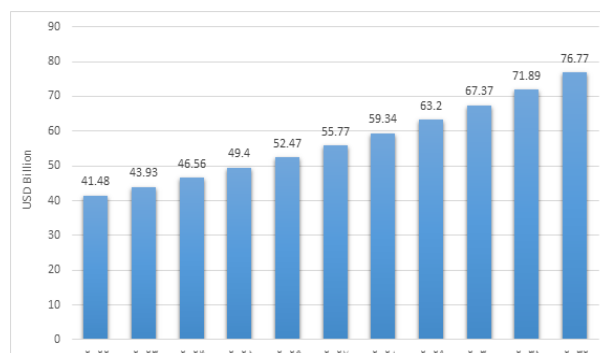


شکل ۲ نمودار وضعیت بازار جهانی ظروف جداره نازک در حوزه‌های مختلف جغرافیایی.

جداره نازک به سرعت در حال افزایش است. افزایش رشد سریع شهرنشینی، افزایش درآمد مردم منطقه، سهولت استفاده از محصولات بسته‌بندی شده و ... از جمله اصلی‌ترین محرک‌هایی است که تخمین زده می‌شود بازار استفاده از ظروف جداره نازک را در سال‌های آینده در این منطقه شکوفا کند. فعالیت‌های تجاری اینترنتی مانند فروشگاه‌های برخط مواد غذایی در این منطقه می‌تواند از دیگر محرک‌های بازار محصولات بسته‌بندی باشد. به‌طور کلی، تسلط منطقه آسیا-اقیانوسیه در تولید پلاستیک و تعهد آن به شیوه‌های پایدار، آن را به‌عنوان بازیگر کلیدی در شکل‌دادن به آینده بازار بسته‌بندی ظروف جداره نازک قرار می‌دهد [۵].

۳ تحلیل و بررسی بازار داخلی ظروف جداره نازک

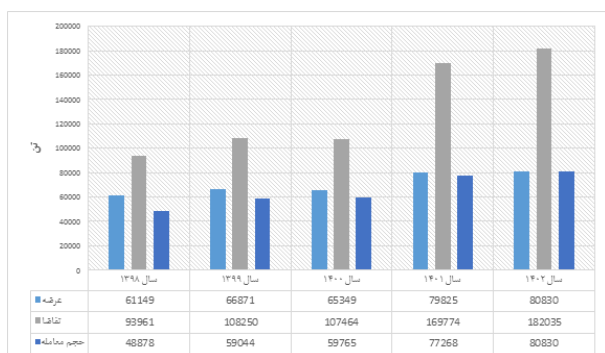
کاربرد اصلی پلی‌الفین‌های با شاخص مذاب بالا در صنعت قالب‌گیری تزریقی برای تولید قطعات جداره نازک است. جریان‌پذیری بالای مذاب از ویژگی‌های اساسی پلی‌الفین‌های مورد استفاده در این کاربردها است. علاوه بر آن، ضربه‌پذیری بالا و پایداری ابعاد مناسب، از ویژگی‌های مورد انتظار از این محصولات است. انواع پلی‌پروپیلن به‌دلیل رقیق‌شوندگی برشی (Shear Thinning) بیشتر که منجر به افزایش جریان‌پذیری در فرایند تزریق می‌شود و همچنین با داشتن خواص ضربه بالا به‌خصوص در انواع کوپلیمر پیوندی و دسته‌ای در کنار مدول بیشتر که از خواص ذاتی پلی‌پروپیلن‌ها در قیاس با پلی‌اتیلن‌ها است، از مزیت رقابتی بالاتری برخوردارند. با این وجود انواع درجات پلی‌اتیلن نیز در این حوزه توسعه یافته و توانسته‌اند بخش قابل توجهی از بازار را در اختیار بگیرند. صنایع داخلی تولیدکننده ظروف جداره نازک عمدتاً از انواع پلی‌پروپیلن برای تولید محصولات خود استفاده می‌کنند. تولید و عرضه پایین مواد اولیه پلی‌پروپیلن برای تولید این محصولات



شکل ۱ نمودار بازار جهانی ظروف جداره نازک در سال‌های ۲۰۲۲-۲۰۳۲.

را به‌عنوان یکی از پررونق‌ترین پلیمرها در بازار بسته‌بندی قرار می‌دهد. سهم قابل توجه بسته‌بندی در مصرف جهانی پلی‌پروپیلن بر اهمیت این صنعت تاکید می‌کند، به‌خصوص این که بازار بسته‌بندی مواد با ظروف جداره نازک همچنان در حال افزایش است. ظروف پلی‌پروپیلن به‌عنوان ماده پیشرو در بازار بسته‌بندی دیوار نازک، به‌ویژه در کاربردهایی که بهداشت و پایداری محصول در اولویت هستند، برجسته می‌شوند. این ظروف جایگزین بسته‌بندی‌های یکبارمصرف ساخته شده از مواد سنتی می‌شوند. فرایند قالب‌گیری تزریقی برای تولید ظروف جداره نازک پلی‌پروپیلنی، تطبیق‌پذیری آن‌ها را برای شرایط مختلف افزایش داده و آن‌ها را برای استفاده در منجمدکننده و میکروویو مناسب می‌کند. در نتیجه، آن‌ها به‌عنوان گزینه‌های کارآمد و قابل استفاده مجدد برای نگهداری مواد غذایی مورد توجه قرار گرفته و تازگی و سلامت طولانی مدت مواد بسته‌بندی شده را تضمین می‌کنند [۴].

در میان مناطق مختلف جهان، آمریکای شمالی عمده بازار ظروف پلاستیکی جداره نازک را در اختیار دارد. این امر به این دلیل است که این منطقه بیشترین تقاضا را برای محصولات بسته‌بندی شده با مواد پلاستیکی دارد. پس از آمریکای شمالی اروپای غربی دومین بازار بزرگ این نوع محصولات است. بازار ظروف جداره نازک در سال‌های آینده با سرعتی سریع در این منطقه رشد خواهد کرد و آلمان تنها بازار منطقه‌ای پیشرو در اروپای غربی است. این منطقه به‌دلیل بهبود اقتصاد، رشد در بخش بسته‌بندی مواد غذایی و مصرف رو به رشد محصولات غذایی بسته‌بندی شده، تقاضای قابل توجهی در بازار خواهد داشت. تغییر سبک زندگی و افزایش تقاضا از سوی بخش تجارت الکترونیک به بازار بسته‌بندی ظروف جداره نازک در این منطقه اجازه می‌دهد سرعت رشد قابل توجهی داشته باشد. در منطقه آسیا - اقیانوسیه تقاضا در بازار بسته‌بندی با ظروف

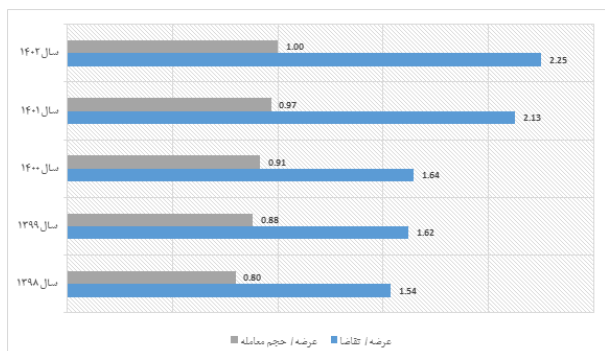


شکل ۳ نمودار عرضه، تقاضا و حجم معاملات درجات پلی پروپیلن با کاربری تولید ظروف جداره نازک.

معاملات در این بازه زمانی نیز مهر تأییدی بر مطالب بیان شده است [۶].

نمودار زیر نشان می‌دهد که در سال ۱۴۰۲، به ازای هر تن عرضه درجات پلی پروپیلن با کاربری تولید ظروف جداره نازک، ۲/۲۵ تن تقاضا وجود داشته و حجم معامله ۱۰۰ درصدی محصولات عرضه شده در این سال به همراه تقاضای بالا، نشان از استقبال بالای مشتریان این دسته از محصولات در بازار داخلی دارد. علاوه بر آن می‌توان نتیجه گرفت که کمترین میزان حجم بازار ظروف بسته‌بندی جداره نازک در داخل ایران بیش از ۸۰ هزار تن در سال است. از سوی دیگر روند افزایش تقاضا و حجم معاملات در دو سال اخیر نیز نشان از تغییر ذائقه مردم در استفاده از محصولات بسته‌بندی شده به خصوص بعد از شیوع پاندمی کرونا در کشور دارد [۶].

به‌طور قطع در سال‌های آینده نیز با توجه به موارد اشاره شده در خصوص محرک‌های بازار ظروف بسته‌بندی جداره نازک در داخل کشور، می‌توان نتیجه گرفت بازار داخل به دلیل عدم تطابق عرضه و تقاضا، به شدت نیازمند عرضه بیشتر محصولات پلی پروپیلنی یا سایر مواد پلیمری دیگر با کاربری در تولید این



شکل ۴ نمودار نسبت تقاضا به عرضه و حجم معاملات به عرضه درجات پلی پروپیلن با کاربری تولید ظروف جداره نازک.

در مجتمع‌های پتروشیمی کشور، یکی از چالش‌های مهم در تولید ظروف بسته‌بندی جداره نازک برای صنایع پایین دستی به شمار می‌آید. مواد پلی اتیلن سنگین با شاخص مذاب بالا که ویژگی‌ها و خواص لازم را برای تولید این دسته از محصولات داشته باشند، می‌توانند بخشی از راه حل رفع موانع تولید در صنایع تکمیلی باشند. ضمن این که مواد پلی اتیلنی دارای مزیت رقابتی بالایی از نظر سهولت دسترسی به خوراک مورد استفاده و قیمت فروش نیز هستند. بنابراین با توجه به کمبود عرضه درجات پلی پروپیلن مناسب برای تولید ظروف جداره نازک و همچنین قیمت بالای این محصولات در بازار آزاد به دلیل رقابت و همچنین عدم تولید درجات پلی اتیلنی در کشور برای تولید ظروف بسته‌بندی جداره نازک و همچنین رشد بالای مصرف این ظروف در حال و آینده با توجه به عواملی از قبیل افزایش جمعیت، رشد شهرنشینی، تغییر سبک زندگی مردم، نوآوری با هدف جایگزینی و تنوع بخشی در سبد محصولات و می‌تواند به عنوان عوامل و نیروهای محرک در تولید درجات پلی اتیلن سنگین با شاخص مذاب بالا محسوب شوند.

بررسی روند عرضه و تقاضای درجات پلی پروپیلنی با کاربری در حوزه تولید ظروف جداره نازک در ۵ سال اخیر نشان از اقبال بالای بازار داخلی به این محصولات داشته و روند روبه‌رشد تقاضا نیز در این بازار به احتمال فراوان نشان از رشد تولید و مصرف ظروف بسته‌بندی بر اساس پیش‌بینی‌های انجام شده دارد. بر اساس آمار معاملات بورس کالای ایران، نگاهی به میزان عرضه این محصولات در ۵ سال اخیر نشان می‌دهد که ظرفیت تولید این دسته از محصولات در کشور محدود بوده و تولیدکنندگان داخلی برای جبران کمبود مواد اولیه از درجات غیر تخصصی پلی پروپیلن (به‌طور مثال برخی از درجات پلی پروپیلن نساجی) نیز در تولید محصولات خود استفاده می‌کنند.

در سال ۱۳۹۸، میزان عرضه مواد پلی پروپیلنی با کاربری تولید ظروف جداره نازک حدود ۶۱٫۲ هزار تن بوده است. این میزان عرضه با ۳۲ درصد افزایش در سال ۱۴۰۲ به ۸۰٫۸ هزار تن رسیده است. بیشترین میزان تقاضا و حجم معامله نیز در همین سال به ثبت رسیده است. در سال‌های ۹۸ تا ۱۴۰۰ عرضه این دسته از محصولات، تقریباً روند ثابتی را دنبال کرده و افزایش تولید و عرضه را در دو سال اخیر شاهد هستیم. افزایش تقاضای حدود ۱۰۰ درصدی در بازه زمانی ۵ ساله نشان می‌دهد که علاوه بر افزایش تولید ظروف بسته‌بندی جداره نازک توسط تولیدکنندگان داخلی، به واسطه دلایلی که در بخش‌های قبل به آن‌ها اشاره شد، نشان‌دهنده رقابت بالای مشتریان این دسته از محصولات در بورس کالا نیز است. افزایش ۶۵ درصدی حجم

و خواص مکانیکی مناسب، به سرعت در حال رشد است. عواملی مانند افزایش جمعیت شهری، رشد اقتصادی و افزایش درآمد مصرف‌کنندگان از دلایل اصلی این رشد هستند.

پلی‌پروپیلن به‌عنوان یکی از مواد اصلی در تولید این ظروف، به‌دلیل خواص منحصر به‌فرد و سازگاری با فرایندهای مختلف تولید، ۲۶/۳ درصد از سهم بازار را به خود اختصاص داده و به‌عنوان پلیمری پررونق در بسته‌بندی شناخته می‌شود. این ماده به‌دلیل توانایی تطبیق‌پذیری بالا، مخصوصاً در فرایند قالب‌گیری تزریقی، جایگزین مناسبی برای بسته‌بندی‌های یکبارمصرف است و می‌تواند در منجمدکننده و مایکروویو استفاده شود.

آمریکای شمالی به‌عنوان بزرگ‌ترین بازار ظروف پلاستیکی جداره نازک مطرح است، اما اروپای غربی و به‌خصوص آلمان نیز قابلیت زیادی برای رشد در این بازار دارند. در آسیا-اقیانوسیه، رشد سریع شهرنشینی و استفاده گسترده از بسته‌بندی‌های سبک و قابل بازیافت، همراه با فعالیت‌های تجاری الکترونیکی، این منطقه را به بازیگر کلیدی در آینده صنعت بسته‌بندی تبدیل کرده است.

با توجه به کمبود درجات پلی‌پروپیلن و قیمت بالای آن‌ها در کشور، تولیدکنندگانی که در این حوزه فعالیت دارند، به دنبال راه‌حل‌های جایگزین هستند. به همین منظور تولید پلی‌اتیلن سنگین با شاخص مذاب بالا به‌عنوان گزینه مؤثر برای پاسخگویی به نیاز بازار و کاهش هزینه‌های تولید پیشنهاد می‌شود. این ماده، با خواص مناسب، می‌تواند تعادل میان عرضه و تقاضا را برقرار کرده و به توسعه هرچه بیشتر صنعت بسته‌بندی کشور کمک کند. به‌طور کلی، به‌منظور رشد پایدار بازار ظروف جداره نازک و جذب تقاضای موجود، لازم است تولیدکنندگان بر سرمایه‌گذاری در تولید مواد اولیه مناسب و توسعه فناوری‌های نوین در این زمینه تمرکز کنند.

سیاسی و قدردانی

این مقاله از یکی از طرح‌های امکان‌سنجی بازار و فنی در واحد تحقیق و توسعه پتروشیمی جم استخراج شده است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند مراتب تشکر صمیمانه خود را از آقایان دکتر راشدی، دکتر حسینی، مهندس جانی، مهندس لطیفی و سرکار خانم دکتر گماری از مدیران و همکاران محترم در شرکت پتروشیمی جم که در اجرای این طرح نهایت همکاری را مبذول داشتند، به عمل آورند.

محصولات است. البته با توجه به محدودیت‌های موجود در تولید محصولات پلی‌پروپیلن در کشور، می‌توان از ظرفیت‌های موجود در مجتمع‌های پتروشیمی برای تولید پلی‌اتیلن سنگین با شاخص مذاب بالا که دارای خواص مورد نظر در تولید ظروف بسته‌بندی جداره نازک هستند، استفاده کرد. تولید درجات پلی‌اتیلنی، می‌تواند علاوه بر جبران کمبود مواد اولیه این دسته از محصولات در کشور و کمک به صنایع پایین‌دستی در این زمینه، هزینه‌های تولید محصول را به‌دلیل اختلاف قیمت درجات پلی‌اتیلنی با پلی‌پروپیلن، برای این صنایع و مصرف‌کنندگان نهایی کمتر کند.

۴ نتیجه‌گیری

در این گزارش به بررسی نقش کلیدی محصولات پلی‌الفینی، مانند پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن، در صنعت بسته‌بندی پرداخته شد و مزایای کاربردی آن‌ها از جمله سبکی، انعطاف‌پذیری و مقاومت در برابر رطوبت و مواد شیمیایی اشاره شد. در صنعت بسته‌بندی، تقاضای رو به رشدی برای مواد با دورریز کم، مصرف انرژی بهینه و استفاده از درجات مختلف پلی‌الفین با ویژگی‌های مکانیکی و حرارتی مناسب وجود دارد. این امر باعث شده است که شرکت‌ها با تمرکز بر تحقیق و توسعه، به دنبال توسعه درجات جدید با قابلیت جریان مذاب بالا باشند. نمونه‌ای از این پیشرفت‌ها، توسعه سبد محصولات پلی‌پروپیلن توسط شرکت سایبک با دو درجه جدید است که نشان‌دهنده اهمیت نوآوری در پاسخ‌گویی به تقاضای بازار است.

ظروف بسته‌بندی جداره نازک با کاهش وزن و هزینه‌های تولید، ضمن حفظ ویژگی‌های اصلی بسته‌بندی‌های پلاستیکی نظیر سبکی و قابلیت بازیافت، در حال افزایش سهم خود در بازار هستند. در نتیجه، انتظار می‌رود پیشرفت‌های فناورانه و توسعه محصولات جدید در حوزه بسته‌بندی جداره نازک، موجب افزایش تقاضا و گسترش کاربردهای آن در صنایع مختلف، به‌ویژه غذایی، شود. این روند، نشان‌دهنده قابلیت بالای بازار این محصولات برای آینده است. فرایند تولید این ظروف، عمدتاً از طریق قالب‌گیری تزریقی انجام می‌شود که به‌دلیل توانایی تولید حجم بالای محصولات و کاهش دورریز مواد، کارایی بالایی دارد.

بازار ظروف جداره نازک به‌ویژه در حوزه بسته‌بندی مواد غذایی و نوشیدنی‌ها، به‌دلیل ویژگی‌هایی مانند تولید انبوه، سبک بودن،

مراجع

1. Gingtong, Thatchanok, Natthapon Nakpathomkun, and Chiravoot Pechyen. Effect of Injection Parameters on Mechanical and Physical Properties of Super Ultra-thin Wall Propylene Packaging by Taguchi Method, Results in Physics, 9, 987-995, **2018**.
2. LyondellBasell Industries, <https://www.lyondellbasell.com/492c5b/globalassets/documents/polymers-technical-literature/a-guide-to-polyolefin-injection-molding>, **2022**.
3. Towards Packaging, <https://www.towardspackaging.com/insights/thin-wall-packaging-market-size>, **2024**.
4. Mordor Intelligence, <https://www.mordorintelligence.com/Industry-reports/thin-wall-packaging-market>, **2023**.
5. Market Data Forecast, <https://www.marketdataforecast.com/market-reports/thin-wall-packaging-market>, **2024**.
6. Iran Mercantile Exchange, <https://www.ime.co.ir/offer-stat.html>, **2024**.

واژه‌های کلیدی:

رزین اپوکسی،
انرژی،
ترکیبات غیرسمی،
توسعه پایدار،
بازیافت

مروری بر محدودیت‌ها و چالش‌های توسعه‌ی پایدار رزین‌های اپوکسی از دیدگاه زیست‌محیطی و انرژی و راه‌حل‌های آن‌ها

علی کرد دزفولی، فاطمه رفیع‌منزلت*

۱. اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، آزمایشگاه پژوهشی شیمی پلیمر

چکیده ...

رزین‌های اپوکسی به دلیل داشتن خواص متنوع یکی از پرکاربردترین پلیمرهای گرماسخت در صنایع مختلف و استفاده روزمره هستند. با توجه به افزایش تولید سالیانه و بازار این رزین؛ نیاز به بررسی برخی چالش‌های موجود و یافتن راه‌حل‌های صحیح برای برطرف کردن این چالش‌ها است. از جمله چالش‌های این پلیمر؛ وجود برخی مونومرها و عامل‌های پخت سمی در ساختار، مصرف انرژی و زمان بالا برای پخت و مسئله بازیافت بهینه است. به‌عنوان مثال ایجاد سمیت در محیط‌های آبی توسط رزین‌های ضدخوردگی اپوکسی، صرف انرژی به دلیل مدت‌زمان طولانی و همچنین دمای بالا برای پخت و عدم امکان بازیافت محیط‌دوستانه و به‌صرفه آن‌ها با توجه به گرماسخت بودن را می‌توان بیان کرد. استفاده از مونومرها و عوامل پخت پایه زیستی و روش‌های جایگزین برای پخت‌های سنتی، مانند پخت نوری و پخت به کمک واکنش‌های اکسایش-کاهش، استفاده از فعال‌کننده‌های زیست‌سازگار و منابع انرژی جدید، برای پخت سریع‌تر و در دمای کمتر، همچنین استفاده از ریزاندام‌واره‌ها برای بازیافت بدون صرف انرژی و به‌خطرافتادن محیط‌زیست، سنتز رزین‌های تجدیدپذیر، در کنار ساخت رزین‌های اپوکسی با پیوندهای دینامیکی می‌تواند راه‌حل بهینه با افزایش کارایی و جلوگیری از آلودگی محیط‌زیست و انسان باشد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

frafiemanzelat@chem.ui.ac.ir

۱ مقدمه

پخت رزین‌های اپوکسی از واکنش میان پیش‌سازهایی با حلقه‌های اتری که بیشتر آن‌ها را با نام‌های ۱ و ۲-اپوکسید (epoxide-۱,۲) یا اکسیران (Oxirane) می‌شناسند، با عوامل پخت که اصطلاحاً Hardner نامیده می‌شوند، انجام شده (شکل ۱) و به واسطه خواصی مانند پایداری حرارتی و مکانیکی بالا، چسبندگی بالا به سطوح، مقاومت در برابر رطوبت و خواص ضدخوردگی جز پلیمرهای گرماسخت (Thermoset) پرکاربرد هستند [۱].

پیدایش اپوکسی با توجه به منابع به اواخر دهه ۱۹۸۰ برمی‌گردد [۳] و از آن زمان تا به امروز کاربردهای فراوانی نظیر رنگ و پوشش، لایه درونی کنسروها با توجه به اسیدی بودن برخی مواد غذایی و پوشش‌های ضدخوردگی در محیط‌های آبی و نزدیک به سواحل، چسب در صنعت خودروسازی و تولید لوازم ورزشی، هواضا و قطعات الکترونیکی داشته است [۴].

گرماسخت رزین اپوکسی از واکنش میان ترکیبات دارای حلقه‌های اپوکسی و عامل‌های پخت ساخته می‌شود که با توجه به تعداد گروه‌های اپوکسی می‌توانند دوامی که معروف‌ترین آن‌ها دی‌گلیسیدال اتریس فنول آ (DGEBA)، سه‌عاملی مانند تری‌متیلول‌پروپان ان تری‌گلیسیدیل اتر (-Trimethylol Pro-) (pane-N-triglycidyl Ether)، چهار عاملی، رزین نووالاک (Novalac) و رزین آلیفاتیک حلقوی باشند. با توجه به استفاده از هرکدام از این رزین‌ها می‌توان شاهد خواص متفاوتی از رزین‌های اپوکسی برای کاربردهای مختلف بود. برای مثال رزین‌های اپوکسی چهار عاملی به دلیل افزایش چگالی اتصالات عرضی برای مکان‌هایی که نیاز به مقاومت حرارتی و شیمیایی بالا دارد کاربرد بیشتری دارد [۴].

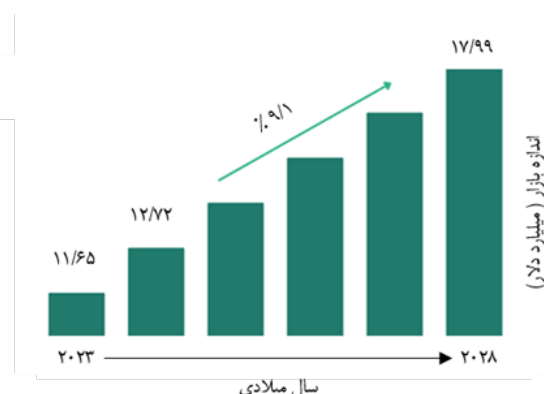
عمل‌های پخت اپوکسی نیز می‌تواند آمین‌های آلیفاتیک، آمین‌های آروماتیک، انیدریدها، عامل‌های پخت کاتالیزوری، الکل و تیول باشد که معروف‌ترین و پراستفاده‌ترین آن‌ها آمین‌ها

هستند. انتخاب هرکدام از عامل‌های پخت نیز بستگی به کاربرد مورد هدف و خواص مورد انتظار از رزین نهایی دارد؛ برای مثال عامل‌های پخت آمینی آلیفاتیک در صنعت چسب‌های ساختمان‌سازی و آمین‌های آروماتیک در ساخت لوله‌های بافته‌شده فیلامنتی کاربرد دارند [۵].

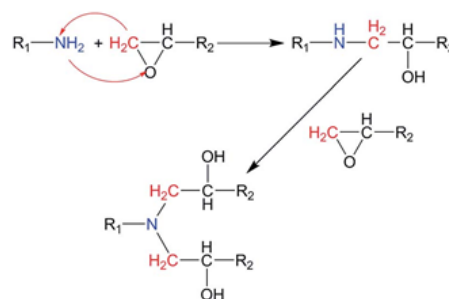
۲ چالش‌های حال حاضر رزین اپوکسی

همان‌طور که در شکل ۲ قابل مشاهده است با توجه به کاربردهای روزمره فراوانی که رزین اپوکسی در مصارف خانگی و صنایع مختلف دارد حجم بازار این ماده از ۱۱/۶۵ میلیارد دلار در سال ۲۰۲۳ به ۱۲/۷۲ میلیارد دلار در سال ۲۰۲۴ رسیده و پیش‌بینی می‌شود که این عدد تا سال ۲۰۲۸ رشد ۹/۱ درصدی داشته باشد و به عدد ۱۷/۹۹ میلیارد دلار برسد [۶]. در نتیجه تولید و مصرف رزین‌های اپوکسی در سطح جهانی افزایش می‌یابد. اما باید به این نکته توجه داشت که رزین‌های اپوکسی دارای چالش‌هایی هستند که می‌بایست برای حل و برطرف کردن آن‌ها اقداماتی صورت گیرد.

سمیت بعضی مونومرها و عامل‌های پخت اپوکسی ازجمله‌ی این چالش‌ها است که می‌تواند برای انسان و محیط‌زیست خطرناک باشد. برای مثال مونومرهایی که در ساختار خود ترکیب بیس‌فنول آ (Bisphenol-A) را دارند؛ به دلیل اختلال در سامانه هورمونی و غدد درون‌ریز انسان، جز مواد سمی و خطرناک محسوب می‌شوند [۷]. همچنین تحقیقات نشان داده است که رزین‌های اپوکسی می‌توانند دلیل بروز عوارض پوستی در انسان باشند، به‌ویژه تماس با عامل‌های پخت آمینی عامل بروز درماتیت و حساسیت‌های پوستی خواهد شد [۸]. به‌علاوه، با توجه به این‌که بعضی رزین‌های اپوکسی به‌عنوان پوشش‌های ضدخوردگی نیز استفاده می‌شوند (شکل ۳)؛ مشخص شد،



شکل ۲ اندازه بازار روبه‌رشد رزین اپوکسی [۶].



شکل ۱ سازوکار پخت رزین اپوکسی با عامل پخت آمینی [۲].

بازیافت آن‌ها است. بازیافت به فرایند بازیابی و پردازش مجدد پلیمرهای دورریخته‌شده و تبدیل آن‌ها به محصولات جدید اشاره دارد. این محصولات لزوماً نیازی به شباهت با حالت اولیه ندارند. بازیافت در زمینه اقتصاد چرخشی نقش حیاتی دارد زیرا با کاهش زباله و حفظ منابع، به پایداری انرژی و سلامت محیط‌زیست کمک می‌کند.

به گفته Merrington بازیافت پلیمرها را می‌توان به ۴ دسته تقسیم کرد [۱۷]:

۱- بازیافت نوع یک: از مواد بازیافتی برای تولید دوباره همان محصول استفاده شود.

۲- بازیافت نوع دو: از مواد بازیافتی برای ساخت محصولات دیگر استفاده شود.

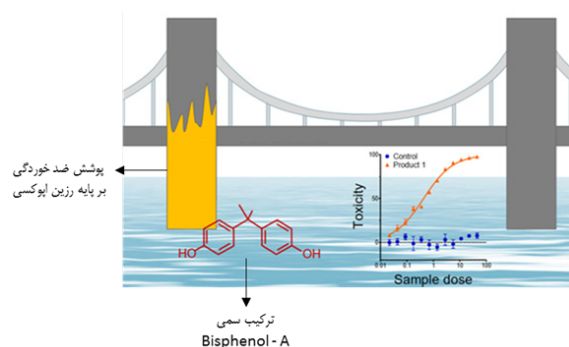
۳- بازیافت نوع سه: از مواد بازیافتی برای تولید مواد شیمیایی و سوخت استفاده شود.

۴- بازیافت نوع چهار: از مواد بازیافتی برای تولید انرژی استفاده شود.

برای بازیافت پلیمرهای گرمانرم به دلیل نداشتن اتصالات عرضی می‌توان از همه انواع روش‌های بازیافت استفاده کرد. برای مثال می‌توان از پلی‌اتیلن ترفتالات بازیافتی برای ساخت دوباره بطری (نوع یک)، ساخت الیاف و تولید پوشاک (نوع دو)، ساخت مونومرهای این پلی‌استر (نوع سه) و تولید انرژی (نوع چهار) استفاده کرد. ولی پلیمرهای گرماسخت بیشتر به بازیافت نوع چهار محدود می‌شوند. از آنجایی که رزین‌های اپوکسی نیز جزء پلیمرهای گرماسخت هستند؛ بیشتر به روش‌های مکانیکی خرد شده و به‌عنوان پرکننده (Filler) استفاده می‌شوند یا به روش بازیافت نوع چهار آن‌ها را می‌سوزانند و تبدیل به انرژی می‌کنند که باعث آزاد شدن ترکیبات سمی به محیط و به‌خطر افتادن محیط‌زیست خواهد شد. همچنین بازیافت شیمیایی شامل تجزیه رزین اپوکسی به مولکول‌های کوچک‌تر از طریق گرمخانه‌گذاری (Incubation) با کاتالیزورهای قوی مانند سود، اسیدهای پراستیک، اسیدنیتریک، مایعات یونی یا کاتالیزورهای فلزی است که با این حال، مصرف انرژی بالا و ضایعات خطرناک تولیدشده در طول این نوع بازیافت، عملی بودن و مقیاس‌پذیر بودن و کاربرد آن را محدود می‌کند [۱۸].

۳ راهکارهای پیش رو برای برطرف کردن محدودیت‌ها

با توجه به چالش‌ها و محدودیت‌های گفته‌شده می‌توان از ترکیبات زیستی و غیرسمی برای جایگزینی ترکیباتی مانند Bis-phenol A و همچنین استفاده از روش‌های جدید برای پخت رزین‌های اپوکسی استفاده کرد.



شکل ۳ ایجاد سمیت در محیط‌های آبی توسط رزین‌های ضد خوردگی اپوکسی [۹].

آب‌های در معرض این رزین به دلیل مهاجرت Bisphenol-A دارای سمیت بالاتری هستند که نشان‌دهنده تهدیدی جدی برای محیط‌زیست و آبزیان است [۹].

علاوه بر سمی بودن برخی واکنش‌دهنده‌ها، مدت‌زمان طولانی برای پخت و همچنین دمای بالا برای پخت، یکی دیگر از چالش‌ها در کاربرد رزین‌های اپوکسی است. برای مثال جدول ۱ شرایط پخت چند رزین اپوکسی را از لحاظ دما و مدت زمان پخت نشان می‌دهد. همان‌طور که در این جدول قابل مشاهده است تمامی واکنش‌های پخت در دماهای بالای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شده که باعث هدررفت انرژی خواهد شد. چالش دیگری که پیش روی رزین‌های اپوکسی قرار دارد،

جدول ۱ بررسی دما و مدت زمان پخت رزین اپوکسی.

مرجع	دمای پخت (°C)*	مدت زمان پخت (ساعت)*
[۱۰]	۱۵۰	۲
[۱۱]	۱۳۰ و ۱۵۰	۲ و ۴
[۱۲]	۱۵۰	۱۲
[۱۳]	۱۲۰ و ۱۵۰	۲ و ۱
[۱۳]	۱۶۰ و ۲۰۰	۲ و ۱
[۱۴]	۱۲۰	۲
[۱۵]	۲۰۰	۳
[۱۶]	۱۸۰ و ۲۰۰	۲ و ۲
[۱۶]	۱۷۰ و ۱۹۰	۲ و ۲

* (دما و زمان اول در برخی مقالات مربوط به پخت اولیه و دما و زمان دوم مربوط به پخت نهایی است)

۳-۱ پخت رزین اپوکسی به وسیله ترکیبات زیستی

می توان پخت رزین اپوکسی را در شرایطی که مصرف انرژی کمتری دارند، انجام داد. به عنوان مثال، پخت در دمای محیط و استفاده از ترکیبات زیستی.

در سال ۲۰۱۷، Ayman و همکارانش رزین اپوکسی را به کمک مواد تجدیدپذیر و پایدار بر پایه کاردانول (Cardanol) که از پوست بادام هندی استخراج می شود؛ برای پوشش ضد خوردگی لوله های نفتی و گازی در محیط های آبی سنتز کردند که دمای پخت آن بین ۳۵ تا ۵۵ درجه سانتی گراد و مدت زمان پخت آن نیز ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه بود. در این مقاله برای انجام آزمون های خوردگی و چسبندگی رزین و عامل های پخت، بدون حلال بر روی سطح فولاد پاشش شده و برای پخت کامل ۷ روز در دمای اتاق فرصت داده شد [۱۹].

در سال ۲۰۱۹ نیز، Andrea Anusic و تیمشان با استفاده از اپوکسی دار کردن روغن دانه کف و عامل پخت انیدریدی رزین اپوکسی با خواص مکانیکی بالا سنتز کردند که دمای پخت آن ۸۰ درجه سانتی گراد و مدت زمان پخت آن ۲۴ ساعت بود [۲۰]. Shuai Zhang و تیمشان در سال ۲۰۲۰، با اپوکسی دار کردن روغن دانه کف و دی اتیلن تری آمین (DETA) به عنوان عامل پخت رزین اپوکسی دوست دار محیط زیست برای استفاده به عنوان پوشش با توانایی خودترمیمی و شکل دهی مجدد سنتز کردند که دمای پخت آن، دمای محیط و مدت زمان پخت کامل نیز ۷ روز اعلام شد [۲۱].

Xin Zhao و همکارانش نیز در سال ۲۰۲۲ موفق به سنتز رزین اپوکسی بر پایه ماده طبیعی لیگنین که دارای منابع فراوانی در طبیعت است و هزینه زیادی نیز ندارد شدند که در دمای محیط طی مدت زمان ۷ روز کاملاً پخت آن انجام شد [۲۲].

۳-۲ پخت رزین اپوکسی به وسیله آغازگرهای نوری

تمامی پژوهش های مورد بررسی در بخش ۳-۱ سعی در استفاده از ترکیبات زیستی و جایگزینی آن ها با ترکیبات سنتزی و سمی داشته و سعی کردند تا دمای پخت رزین های اپوکسی را کاهش دهند. اما نکته ای قابل توجه، نیاز به کاهش مدت زمان پخت است. استفاده از انرژی دیگر نظیر منبع نور می تواند باعث کاهش مدت زمان پخت شود که اصطلاحاً به آن پلیمر شدن نوری (Photo-topolymerization) گفته می شود. برای انجام پخت نوری در رزین های اپوکسی نیاز به آغازگر نوری (photoinitiator) و نیز گروه های عاملی پخت شونده در حضور این آغازگرهای نوری است که با جذب نور و تشکیل اجزایی موجب آغاز فرایند پخت رزین های اپوکسی می شوند. دسته ای از این آغازگرها نمک های

انیوم (Onium Salts) هستند که دارای اتم غیر فلزی با بار مثبت هستند. این اتم مثبت، به عنوان کاتیون در ساختار این نمک ها عمل می کند.

انواع رایج نمک های انیوم:

• نمک های آمونیوم: حاوی یک اتم نیتروژن با بار مثبت (NH_4^+) هستند مانند تترا اتیل آمونیوم برمید (Et_4NBr)

• نمک های فسفونیوم: حاوی یک اتم فسفر با بار مثبت (PR_4^+) هستند مانند تترا فنیل فسفونیوم برمید (Ph_4PBr)

• نمک های سولفونیوم: حاوی یک اتم گوگرد با بار مثبت (R_3S^+) هستند مانند تری فنیل سولفونیوم هگزا فلورو فسفات ($\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$)

• نمک های یدونیوم: حاوی یک اتم ید با بار مثبت (R_2I^+) هستند مانند دی فنیل یدونیوم هگزا فلورو اتانیمونات ($\text{Ph}_2\text{I}^+\text{SbF}_6^-$)

• نمک های اکسونیوم: حاوی یک اتم اکسیژن با بار مثبت (R_3O^+) هستند مانند تری اتیل اکسونیوم تترا فلورو بورات ($\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$)

در پخت نوری رزین های اپوکسی نمک های سولفونیوم و یدونیوم کاربرد بیشتری دارند؛ برای مثال پخت نوری به کمک نمک تری آریل سولفونیوم در شکل ۴ آورده شده است. سازوکار پخت نوری کاتیونی با نمک های تری آریل سولفونیوم شامل سه مرحله اصلی است، ابتدا تابش نور UV به نمک تری آریل سولفونیوم ($\text{Ar}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$) منجر به تشکیل رادیکال کاتیونی دی آریل سولفونیوم (Ar_2S^+ ، رادیکال آریل (Ar^\bullet) و آنیون هگزا فلورو فسفات (PF_6^-) می شود. سپس رادیکال کاتیونی دی آریل سولفونیوم با گرفتن اتم هیدروژن از ترکیب دهنده هیدروژن که می توانند حلال، مونومر یا هر ترکیب دیگری در محیط باشد (R-H) به کاتیون سولفونیوم پروتونه شده (Ar_2SH^+) و یک رادیکال جدید (R^\bullet) تبدیل می شود. در نهایت کاتیون سولفونیوم پروتونه شده با آنیون هگزا فلورو فسفات واکنش داده و سولفید دی آریل (Ar_2S) و اسید قوی هگزا فلورو فسفات و فسفریک (HPF_6) را تولید می کند. این اسید قوی، عامل اصلی آغاز پلیمری شدن کاتیونی مونومرهایی مانند اپوکسی ها و وینیل اتراها است و به همین دلیل نمک های تری آریل سولفونیوم به عنوان شروع کننده های نوری کاتیونی بسیار مؤثر شناخته می شوند.

مطالعات زیادی در زمینه استفاده از نمک های انیوم در پخت نوری رزین های اپوکسی تا به امروز صورت گرفته است.

Pezzana و تیمش در سال ۲۰۲۳، با عامل دار کردن ایزوسوربید و استفاده از پودر پوسته آجیل ماکادامیا یا فندق استرالیایی به عنوان پرکننده پوشش اپوکسی دوست دار محیط زیست را در

استفاده از نمک‌های آنیوم و ترکیبات حساس به نور شیمیایی، از رنگدانه‌های طبیعی مانند کورکومین (موجود در زردچوبه)، پاپریکا، کاروتن (موجود در هویج) و آلیزارین (رنگ قرمز) نیز به عنوان حساس‌کننده نوری استفاده می‌شود. این مواد طبیعی نور را در طول موج‌های مختلف جذب کرده و به شروع واکنش پلیمر شدن کمک می‌کنند. کورکومین در زردچوبه یافت می‌شود و در محدوده مرئی، به‌ویژه در ناحیه آبی، جذب دارد. پاپریکا ادویه حاوی کاروتنوئیدها است که رنگدانه‌هایی هستند که به شدت در ناحیه آبی-سبز طیف مرئی جذب دارند. کاروتن نوعی کاروتنوئید است که در هویج و سایر گیاهان یافت می‌شود، کاروتن در ناحیه آبی-سبز جذب دارد. آلیزارین نیز رنگ طبیعی مشتق‌شده از ریشه‌های گیاه روناس، در محدوده مرئی جذب دارد و رنگ قرمز ایجاد می‌کند [۲۶، ۲۷].

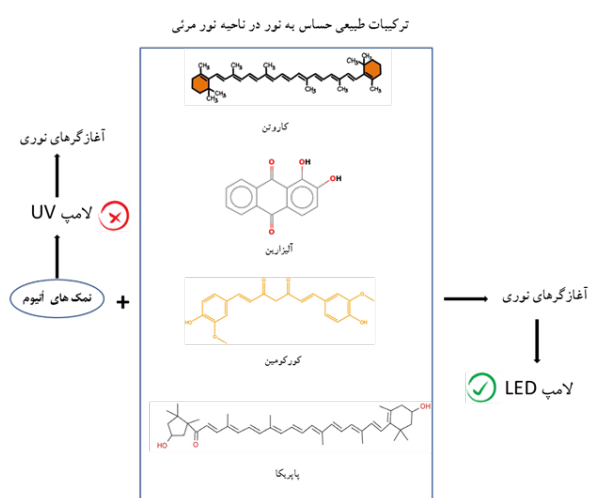
روش دیگر برای کاهش دما و مدت‌زمان پخت رزین‌های اپوکسی استفاده از واکنش‌های اکسایش - کاهش (Redox) برای شروع فرایند پخت است. برای مثال Alessandra Formia و همکارانش در سال ۲۰۱۴ با استفاده از آسکوربیک‌اسید (عامل کاهنده) در کنار نمک آنیوم و مس (II) استات (کاتالیست) موفق به پخت رزین اپوکسی حلقوی با کاربرد قوام‌دهنده برای گچ آهک شدند. در این پژوهش آسکوربیک‌اسید با کاهش مس (II) استات به مس (I) استات، و مس (I) استات نمک آنیوم را کاهش می‌دهد که در نهایت با تشکیل گروه نوکلئوفیلی قوی پخت رزین اپوکسی در دمای محیط انجام شد. همان‌طور که در شکل ۶ مشخص است؛ ابتدا محلول مس (II) استات که رنگ قهوه‌ای تیره دارد بر روی محلول نمک و آسکوربیک‌اسید

شرایطی که پخت آن به کمک نمک سولفونیوم و در مدت زمان ۲ دقیقه انجام شد را ساختند [۲۳]. در سال ۲۰۲۳ Matteo Ber- goglio و همکارانش رزین اپوکسی با پیوندهای دینامیکی (-Vitrimer) که توانایی خود ترمیم شونده، تغییر شکل و بازپزدازش را در پلیمر ایجاد می‌کند را با روغن کرچک اپوکسی‌دار شده و آغازگر نوری تری‌آریل سولفونیوم هگزافلورواترسفات در مدت زمان کوتاه ۱ دقیقه پخت کردند [۲۴].

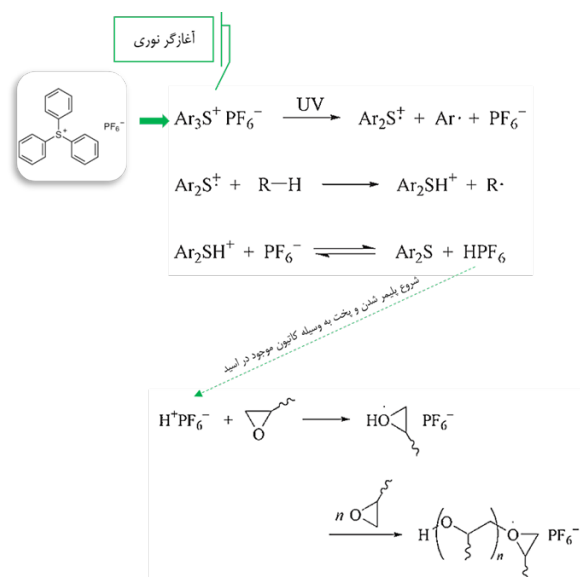
در پژوهش دیگر Pezzana و همکارانش در سال ۲۰۲۴، فریولیک‌اسید را اپوکسی‌دار کرده و در کنار مونومر تیول برای سنتز رزین‌های اپوکسی به کمک آغازگر نوری تری‌آریل سولفونیوم هگزافلورواتریمونوات در مدت زمان ۲ دقیقه و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به کمک لامپ UV پخت کردند و به‌عنوان چسب‌های اپوکسی در مقایسه با نمونه‌های تجاری خواص آن‌ها بررسی شد [۲۵].

۳-۳ پخت رزین اپوکسی به‌وسیله منبع نور ایمن

برای استفاده از منابع نور ایمن‌تر در فرایند پلیمر شدن کاتیونی که با نمک‌های آنیوم انجام می‌شود، از موادی به نام ترکیبات حساس به نور (Photosensitizers) استفاده می‌شود که نور با طول موج‌های بلندتر (نور مرئی) را جذب کرده و به نمک آنیوم منتقل می‌کنند تا پخت رزین‌های اپوکسی در شرایط ایمن‌تر با لامپ‌های LED جایگزین پخت با لامپ‌های UV انجام شود (شکل ۵). استفاده از مواد سازگار با محیط زیست، علاوه بر



شکل ۵ استفاده از ترکیبات حساس به نور در کنار آغازگرهای نوری برای پخت اپوکسی با لامپ LED.



شکل ۴ سازوکار پخت نوری رزین اپوکسی به کمک آغازگر نوری تری‌آریل سولفونیوم [۱].

ریخته شده و پس از گذشت زمان و تشکیل مس (I) استات تغییر رنگ داده و بی‌رنگ شد [۲۸] که نشان‌دهنده کاهش مس (II) استات و در پی آن کاهش نمک اونیوم و پخت رزین اپوکسی است.

شکل ۶ تغییر رنگ محلول مس (II) استات بر روی محلول نمک و آسکوربیک اسید و تشکیل مس (I) استات را نشان می‌دهد [۲۸]. مثال دیگر از پخت به وسیله واکنش‌های اکسایش - کاهش سنتز رزین اپوکسی با مونومرهای حلقوی در سال ۱۹۸۳ توسط J. V. CRIVELLO و J. L. LEE به کمک نمک اونیوم و مس (II) بنزوات و بنزویین به عنوان عامل کاهنده بود که در دماهای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و دمای محیط و مدت زمان کوتاه ۱۰ و ۲۰ دقیقه پخت آن انجام شد [۲۹].

۳-۴ روش‌های جدید برای بازیافت رزین اپوکسی

همان‌طور که در بخش ۲ نیز توضیح داده شد، از راه‌های جلوگیری از هدر رفت منابع و انرژی بازیافت رزین‌های اپوکسی است که به دلیل وجود پیوندهای عرضی در این پلیمرهای گرماسخت چالش‌هایی برای بازیافت آن‌ها وجود دارد (بخش ۲).

یکی از راه‌های بازیافت رزین‌های اپوکسی استفاده از ریزاندام‌واره‌ها برای تخریب و بازیافت این دسته از پلیمرها است که آلودگی زیست‌محیط و مصرف انرژی کاهش می‌دهد. Negi و همکارانش در سال ۲۰۰۹ تخریب رزین اپوکسی به کمک باکتری را بررسی کردند. مجتمع (Consortium) شامل باکتری Te68R، میکروباکتریوم sp. سویه MK3، و P. putida بیشترین رشد را در محیط کشت حداقل حاوی رزین اپوکسی خرد شده با غلظت ۵ گرم در لیتر به عنوان منبع کربن نشان داد که منجر به کاهش وزن ۳۴/۱۷ درصد در طول ۱۵ روز شد. از طیف‌سنجی FTIR برای ردیابی تغییرات شیمیایی در اپوکسی استفاده شد و کاهش قله‌های مرتبط با Bisphenol-A نشان‌دهنده تخریب به وسیله باکتری بود [۳۰].

یکی از راه‌های تجزیه و بازیافت رزین‌های اپوکسی استفاده از پیوندهای کووالانسی ناپایدار و دینامیکی برگشت‌پذیر موجود

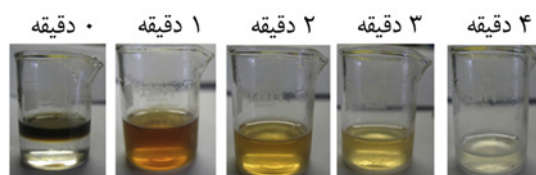
در شبکه‌های سازگار کووالانسی (CANS) است. این پیوندها دائمی نیستند و می‌توانند واکنش‌های برگشت‌پذیری داشته باشند. به عبارت دیگر، این پیوندها می‌توانند شکسته شده و دوباره تشکیل شوند. ویتریمرها نوعی شبکه‌ی پلیمری هستند که با پیوندهای کووالانسی به هم متصل شده‌اند و در ساختارشان پیوندهای دینامیکی (پویا) وجود دارد. این پیوندهای پویا این امکان را فراهم می‌کنند که با انجام واکنش‌های تبادلی، شکل و نحوه‌ی اتصال زنجیره‌های پلیمری (توپولوژی شبکه) تغییر کند، بدون اینکه تعداد کل پیوندهای شیمیایی تغییر کند. وقتی ویتریمرها تا دمای مشخصی گرم می‌شوند، رفتاری شبیه به مایعات گرانیروکشسان (موادی که هم ویژگی‌های مایع و هم جامد را دارند) از خود نشان می‌دهند، بدون این‌که در حلال‌های مناسب حل شوند. ثابت ماندن تعداد پیوندهای کووالانسی باعث می‌شود که ماده همچنان نامحلول باقی بماند، اما با افزایش دما، گرانیروی آن به تدریج و طبق رابطه‌ی آرنیوس کاهش پیدا می‌کند. همین کاهش تدریجی گرانیروی باعث می‌شود که بتوان شبکه‌ی پلیمری را دوباره شکل داد و بازیافت کرد [۲۴].

برای مثال همان‌طور که در بخش ۳-۱ توضیح داده شد Shuai Zhang و تیمشان در سال ۲۰۲۰، با اپوکسی‌دار کردن روغن دانه کنف به شکلی که پیوند استری در آن شکل بگیرد (استفاده از مالئیک‌انیدرید و اپی‌کلروهیدرین)، باعث به وجود آمدن پیوندهای دینامیکی برگشت‌پذیر با توجه به واکنش استری شدن ترانس (Dynamic Transesterification Reactions) شدند. با توجه به شکل ۷ اگر به جای پیوندهای استری از پیوندهای اتری سابق در رزین اپوکسی استفاده شود؛ پیوندهای کووالانسی دائم و غیرقابل بازگشت تشکیل می‌شود [۲۱].

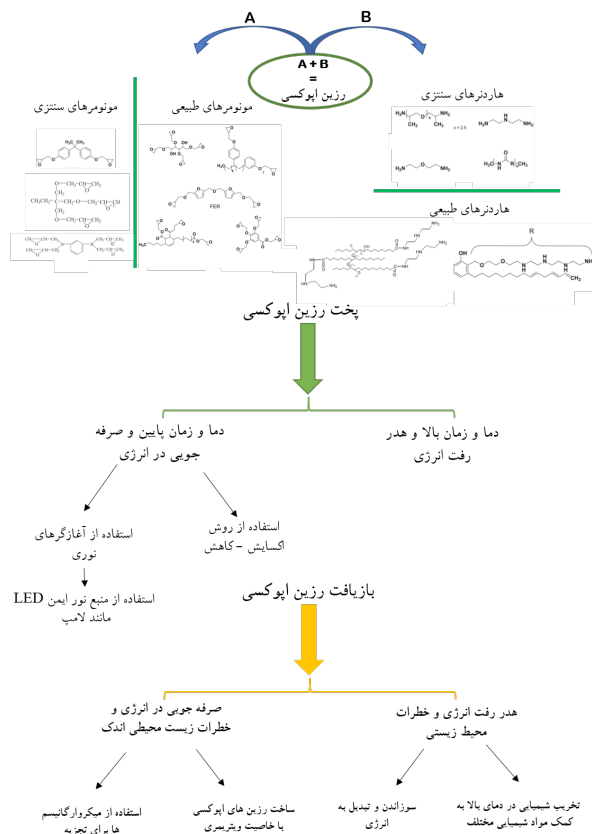
۴ نتیجه‌گیری و چشم‌اندازها

باتوجه به خواص و کاربردهای رزین اپوکسی و تولید روبه‌رشد آن، جایگزینی مونومرها و عامل‌های پخت سنتزی با مواد طبیعی می‌تواند باعث جلوگیری از اثرات منفی Bisphenol-A و عامل‌های پخت آمینی بر روی انسان و محیط‌زیست شود. استفاده از ترکیبات زیستی و طراحی روش‌هایی برای پخت رزین‌های اپوکسی در دماهای پایین و مدت‌زمان‌های کوتاه نیز می‌تواند به کاهش اتلاف انرژی و کاهش خطرات زیست‌محیطی کمک کند. چشم‌اندازهای استفاده از رزین اپوکسی می‌تواند مجموعه‌ای از انتخاب‌های صحیح برای ساخت این رزین باشد که شامل:

- ۱- انتخاب ترکیب‌های زیستی و جایگزین برای ترکیبات سنتزی
- ۲- طراحی روش‌های پخت در مدت‌زمان کوتاه و دمای پایین مانند استفاده از آغازگرهای نوری و روش ردوکس

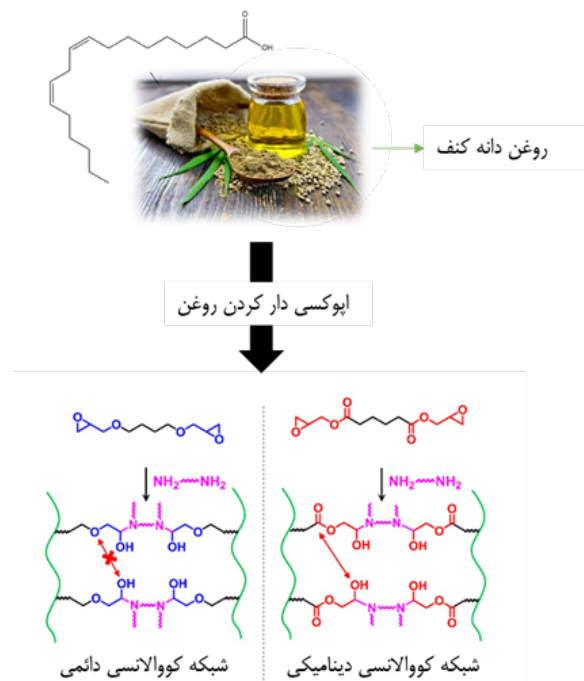


شکل ۶ تغییر رنگ محلول مس ۲ استات بر روی محلول نمک اونیوم و آسکوربیک اسید و تشکیل مس ۱ استات [۲۸].



شکل ۸. مروری کلی بر چالش‌های رزین اپوکسی و راه‌حل‌های آن.

(شکل ۸) شامل انتخاب ترکیب‌های اولیه، پخت رزین اپوکسی و بازیافت این رزین به روش بهینه می‌شود که انتظار می‌رود در آینده بیشتر مورد توجه پژوهشگران و صنعت برای ساخت رزین‌های غیرسمی، دوست‌دار محیط زیست و دارای بهره‌وری بالا باشد.



شکل ۷. تشکیل پیوند کووالانسی دینامیکی برگشت‌پذیر برای بازیافت رزین‌های اپوکسی [۲۱].

- ۳- استفاده از ترکیبات زیستی حساس به نور برای تغییر منبع نور در آغازگرهای نوری به منبع نور ایمن
 - ۴- استفاده از ریزاندام‌واره‌ها برای بازیافت برای کاهش مصرف انرژی و افزایش بهره‌وری
 - ۵- ساخت رزین‌های اپوکسی دارای پیوندهای دینامیکی (ویتربرها) برای شکل‌دهی دوباره و بازیافت آن‌ها
- استفاده هم‌زمان تمام این موارد منجر به تشکیل مجموعه ۳ بخشی

مراجع

- H. Q. Pham., M. J. Marks., Epoxy Resins., *Ullmann's Encyclopedia Of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim*, **2000**.
- K. Li, N. Huo, X. Liu, J. Cheng, and J. Zhang, Effects of the Furan Ring in Epoxy Resin on the Thermomechanical Properties of Highly Cross-Linked Epoxy Networks: A Molecular Simulation Study, *RSC Advances*, vol. 6, no. 1, pp. 769-777, **2016**.
- H. Lee., K. Neville., Handbook Of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Company, New York, **1967**.
- F.-L. Jin, X. Li, and S.-J. Park, Synthesis and Application of Epoxy Resins: A Review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 29, pp. 1-11, **2015**.
- J. Murphy., Additives For Plastics Handbook, Elsevier, Oxford, **2001**.
- The Business Research Company., Epoxy Resin Global Market Report 2024, <https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/epoxy-resin-global-market-report>. htm Available In **2024**.
- Y. Ma et al., The Adverse Health Effects of Bisphenol A and Related Toxicity Mechanisms, *Environmental Research*, vol. 176, p. 108575, **2019**.
- R. Zielhuis, Systemic Toxicity from Exposure to Epoxy Resins, Hardeners, and Styrene, *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, vol. 3, no. 1, pp. 25-29, **1961**.
- E. L. Vermeirssen, C. Dietschweiler, I. Werner, and M. Burkhardt, Corrosion Protection Products as a Source of Bisphenol A and Toxicity to the Aquatic Environment, *Water Research*, vol. 123, pp. 586-593, **2017**.
- S. Yu, H. J. Kim, S. Jeon, C. S. Lim, and B. Seo, Synthesis of Polyfunctional Amines as Curing agents and its Effect on Mechanical Property of Epoxy Polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 140, no. 18, p. e53806, **2023**.
- H. Kishi, A. Fujita, H. Miyazaki, S. Matsuda, and A. Murakami, "Synthesis of Wood-Based Epoxy Resins and Their Mechanical and Adhesive Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, no. 3, pp. 2285-2292, **2006**.
- J. Łukaszczyk, B. Janicki, and M. Kaczmarek, Synthesis and Properties of Isosorbide Based Epoxy Resin, *European Polymer Journal*, vol. 47, no. 8, pp. 1601-1606, **2011**.
- Z. Tao, S. Yang, Z. Ge, J. Chen, and L. Fan, Synthesis and Properties of Novel Fluorinated Epoxy Resins Based on 1, 1-bis(4-Glycidylesterphenyl)-1-(3'-Trifluoromethylphenyl)-2, 2, 2-Trifluoroethane, *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 2, pp. 550-560, **2007**.
- S. Mestry and S. Mhaske, Synthesis of Epoxy Resins Using Phosphorus-Based Precursors for Flame-Retardant Coating, *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 16, pp. 807-818, **2019**.
- C.-S. Wang and J.-Y. Shieh, Synthesis and Properties of Epoxy Resins Containing Bis (3-Hydroxyphenyl) Phenyl Phosphate, *European Polymer Journal*, vol. 36, no. 3, pp. 443-452, **2000**.
- Z. Tao, S. Yang, J. Chen, and L. Fan, Synthesis and Characterization of Imide Ring and Siloxane-Containing Cycloaliphatic Epoxy Resins, *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 4, pp. 1470-1479, **2007**.
- M. Kutz., Applied Plastics Engineering Handbook: Processing And Materials, William Andrew, Norwich, **2011**.
- L. Klose et al., Towards Sustainable Recycling of Epoxy-Based Polymers: Approaches and Challenges of Epoxy Biodegradation, *Polymers*, vol. 15, no. 12, p. 2653, **2023**.
- A. M. Atta, H. A. Al-Hodan, R. S. A. Hameed, and A. O. Ezzat, Preparation of Green Cardanol-based Epoxy and Hardener as Primer Coatings for Petroleum and Gas Steel in Marine Environment, *Progress in Organic Coatings*, vol. 111, pp. 283-293, **2017**.
- A. Anusic, K. Resch-Fauster, A. R. Mahendran, and G. Wuzella, Anhydride Cured Bio-based Epoxy Resin: Effect of Moisture on Thermal and Mechanical Properties, *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 304, no. 7, p. 1900031, **2019**.
- S. Zhang, T. Liu, C. Hao, A. Mikkelsen, B. Zhao, and J. Zhang, Hempseed Oil-Based Covalent Adaptable Epoxy-Amine Network and its Potential Use for Room-temperature Curable Coatings, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 8, no. 39, pp. 14964-14974, **2020**.
- X. Zhao, Z. Zhang, J. Pang, and L. Su, Study on the Preparation of Epoxy Resin Materials from Nano-lignin Polyols, *Industrial Crops and Products*, vol. 185, p. 115158, **2022**.
- L. Pezzana et al., Cationic UV-curing of Isosorbide-based Epoxy Coating Reinforced with Macadamia Nut Shell Powder, *Progress in Organic Coatings*, vol. 185, p. 107949, **2023**.
- M. Bergoglio, D. Reisinger, S. Schlögl, T. Griesser, and M. Sangermano, Sustainable Bio-based UV-Cured Epoxy Vitrimers from Castor Oil, *Polymers*, vol. 15, no. 4, p. 1024, **2023**.
- L. Pezzana, E. Malmström, M. Johansson, V. Casalegno, and M. Sangermano, Multiple Approaches to Exploit Ferulic

- Acid Bio-based Epoxy Monomer for Green Thermoset, *Industrial Crops and Products*, vol. 212, p. 118304, **2024**.
26. P. Sautrot-Ba et al., Paprika, Gallic Acid, and Visible Light: the Green Combination for the Synthesis of Biocide Coatings, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 6, no. 1, pp. 104-109, **2018**.
27. C. Elia et al., Photoactivable Alizarin and Eugenol-based Materials for Antibacterial Applications, *European Polymer Journal*, vol. 197, p. 112369, **2023**.
28. A. Formia, J.-M. Tulliani, P. Antonaci, and M. Sangermano, Epoxy Monomers Consolidant for Lime Plaster Cured via a Redox Activated Cationic Polymerization, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 15, no. 6, pp. 595-601, **2014**.
29. J. Crivello and J. Lee, Redox-Initiated Cationic Polymerization: The Diaryliodonium Salt/Benzoin Redox Couple, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 21, no. 4, pp. 1097-1110, **1983**.
30. H. Negi, A. Kapri, M. Zaidi, A. Sandlewal, and R. Goel, Comparative In-vitro Biodegradation Studies of Epoxy and its Silicone Blend by Selected Microbial Consortia, *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 63, no. 5, pp. 553-558, **2009**.

تحلیل و بررسی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی / نانوالیاف کربنی اصلاح شده: مطالعه پایداری گرمایی و رفتار تخریب گرمایی

۱ محمدحسین کرمی*، امید معینی جزینی*، محمدعلی اطمینانی اصفهانی^آ، وحید یزدانیان^آ
 ۱. اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی
 ۲. تهران، دانشگاه ملی مهارت، گروه صنایع شیمیایی
 ۳. تهران، پژوهشگاه ارتباطات و فناوری اطلاعات، گروه فناوری اطلاعات

چکیده ...

نانوکامپوزیت‌های پلیمری به‌عنوان جایگزینی مناسب برای مواد فلزی و پلیمری شناخته می‌شوند و در بسیاری از موارد عملکرد بهتری دارند. این مواد به‌ویژه به دلیل سبکی، استحکام بالا و هزینه کم در صنایع مختلف از جمله حمل‌ونقل، خودروسازی، هوافضا و ساخت کشتی‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. نتایج نشان می‌دهند که افزودن نانوالیاف کربنی به ماتریس رزین اپوکسی باعث بهبود قابل توجه خواص مکانیکی از جمله استحکام کششی، مدول و چقرمگی شکست می‌شود. همچنین نانوالیاف کربنی موجب افزایش پایداری حرارتی رزین‌ها و کاهش سرعت تخریب آن‌ها در دماهای بالا می‌شود. استفاده از روش‌های نوین همچون اصلاح سطحی نانوالیاف و روش‌های مخلوط‌سازی پیشرفته، بهبود قابل توجهی در پراکندگی نانوالیاف در ماتریس رزین اپوکسی و افزایش خواص مکانیکی و حرارتی کامپوزیت‌ها به همراه دارد. نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد که نانوالیاف کربنی به‌ویژه در مقایسه با دیگر مواد تقویت‌کننده، عملکرد بهتری در حفظ خواص حرارتی و مکانیکی کامپوزیت‌های اپوکسی دارند. این تحقیق به تحلیل تأثیر نانوالیاف کربنی بر مورفولوژی، خواص مکانیکی، پایداری حرارتی و رفتار تخریب گرمایی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی می‌پردازد. همچنین این پژوهش به مرور پیشرفت‌های اخیر و نتایج مهم در زمینه ساخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانوالیاف کربنی خواهد پرداخت.

واژه‌های کلیدی:

رزین اپوکسی،
 نانوالیاف کربنی اصلاح شده،
 مورفولوژی،
 خواص مکانیکی،
 تخریب گرمایی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

karami.polymerpostdoc@gmail.com, o.moini@eng.ui.ac.ir

۱ مقدمه

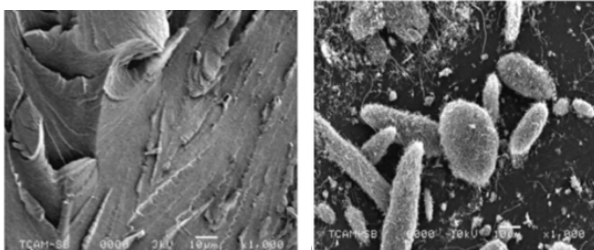
در این پژوهش به بررسی اثر نانو الیاف کربنی بر مورفولوژی، خواص مکانیکی، پایداری گرمایی و رفتار تخریب گرمایی رزین اپوکسی و هیبرید نانو کامپوزیت های اپوکسی پرداخته می شود. همچنین در ادامه این پژوهش، به بررسی پیشرفت های اخیر و نتایج مهم در مورد ساخت نانو کامپوزیت های اپوکسی می پردازد.

۲ مورفولوژی

پژوهشگران به بررسی اثر نانوالیاف کربنی بر مورفولوژی رزین اپوکسی پرداخته اند. نتایج نشان داده نانوالیاف کربنی به صورت خوشه ها یا دسته هایی با قطر حدود ۱۰ میکرومتر مشاهده می شوند که به عنوان نقاط تمرکز تنش درون نانوکامپوزیت های اپوکسی عمل می کنند [۸]. همچنین نانوالیاف کربنی، به طور یکنواخت و به خوبی در ماتریس رزین پراکنده شده اند. با این حال، نانوکامپوزیت های اپوکسی حاوی نانوالیاف کربنی حاوی ۳ درصد وزنی، نشان دهنده تجمعات کلوخه ای هستند. با افزایش درصد وزنی نانوالیاف کربنی به بیش از یک درصد وزنی، پراکندگی نانوالیاف کربنی در ماتریس رزین اپوکسی ضعیف می شود [۹].

نتایج میکروسکوپ الکترونی نشان داده با افزودن الیاف نانوکربن به اپوکسی، سطح شکست به طور قابل توجهی زبرتر می شود که نشان دهنده این است که مسیر نوک ترک به دلیل وجود الیاف نانوکربن دچار انحراف می شود و این امر باعث می شود که گسترش ترک دشوارتر شود (شکل ۱). در سامانه حاوی ۲ درصد وزنی نانوالیاف کربنی، الیاف نانو به خوبی جدا شده و به طور یکنواخت در رزین اپوکسی قرار گرفته اند. اما زمانی که محتوای نانوالیاف کربنی به ۳ درصد وزنی افزایش می یابد، شکست ماده در ذره بزرگ که به نظر می رسد تجمعی از چندین نانولیف کربنی باشد، آغاز می شود [۱۰]. این شکست ناشی از تمرکز تنش ایجاد شده توسط نانوالیاف کربنی تجمع یافته است. در

امروزه کامپوزیت ها جایگزین مناسبی برای مواد فلزی و پلیمری شناخته می شوند و در بسیاری از موارد عملکرد بهتری دارند. دلیل اصلی برتری کامپوزیت ها، سبکی، استحکام و هزینه کمتر آن ها نسبت به مواد معمول است [۱]. کامپوزیت های زمینه پلیمری با قرار گرفتن الیاف یا ذرات تقویت کننده در زمینه پلیمری، خواص فیزیکی و مکانیکی بهتری نسبت به مواد پایه خود دارند. این کامپوزیت ها به دلیل ویژگی های شیمیایی خوب و مقاومت در برابر خوردگی، در صنعت حمل و نقل برای کاهش هزینه های سوخت و تولید استفاده می شوند [۲]. همچنین، به دلیل استحکام بالا، وزن سبک و هزینه تولید پایین، عمر مفید قطعات را افزایش می دهند و هزینه های تعمیر و نگهداری را کاهش می دهند. رزین اپوکسی پلیمر گرماسخت با هزینه عملکرد پایین است که به دلیل ویژگی هایی مانند استحکام بالا، مقاومت به خزش و چسبندگی مناسب، در سال های اخیر در ساخت کامپوزیت های پلیمری کاربرد گسترده ای یافته است [۳]. این رزین به ویژه در صنایع کشتی سازی، هوافضا و اتومبیل سازی مورد استفاده قرار می گیرد. تقویت کننده ها در کامپوزیت های زمینه پلیمری می توانند از منابع طبیعی و تجدیدپذیر مانند الیاف گیاهی، چوب های بازیافتی، ضایعات کشاورزی و الیاف مصنوعی مثل آرامید، کربن و شیشه تهیه شوند [۴]. در این کامپوزیت ها، الیاف باعث افزایش سختی و استحکام شده و خواص فاز زمینه را بهبود می دهند. خواص مکانیکی کامپوزیت ها به استحکام الیاف، پایداری شیمیایی، استحکام زمینه و اتصال قوی بین آن ها بستگی دارد که می تواند عملکرد کامپوزیت را بهبود بخشد [۵]. امروزه استفاده از ذرات بسیار ریز با توانایی ایجاد تغییرات چشمگیر تحت عنوان فناوری نانو، تأثیر زیادی بر علم مهندسی داشته است. یکی از این مواد، نانوذرات رس است که علاوه بر قیمت مناسب نسبت به نانو مواد دیگر، خواص مکانیکی و مقاومت به سایش قابل توجهی دارد. مهم ترین چالش در ساخت کامپوزیت های اپوکسی تقویت شده با نانوذرات، توزیع یکنواخت این ذرات در ماتریس پلیمری است [۶]. برای دستیابی به بهترین عملکرد، ضروری است که نانوذرات به طور یکنواخت در زمینه پلیمری پراکنده شوند تا تنش به طور مؤثر از زمینه ضعیف به نانوذرات مستحکم منتقل شود. این انتقال مؤثر تنش بین نانوذرات و پلیمر، عامل کلیدی در بهبود خواص این کامپوزیت ها است؛ بنابراین، فرایند تولید که تعیین کننده توزیع نانوذرات است، تأثیر زیادی بر ویژگی های نهایی کامپوزیت خواهد داشت [۷].



شکل ۱ تصویر آزمون میکروسکوپ الکترونی (سمت چپ) رزین اپوکسی و سمت راست نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی ۳ درصد وزنی از نانوالیاف کربنی.

درجات پراکندگی به دست آمده وجود دارد [۱۴]. در مورد رزین اپوکسی تقویت شده با نانوالیاف اصلاح نشده، درجه پراکندگی ضعیف است. زمانی که نانوالیاف کربنی با گروه آمینی اصلاح شدند، نتایج نشان داد به طور یکنواخت تری در ماتریس اپوکسی توزیع شده‌اند [۱۵].

مورفولوژی دو نوع نانوالیاف کربنی اصلاح شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۲۵۰۰ درجه سانتی‌گراد بر رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج نشان داد (شکل ۱) اصلاح سطح بر اثر حرارت می‌تواند منجر به تغییرات مورفولوژی نانوالیاف کربنی در ماتریس رزین اپوکسی شود. همچنین مشخص است نانوالیاف کربنی نوع ۱۱۰۰، اتصال بهتری در مقایسه با نانوالیاف کربنی نوع ۲۵۰۰ دارد [۱۰].

۳ خواص مکانیکی

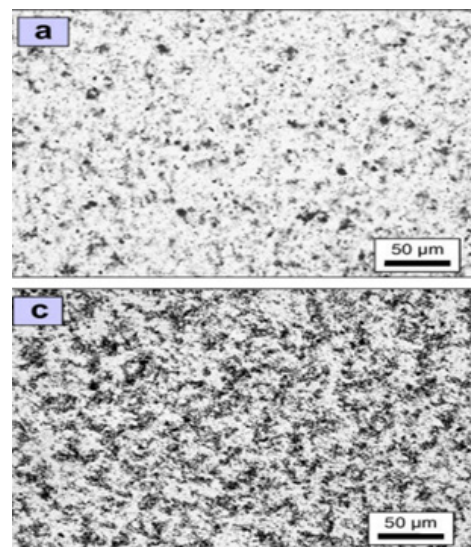
اثر نانوالیاف کربنی اصلاح شده با اسیدسولفوریک با رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج به دست آمده از این مطالعه نشان می‌دهد که افزودن نانوالیاف کربن به ماتریس اپوکسی تأثیر قابل توجهی بر خواص مکانیکی این کامپوزیت‌ها دارد. به طور خاص، با افزودن ۰/۵ درصد وزنی از نانوالیاف کربنی به رزین اپوکسی، افزایش تقریباً ۳ درصد در استحکام و ۶ درصد در مدول مشاهده می‌شود، همچنین با افزودن ۲ درصد وزنی از نانوالیاف کربنی، افزایش ۲۰ درصد و ۱۹ درصد در استحکام و مدول به ترتیب ثبت شده است [۱۱]. با این حال، با افزایش بیشتر محتوای نانوالیاف کربنی، هر دو خاصیت شروع به کاهش می‌کنند. این نتایج با داده‌های گزارش شده توسط Choi و همکارانش در مورد کامپوزیت‌های تقویت شده با نانوالیاف کربن مطابقت دارد. به طور کلی، به نظر می‌رسد که پراکندگی نانوالیاف در ماتریس اپوکسی تأثیر زیادی بر بهبود خواص مکانیکی دارد و تجمع نانوالیاف می‌تواند منجر به نقاط تمرکز تنش و کاهش خواص مکانیکی شود. همچنین، وجود حفره‌ها و کاهش قابلیت انعطاف پذیری با افزایش محتوای نانوالیاف کربنی از دیگر عواملی است که بر خواص مکانیکی تأثیر می‌گذارد [۱۲].

در پژوهشی دیگر، اثر درصدهای ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی از نانوالیاف کربنی بر خواص مکانیکی رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج چقرمگی شکست نشان داد (شکل ۳) با افزودن نانوالیاف کربنی تا مقدار دو درصد وزنی، مقدار چقرمگی شکست افزایش یافت. با افزایش مقدار نانوالیاف کربنی به بیش از ۲ درصد وزنی، چقرمگی شکست کاهش پیدا خواهد کرد [۱۳]. خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانوالیاف

فرایند پراکنش فراصوت، اعمال فشار صوتی متناوب، تعداد زیادی حفره ایجاد می‌کند که می‌تواند به شکستن ذرات تجمع یافته نانوالیاف کربنی در رزین مایع کمک کند. اما زمانی که محتوای نانوالیاف کربنی بیش از ۳ درصد وزنی باشد، مخلوط سازی فراصوت نمی‌تواند به طور کامل از تجمع یا کلوخه‌ای شدن نانوالیاف کربنی جلوگیری کند [۱۱].

در پژوهشی دیگر اثر نانوالیاف کربنی بر مورفولوژی رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج نشان داد به طور کلی، نانوتقویت کننده به خوبی در ماتریس رزین اپوکسی پراکنده شده است، اما وجود برخی کلوخه‌ای شدن و نواحی خالی از نانوالیاف نیز مشاهده شد. با حضور ۱/۵ درصد وزنی، مساحت نواحی خالی از نانوالیاف چند میکرون بود و زمانی که درصد نانوتقویت کننده به ۵ درصد وزنی افزایش یافت، اندازه آن به ۱ میکرون مربع کاهش یافت [۱۲]. همچنین با افزایش درصد وزنی، مقدار کلوخه‌ای شدن شروع به افزایش قابل توجهی کرد. با این حال خیس شدن نانوالیاف هم در زمانی که به خوبی پراکنده بودند و هم در زمانی که کلوخه‌ای شده بودند، مشاهده شد. همچنین استفاده از روش ورقه سازی منجر به کاهش کلوخه‌ای شدن و خیس شدن نانوالیاف (۵ درصد وزنی) شد [۱۳].

میکروسکوپ نوری با (TOM) در بزرگ‌نمایی پایین به عنوان روشی ساده برای شناسایی تأثیر عوامل مختلف بر توزیع کلی نانوالیاف کربنی (CNFs) در مونومر اپوکسی غیربیخته استفاده شد (شکل ۲). برای هر ترکیب مورد مطالعه، نانو تقویت کننده‌ها به شدت کلوخه ای شدند. با این حال، تفاوت‌های واضحی بین



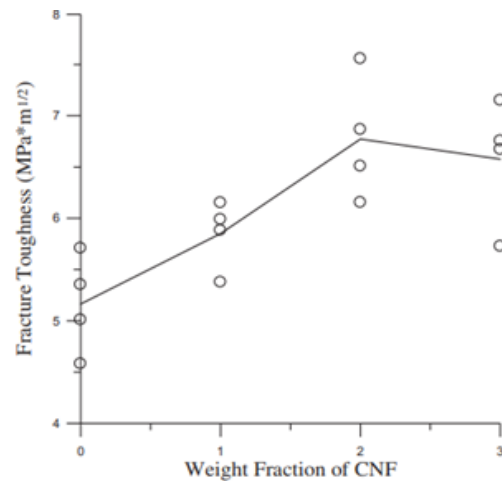
شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ نوری (a). نانوکامپوزیت اپوکسی، (b). نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح شده با آمین.

این مقدار سختی برای کامپوزیت اپوکسی حاوی پلی‌ایمید افزایش نیافته است [۱۵]. علت این است که افزودن پلی‌ایمید گروه‌هایی با اکسیژن بیشتر تولید می‌کند. بنابراین، نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم آمینه فرصت‌های بیشتری برای تشکیل پیوندهای هیدروژنی از طریق هیدروژن در گروه‌های آمینه با اکسیژن در شبکه پلی‌ایمید دارد که به گروه‌های اپوکسی اجازه می‌دهد با گروه‌های آمینه به همراه سخت‌کننده پلی‌آمینوآمید پیوند برقرار کنند. از طرف دیگر، در اپوکسی حاوی پلی‌ایمید گروه‌های حاوی اکسیژن وجود ندارد. بنابراین، گروه‌های آمینه در دی‌اکسیدتیتانیوم با گروه‌های سخت‌کننده برای تعامل با گروه‌های آمینه در رزین اپوکسی رقابت می‌کنند [۱۶].

برای ارزیابی سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی، بررسی خواص مکانیکی ضروری است، زیرا افت خواص می‌تواند بر سامانه پخت تأثیر بگذارد. نتایج نشان می‌دهد ۰/۲۵ درصد وزنی نانو الیاف کربنی بیشترین استحکام کششی را ایجاد می‌کند. همچنین، افزودن نانوالیاف کربنی به ماتریس رزین اپوکسی موجب افزایش مدول کششی می‌شود و بیشترین افزایش در ۱ درصد وزنی مشاهده می‌شود. برای توزیع مناسب نانو الیاف، از دستگاه هم‌زن فراصوت استفاده شده و مقدار بهینه ۰/۲۵ درصد وزنی تعیین شد. همچنین، گرانیوی نانوکامپوزیت‌ها با زمان هم‌زن و انرژی مصرفی دستگاه تغییر می‌کند [۱۷].

ژانگ و همکاران بررسی کردند عدم حضور الیاف کوتاه کربنی در نانوکامپوزیت اپوکسی باعث افزایش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود. همچنین این تغییرات دمایی، می‌تواند بر درجه پخت رزین اپوکسی تأثیر بگذارد [۱۸].

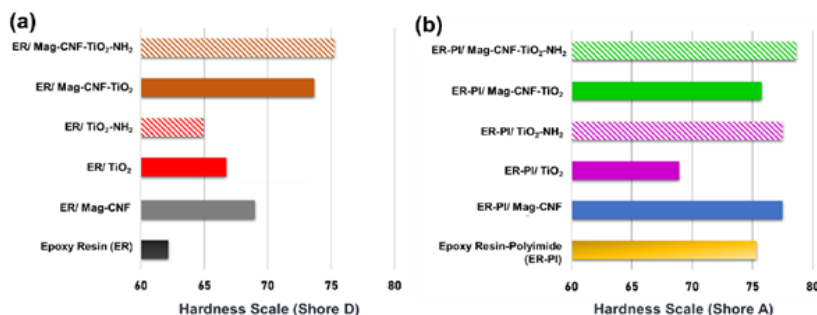
هابرت و همکاران نیز ضریب رسانایی گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی را در حضور نانوالیاف کربن اصلاح‌شده با گروه سیلانی و نانوالیاف کربنی اکسیدشده بررسی کردند. نتایج نشان داد نمونه اصلاح‌شده با گروه سیلانی دارای ضریب رسانایی گرمایی بیشتری است که به دلیل افزایش مقاومت گرمایی در فصل



شکل ۳ نمودار چقرمگی شکست رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی.

کربنی و اپوکسی بررسی شد. تغییر نتایج آزمون استحکام کششی نشان داد که تغییر کسر وزنی رزین اپوکسی می‌تواند منجر به افزایش استحکام کششی شود. همچنین به‌طور کلی، با افزایش درصد وزنی اپوکسی، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی به‌طور قابل‌توجهی بهبود می‌یابد. این افزایش به دلیل شبکه‌ای شدن اپوکسی است که منجر به افزایش استحکام کششی نانوکامپوزیت‌ها می‌شود. بنابراین از طریق واکنش کوپلیمر شدن شبکه‌ای شده آمینو و اپوکسی، بخش انعطاف‌پذیر در کیتوسان و ساختار سخت در رزین اپوکسی به‌صورت شبکه به یکدیگر متصل می‌شوند و شبکه ایجادشده نقش هم‌افزایی در تقویت و استحکام نانوکامپوزیت‌های ساخته‌شده ایفا می‌کند [۱۴].

پژوهشگران نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی پلی‌ایمید، نانوالیاف کربنی با دی‌اکسیدتیتانیوم (نانوکامپوزیت آمینه‌شده) را سنتز کردند (شکل ۴). نتایج آزمون مقدار سختی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم آمینه‌شده کمتر از نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی دی‌اکسیدتیتانیوم است و همچنین



شکل ۴ نمودارهای آزمون سختی (a). نانوکامپوزیت اپوکسی با آزمون سختی نوع (A, B). نانوکامپوزیت اپوکسی با آزمون سختی نوع (A, B).

مکانیکی برای درصدهای کمتر از نانو الیاف منجر شود. در نهایت، این تحقیق نشان می‌دهد بهینه‌سازی توزیع نانوالیاف و فرایند پخت می‌تواند به بهبود قابل توجهی در خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها منجر شود [۱۶].

۴ پایداری گرمایی و رفتار تخریب گرمایی

اثر نانوالیاف کربنی بر رزین اپوکسی و نانوآلک بررسی شد. تحلیل نتایج نشان می‌دهند فرایند تخریب حرارتی این ترکیبات شامل چهار مرحله مشخص است که هر یک به واکنش‌های تخریبی خاصی مربوط می‌شود. مرحله اول، که در دمای ۳۶۳ تا ۳۹۳ کلوین اتفاق افتاده است، مربوط به ازدست‌دادن رطوبت و ناخالصی‌های غیرمتصل مربوط می‌شود. مراحل بعدی شامل تخریب گروه‌های پروپیل و بیسفنول در دماهای بالاتر است که منجر به کاهش وزن قابل توجهی می‌شود. افزودن نانوالیاف کربنی به کامپوزیت‌های اپوکسی و نانوآلک، پایداری حرارتی آن‌ها را بهبود می‌بخشد و باعث افزایش بازده ذغال و دماهای شروع تخریب می‌شود [۱۷]. این یافته‌ها اهمیت نانوالیاف کربنی را به‌عنوان مواد تقویت‌کننده در بهبود خواص حرارتی کامپوزیت‌های مبتنی بر اپوکسی نشان می‌دهند برای کاربردهایی که نیاز به عملکرد در دماهای بالا و مقاومت در خواص ضدشعله، حیاتی است. به‌طور کلی، این نتایج می‌توانند به بهینه‌سازی فرمول‌بندی‌های اپوکسی و نانوآلک و طراحی مواد با خواص حرارتی بهبودیافته برای صنایع مختلف از جمله ساخت‌وساز، خودروسازی و هوافضا کمک کنند [۱۸].

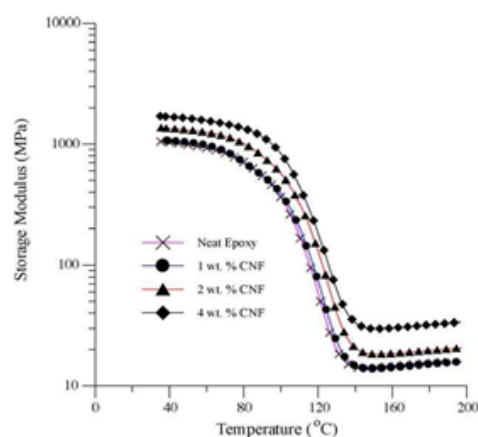
پژوهشگران اثر نانوالیاف کربنی بر تخریب گرمایی و پایداری گرمایی کامپوزیت رزین اپوکسی و پلی‌یورتان بررسی کردند (جدول ۱). نتایج نشان داد حضور نانوالیاف کربنی باعث کاهش دمای اولیه تخریب گرمایی و دمای ۵۰ درصد کاهش وزن نانوکامپوزیت اپوکسی در مقایسه با رزین اپوکسی خالص می‌شود. همچنین حضور نانوالیاف کربنی منجر به بهبود پایداری گرمایی و افزایش ذغال باقی‌مانده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که ترکیب کامپوزیت اپوکسی حاوی پلی‌یورتان تا دمای ۳۴۱ درجه سانتی‌گراد پایدار است و در حدود ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌طور کامل در سه مرحله تجزیه می‌شود [۱۹]. مرحله اول کاهش وزن در دماهای ۲۲۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌دلیل تجزیه بخش پلی‌ال است. کاهش وزن عمده در دماهای ۳۷۷ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد که به تجزیه زنجیره اصلی مربوط می‌شود. نانوکامپوزیت‌های اپوکسی نیز تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار هستند و سپس در دماهای بالاتر تجزیه می‌شوند [۲۰].

مشترک است [۱۹].

مدول ذخیره رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی بررسی شد (شکل ۵). نتایج نشان داد با افزودن نانوالیاف کربنی به ماتریس رزین اپوکسی، مدول ذخیره افزایش می‌یابد. همچنین افزودن ۴ درصد وزنی از نانوالیاف کربنی به ماتریس رزین اپوکسی، منجر به افزایش ۷۰ درصدی مقدار مدول ذخیره در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود. همچنین با افزودن نانوالیاف کربنی به رزین اپوکسی، دمای انتقال شیشه‌ای از ۱۱۲ درجه سانتی‌گراد به ۱۱۹ درجه سانتی‌گراد، افزایش می‌یابد [۲۰].

پژوهشگران به بررسی خواص مکانیکی، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوالیاف کربنی به روش قالبگیری خلأ پرداختند. نتایج نشان داد مقاومت برشی نمونه ۰/۱ درصد در مقایسه با نمونه خالص، ۲۳ درصد افزایش داشته است. همچنین نمونه حاوی ۱ درصد وزنی نانوالیاف کربنی، تنها ۸ درصد افزایش جزئی نسبت به نمونه رزین اپوکسی خالص داشت. این افزایش کوچک در نمونه نانوکامپوزیت ۱ درصدی، به‌دلیل پراکندگی ناهمگن نانوالیاف کربنی، درون ماتریس پلیمری یا ترشدن ناهمگن الیاف با ماتریس پلیمری است [۱۴].

در پژوهشی، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی ۱/۵، ۳، و ۵ درصد وزنی از نانوالیاف کربنی مورد بررسی قرار گرفت. نانوکامپوزیت حاوی ۵ درصد وزنی از نانوالیاف کربنی، خواص مکانیکی بهتری در مقایسه با رزین اپوکسی خالص نشان داد. همچنین، افزودن نانوالیاف کربنی، واکنش پخت رزین اپوکسی را محدود کرد. مقدار درصد وزنی استفاده‌شده از نانوالیاف کربنی، می‌تواند مدول الاستیک را افزایش دهد. از آنجا که رزین تقویت‌شده با نانو به‌طور کامل پخته نشده بود، نیاز پخت بیشتر از (Post-curing Treatment)، پخت اصلی نانوکامپوزیت بود [۱۵]. این امر می‌تواند به بهبود خواص



شکل ۵ نمودار مدول ذخیره رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی.

جدول ۱ داده‌های به‌دست‌آمده از آزمون تخریب گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی.

نام نمونه	دمای اولیه تخریب گرمایی (°C)	دمای ۵۰ درصد کاهش وزن (°C)	دمای ۸۰ درصد کاهش وزن (°C)	درصد ذغال باقی‌مانده در دمای ۸۰۰ (°C)
اپوکس-پلی‌یورتان	۳۴۸/۵	۳۹۲/۱	۴۴۰/۵	۸/۷۴
اپوکسی-پلی‌یورتان-نانوالیاف کربنی	۳۳۲/۹	۳۷۱	۷۱۱/۵	۳۱/۰۸

در پژوهشی دیگر، اثر نانوالیاف کربنی و گلیسیدیل پلی‌هدرال الیگومریک سیلوکسان بر رفتار تخریب گرمایی رزین اپوکسی بررسی شد. در جدول ۲، مقادیر دماهای تخریب حرارتی مربوط به دمای ۵ و ۱۰ درصد کاهش و مقادیر ذغال باقیمانده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. این مقادیر برای محیط اکسیژن و نیتروژن اندازه‌گیری شده است [۲۱]. در محیط تخریب گرمایی در محیط اکسیژن، فرایند تخریب حرارتی دو مرحله‌ای برای نمونه‌های تحلیل شده قابل مشاهده است. همچنین افزودن گروه‌های سیلیکونی و نانوالیاف کربنی در ماتریس رزین اپوکسی، به‌طور قابل‌توجهی سازوکار تخریب فرمول‌بندی را تغییر نمی‌دهد. در محیط اکسیژن، مقدار ذغال باقی‌مانده برای رزین اپوکسی خالص در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، به مقدار صفر می‌رسد. همچنین در هر دو محیط، افزایش مقدار ذغال باقیمانده برای نمونه رزین اپوکسی حاوی نانوالیاف کربنی و گروه سیلیکونی است. بنابراین رزین اپوکسی تقویت‌شده در حضور نانوالیاف کربنی و گروه‌های سیلیکونی منجر به افزایش پایداری گرمایی در مقایسه با دیگر نمونه‌ها می‌شود [۲۲].

پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی سنتز شده در حضور لیاف کربن اصلاح‌شده با اسیدسولفوریک بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش محتوای پرکننده، پایداری حرارتی این نانوکامپوزیت‌ها افزایش می‌یابد. این اثر به دلیل حضور نانوالیاف کربنی اصلاح‌شده در ماتریس اپوکسی است که به نظر می‌رسد اثر تثبیت‌کننده‌ای در برابر تخریب گرمایی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی ایجاد می‌کند [۲۳]. نانوکامپوزیت‌های اپوکسی سنتز شده با ۳ درصد وزنی نانوالیاف کربنی اصلاح‌شده، حدود ۱۸ درصد ذغال باقی‌مانده پس از تخریب گرمایی کامل در دمای ۵۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شده است؛ درحالی‌که برای نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح‌نشده در حضور ۳ درصد وزنی نانوالیاف کربنی، حدود ۱۰ درصد ذغال باقی می‌ماند [۲۴]. تخریب گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی دو نوع نانوالیاف کربنی اصلاح‌شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۲۵۰۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. نتایج نشان داد اصلاح سطح نانوالیاف کربنی در مرحله اول تخریب گرمایی، تأثیری ندارد. همچنین تخریب گرمایی نانوکامپوزیت اپوکسی در دو مرحله

جدول ۲ داده‌های آزمون گرمایی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی به‌دست‌آمده از آزمون گرماوزن‌سنجی.

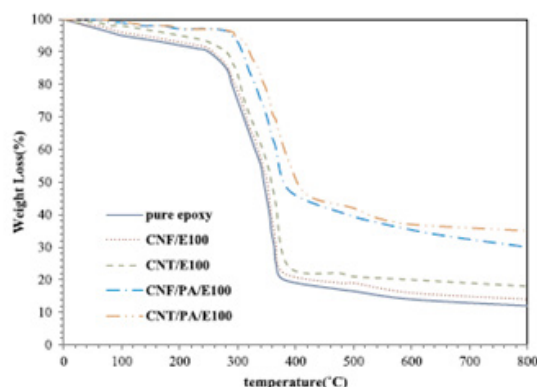
نمونه	دمای ۵ درصد کاهش وزن	دمای ۱۰ درصد کاهش وزن	درصد ذغال باقی‌مانده در دمای ۸۰۰ (°C)	دمای ۵ درصد کاهش وزن	دمای ۱۰ درصد کاهش وزن	درصد ذغال باقی‌مانده در دمای ۸۰۰ (°C)
محیط نیتروژن			محیط اکسیژن			
رزین اپوکسی	۳۴۳	۳۷۳	صفر	۳۵۴	۳۷۵	۱۱
رزین اپوکسی / ۵ درصد وزنی پلی‌سیلوکسان	۳۵۰	۳۷۶	۲	۳۶۳	۳۷۷	۱۶
رزین اپوکسی / ۵ درصد وزنی نانوالیاف کربنی	۳۶۸	۳۷۷	۲	۳۵۷	۳۷۳	۲۴
رزین اپوکسی / ۵ درصد وزنی پلی‌سیلوکسان / ۵ درصد وزنی نانوالیاف کربنی	۳۷۵	۳۸۵	۴	۳۶۹	۳۸۱	۲۶

کربنی با دی‌اکسیدتیتانیوم (نانوکامپوزیت آمینه‌شده) را سنتز کردند (شکل ۷). نتایج آزمون تخریب گرمایی نشان می‌دهد سازوکار تخریب گرمایی دو مرحله‌ای است. تخریب گرمایی رزین اپوکسی و پلی‌آمید به ترتیب در محدوده دمایی ۳۰۵ تا ۳۱۲ درجه سانتی‌گراد و ۵۱۰ تا ۵۱۵ درجه سانتی‌گراد است [۲۷]. همچنین ذغال باقی‌مانده نانوکامپوزیت اپوکسی کمتر از ذغال باقی‌مانده نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی پلی‌آمید است. به احتمال زیاد به دلیل تغییرات غیرمنتظره در ساختارهای شیمیایی رزین اپوکسی که در واکنش‌های مکانیک پیش‌بینی نشده است، ممکن است منجر به واکنش‌های ناموفق شود. بنابراین می‌تواند، عملکرد رزین اپوکسی، پلی‌ایمید و ترکیبات پرکننده پلیمری را مختل کنند [۲۸].

اثر ۲۱ و ۴ درصد وزنی از نانوالیاف کربنی بر رفتار تخریب گرمایی رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج نشان داد افزودن نانوالیاف کربنی و مقادیر اضافه‌شده تأثیری بر رفتار تخریب گرمایی رزین اپوکسی نداشته است. این تحقیقات بر روی رزین اپوکسی (SC-101)، از نوع دی‌گلیسیدیل‌اتریس فنول انجام شده است [۲۹].

۵ پیشرفت‌های اخیر

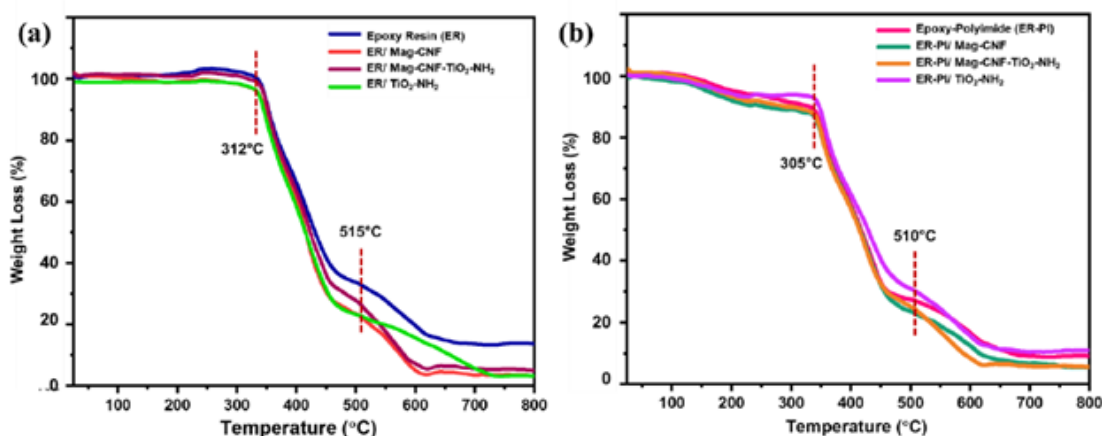
اثر نانوالیاف کربنی و نانوسیلیکا بر خواص انتقال حرارت رزین اپوکسی بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که افزودن ۰/۴ درصد وزنی از نانوذرات به رزین اپوکسی، منجر به افزایش ۶۷ درصدی در هدایت حرارتی و ۴۳ درصدی در استحکام ضربه‌ای نسبت به رزین اپوکسی خالص شده است. این بهبودها به دلیل ویژگی‌های گرافیتی کربن یک‌بعدی و اندازه بهینه نانوذرات سیلیکا است که مسیرهای بیشتری برای دفع حرارت فراهم



شکل ۶ نمودار تخریب گرمایی رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی.

اتفاق می‌افتد. مرحله اول تخریب گرمایی در محدوده دمایی بین ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد و همچنین مرحله دوم تخریب گرمایی در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد است [۲۵].

در پژوهشی دیگر، اثر نانوالیاف کربنی و نانولوله‌های کربنی چنددیواره بر تخریب گرمایی رزین اپوکسی و پلی‌آکریلونیتریل بررسی شد (شکل ۶). نتایج نشان داد، بهبود پایداری دما در حضور هم‌زمان نانوذرات می‌تواند به دلیل هدایت حرارتی بالای این نانوپرکننده‌ها باشد که می‌تواند مسیر انتقال حرارت داخل کامپوزیت را افزایش دهد و از تشکیل نقاط حرارتی درون کامپوزیت جلوگیری کند. به این ترتیب از تخریب حرارتی جلوگیری می‌شود. علاوه بر این، در نانوکامپوزیت ساخته‌شده، حضور منافذ در نانوذرات ممکن است حرکات حرارتی پلیمر را کاهش دهند. بنابر تخریب زنجیره‌های پلیمر نیز با افزایش محتوی نانوپرکننده‌ها به آرامی صورت می‌گیرد [۲۶]. پژوهشگران نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی پلی‌آمید، نانوالیاف



شکل ۷ نمودارهای تخریب گرمایی (a). رزین اپوکسی و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی، (b). رزین اپوکسی حاوی پلی‌آمید و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی.

مولیدون دی سولفید، مکسن و نانوالیاف کربنی برای افزایش خواص مکانیکی رزین اپوکسی استفاده کردند [۳۳]. این هیبرید نانوکامپوزیت می‌تواند منجر به افزایش خواص حرارتی رزین اپوکسی و انتقال حرارت مداوم و جهت‌دار را درون ماتریس رزین اپوکسی ایجاد کرده است. همچنین، نانوکامپوزیت‌های تقویت‌شده پتانسیل بالایی در کاربردهای سایشی نشان دادند. این مطالعه راهنمایی مهم برای توسعه کامپوزیت‌های پلیمری با عملکرد بالا در زمینه پیشرفته سایشی ارائه می‌دهد [۳۴].

در حال حاضر، نانولوله‌های کربنی (CNTs) و گرافن (GA) به دلیل خواص منحصر به فرد خود به طور گسترده‌ای به عنوان مواد پرکننده برای بهبود عملکرد کامپوزیت‌های اپوکسی تقویت‌شده با الیاف شیشه (GFRE) استفاده می‌شوند. نتایج نشان می‌دهد هر دو دسته نمونه حاوی ترکیبات فرار زیاد (۶۴٪) و عنصر کربن (۳۰٪) هستند و تخریب گرمایی در دمای ۳۰۰ تا ۴۶۵ درجه سانتی‌گراد با کاهش وزن ۳۸ تا ۴۰ درصد قرار دارد [۳۵]. همچنین، سینتیک تخریب گرمایی نشان داد انرژی‌های فعال‌سازی بین ۱۶۲ تا ۱۹۰ کیلوژول بر مول (روش‌های خطی) و ۱۷۱ تا ۱۷۷ کیلوژول بر مول (روش‌های غیرخطی) برآورد شده است. بر اساس این نتایج، CNTs و گرافن اضافه‌شده به کامپوزیت‌های GFRE به عنوان کاتالیزورهای خودکار عمل کرده و به بهبود کمیت ترکیبات فرار به دست آمده کمک می‌کنند، در حالی که ترکیب آن‌ها به طور قابل توجهی تحت تأثیر شرایط حرارتی قرار می‌گیرد [۲۹].

پژوهشگران با استفاده از نانوالیاف کربنی و کیتوسان موفق به ساخت هشداردهنده آتش با ساختار شبکه‌ای رزین اپوکسی شدند. نتایج نشان داد در صورت داشتن محتوای اپوکسی کمتر از ۳۵ درصد، به مدت ۱ ثانیه زنگ خطر را فعال کرده و این زنگ خطر را به مدت بیش از ۳۵ دقیقه پس از حذف منبع آتش حفظ می‌کند [۳۰]. این یافته‌ها قابلیت نانوکامپوزیت ساخته‌شده را در کاربردهای مواد مقاوم در برابر آتش نشان می‌دهد و روشی ساده برای طراحی و ساخت کامپوزیت‌هایی با مقاومت در برابر آتش، انعطاف‌پذیری مکانیکی و قابلیت‌های هشداردهنده خطر برای آتش را ارائه می‌دهد [۳۱].

در سال ۲۰۲۵، استفاده از روش آسیاب گلوله‌ای برای سنتز رزین اپوکسی و نانوالیاف کربنی استفاده شد. نتایج نشان داد که استفاده از آسیاب گلوله‌ای به عنوان روشی مؤثر برای تنظیم و بهبود خواص الکتریکی کامپوزیت‌های اپوکسی با نانوالیاف کربنی، به ویژه از طریق کاهش اندازه ذرات، می‌تواند به توسعه مواد جدید با کاربردهای الکتریکی پیشرفته کمک کند [۳۲]. سنتز نانوالیاف کربنی در حضور سیلیس به عنوان افزودنی‌هایی

می‌کند. این نتایج نشان‌دهنده پتانسیل بالای این افزودنی‌های جدید برای ساخت نانوکامپوزیت اپوکسی به عنوان نانوکامپوزیتی با عملکرد بسیار مناسب و نیمه‌هادی است [۲۸]. در پژوهشی دیگر اثر نانوالیاف کربنی بر رزین اپوکسی و نوالاک بررسی شد. نتایج نشان داد افزودن نانوالیاف کربنی به کامپوزیت‌های اپوکسی/نوالاک، پایداری حرارتی آن‌ها را بهبود می‌بخشد و باعث افزایش ذغال باقی‌مانده و دماهای شروع تخریب می‌شود. این یافته‌ها اهمیت نانوالیاف کربنی را به عنوان مواد تقویت‌کننده در بهبود خواص حرارتی کامپوزیت‌های مبتنی بر اپوکسی نشان می‌دهند، که برای کاربردهایی که نیاز به عملکرد در دماهای بالا و خواص ضد شعله دارند، حیاتی است [۲۹].

پژوهشگران، تأثیر آسیاب گلوله‌ای الیاف نانوکربن بر خواص الکتریکی کامپوزیت‌های اپوکسی بررسی کردند. نتایج نشان می‌دهد آسیاب گلوله‌ای به عنوان روش نوین می‌تواند به کنترل خواص الکتریکی کامپوزیت‌های اپوکسی حاوی الیاف نانوکربن کمک کند. تأثیر زمان آسیاب بر اندازه دانه‌های پودر الیاف نانوکربن مشخص شد و خواص الکتریکی این کامپوزیت‌ها در دامنه فرکانسی ۰/۰۹ هرتز تا ۱ مگاهرتز اندازه‌گیری شد [۳۰]. یافته‌ها حاکی از آن است که خواص الکتریکی کامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانوالیاف کربن به طور قابل توجهی به اندازه ذرات پرکننده‌ای که در طی آسیاب ایجاد می‌شود، وابسته است. بنابراین، آسیاب گلوله‌ای می‌تواند به عنوان یکی از روش‌های مؤثر برای بهبود خواص الکتریکی کامپوزیت‌های اپوکسی مورد استفاده قرار گیرد [۳۱].

پژوهشگران، نانوکامپوزیت اپوکسی در حضور الیاف نانوکربن اسیدی‌شده و کوپلیمر قطعه ای حاوی پلی‌استایرن قطعه‌ای (پلی‌اتیلن-کو-پلی‌بوتیلن قطعه‌ای استایرن) به روش محلولی را سنتز کردند. نتایج نشان می‌دهد که با بارگذاری ۱۰ درصد وزنی از کوپلیمر و ۰/۷۵ درصد وزنی از نانوالیاف کربنی، کامپوزیت‌ها بالاترین سفتی شکست معادل ۱/۳۹ کیلوژول بر متر مربع را ارائه می‌دهند که نسبت به اپوکسی خالص ۵۰۰ درصد افزایش یافته است؛ در حالی که استحکام کششی به طور جزئی افزایش یافته و بدون ازدست‌دادن استحکام حفظ شده است. بنابراین نانوالیاف کربن خواص مکانیکی نانوکامپوزیت اپوکسی را در مقایسه با رزین اپوکسی خالص، افزایش می‌دهد [۳۲].

کامپوزیت‌های رزین اپوکسی به دلیل مقاومت بالا در برابر خوردگی، توجه زیادی را در کاربردهای صنعت فضایی جلب کرده‌اند. با این حال، عملکرد ضعیف سایشی ماتریس اپوکسی به دلیل شکنندگی و خواص حرارتی ضعیف آن، کاربرد وسیع این مواد را محدود می‌کند. پژوهشگران از نانوذرات

کامپوزیت‌های پلیمری سه‌گانه با افزودن نانوالیاف کربنی اسیدی و پلی‌استایرن بلوک-پلی (اتیلن-کو-بوتیلن)-بلوک-پلی‌استایرن به رزین اپوکسی با استفاده از روش پردازش محلول تهیه شده است. نتایج نشان می‌دهد زمانی که سولفون پلی‌استایرن-بلوک-پلی (اتیلن-کو-بوتیلن)-بلوک-پلی‌استایرن و نانوالیاف کربنی به ترتیب ۱۰ درصد وزنی و ۰/۷۵ درصد وزنی باشد، نانوکامپوزیت ساخته‌شده به بالاترین مقدار چقرمگی شکست (Fracture Toughness) در مقایسه با رزین اپوکسی خالص می‌رسند [۲۲].

در پژوهشی دیگر، اثر نانوالیاف کربنی بر رزین اپوکسی و ملامین بررسی شد. نتایج نشان داد ترکیب نانوالیاف کربن و اپوکسی در اسفنج ملامین می‌تواند به‌عنوان راهکار مؤثر برای ایجاد محافظت از مایکروویو عمل کند. این فناوری می‌تواند در کاربردهای مختلفی از جمله در سامانه‌های الکترونیکی هوشمند و تجهیزات ارتباطی مورد استفاده قرار گیرد [۲۳].

پژوهشگران از رسوب کربنات کلسیم بر روی پوشش اپوکسی حاوی نانوالیاف کربن استفاده کردند. نتایج نشان می‌دهد که هر دو نوع جریان AC و DC با قطبش آندی، رسوب‌گذاری را بر روی سطوح پوشش‌داده‌شده با اپوکسی حاوی نانوالیاف کربن محدود می‌کنند. همچنین نوع جریان اعمال‌شده بر روی شکل رسوب در کاتد تأثیر گذاشت. نتایج این تحقیق برای اولین بار نشان می‌دهد چگونه می‌توان با استفاده از روش‌های مختلف جریان الکتریکی بر روی پوشش‌های کامپوزیتی الکترودهای پذیر، شکل و توزیع رسوب کربنات کلسیم را کنترل کرد و از تخریب پوشش‌های آلی در پتانسیل‌های بالای قطبش جلوگیری کرد [۲۴].

استفاده از پرکننده‌های هیبریدی آمینه‌شده در کامپوزیت‌های اپوکسی رزین حاوی پلی‌آمید منجر به بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی این کامپوزیت‌ها می‌شود. این بهبودها شامل افزایش استحکام مکانیکی و قابلیت محافظت در برابر امواج الکترومغناطیسی است. همچنین، تجزیه و تحلیل‌های حرارتی نشان می‌دهد پیوندهای شیمیایی بین پلی‌آمید و اپوکسی رزین قوی بوده و این امر به افزایش کارایی کامپوزیت‌ها کمک کرده است [۲۵].

پژوهشگران به‌منظور افزایش خواص مکانیکی، تأثیر نانوالیاف کربنی را بر روی رزین اپوکسی بررسی کردند. نتایج نشان داد افزودن نانوالیاف کربنی گرانیوی رزین اپوکسی را افزایش می‌دهد. همچنین مشاهده شد مقادیر خیس‌پذیری بین رزین و نانوالیاف کربنی بهبود یافته است. از دیگر نکات مهم در این پژوهش، بررسی اثر دمای پخت نانوکامپوزیت اپوکسی بود.

برای بهبود خواص انتقال حرارت ترکیبات قالب‌گیری اپوکسی انجام شد. نتایج نشان داد افزودن ۰/۴ درصد وزنی از نانوالیاف کربنی نانوذرات سیلیکا منجر به افزایش ۶۷ درصدی در هدایت حرارتی و ۴۳ درصدی در استحکام ضربه نسبت به رزین اپوکسی خالص می‌شود. بنابراین حضور هم‌زمان دو نانوذره باعث هم‌افزایی شده و خواص انتقال حرارت را در قالب‌های اپوکسی بهبود بخشیده است [۳۳-۳۵].

در پژوهشی دیگر، با استفاده از نانوالیاف طبیعی مانند سلولز و کیتوسان، خواص مکانیکی رزین اپوکسی را بهبود بخشیدند. نتایج نشان داد که افزودن نانوالیاف به رزین اپوکسی، خواص مکانیکی آن را به میزان ۲۷ تا ۳۹ درصد بهبود بخشیده است. نانوالیاف کیتین به دلیل نسبت ابعادی بالا و چسبندگی بین سطحی قوی، بهترین تقویت‌کننده‌ها بودند [۲۸]. این نانوالیاف باعث افزایش استحکام کششی و قابلیت کشش در هنگام شکست شدند و در نتیجه، نانوکامپوزیت‌های ساخته‌شده را نسبت به رزین اپوکسی خالص مقاوم‌تر کردند. همچنین، ساختار شبکه‌ای نانوالیاف با کاهش ضریب انبساط حرارتی و افزایش دماهای انتقال شیشه‌ای، به بهبود خواص حرارتی کمک کرد. این روش به‌طور مؤثری نانوالیاف زیستی را در رزین اپوکسی ضدآب پراکنده کرده و خواص مکانیکی و حرارتی آن را بهبود بخشیده و معایب رایج رزین اپوکسی مانند شکنندگی و انبساط حرارتی را برطرف کرده است [۱۸].

زیست نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده از رزین‌های اپوکسی زیستی و نانوالیاف سلولزی، به‌عنوان مواد پایدار و سازگار با محیط زیست، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در پژوهشی، با استفاده از سامانه رزین اپوکسی محلول در آب شامل رزین اپوکسی زیستی پلی‌گلیسرول پلی‌گلیسیدیل‌اتر و رزین اپوکسی انعطاف‌پذیر پلی‌اتیلن‌گلیکول‌دی‌گلیسیدیل‌اتر و سخت‌کننده زیستی ساکاروز پروپیل‌اتر شده، زیست نانوکامپوزیت سنتز شد [۱۹]. نتایج نشان داد نانوکامپوزیت دارای پراکندگی عالی نانوالیاف کربوکسی‌متیل سلولز بوده و با افزایش محتوای آن، استحکام کششی و مدول افزایش می‌یابد که این امر به دلیل اثر تقویتی فوق‌العاده این نانوالیاف است. این یافته‌ها نشان‌دهنده قابلیت بالای این زیست نانوکامپوزیت در دستیابی به مواد پایدار و کاهش وابستگی به منابع نفتی است [۲۰].

اپوکسی به دلیل خواص عالی خود مانند استحکام کششی بالا، سختی زیاد، پایداری شیمیایی قوی و عملکرد حرارتی ممتاز، در کاربردهای عملی به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است [۲۱]. با این حال، شکنندگی آن محدودیت‌هایی را برای پتانسیل‌های بیشتر ایجاد کرده است. در این تحقیق،

جدول ۳ مهم‌ترین نکات در پیشرفت‌های اخیر در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانوالیاف کربنی اصلاح‌شده.

نتایج مهم	سال	نام نمونه
کامپوزیتی با خواص مکانیکی مناسب و نیمه‌هادی	۲۰۲۵	اپوکسی-نانو الیاف کربنی-نانوسیلیکا
بهبود خواص حرارتی	۲۰۲۵	اپوکسی-نووالاک-نانو الیاف کربنی
بهبود خواص الکتریکی با روش آسیاب گلوله‌ای	۲۰۲۵	اپوکسی-نانوالیاف کربنی
افزایش خواص مکانیکی	۲۰۲۴	اپوکسی-نانوالیاف کربنی-کوپلیمر قطعه‌ای
افزایش خواص مکانیکی، افزایش خواص گرمایی	۲۰۲۴	اپوکسی-نانوذرات مولیبدن‌دی‌سولفید-مکسن-نانوالیاف کربنی
بهبود فراریت و افزایش خواص گرمایی	۲۰۲۴	اپوکسی-نانولوله‌های کربنی-گرافن-الیاف شیشه
هشداردهنده آتش-افزایش خواص مکانیکی	۲۰۲۴	اپوکسی-نانوالیاف کربنی-کیتوسان
افزایش خواص الکتریکی با روش سنتز آسیاب گلوله‌ای	۲۰۲۵	اپوکسی-نانوالیاف کربنی
بهبود خواص انتقال حرارت ترکیبات قالب‌گیری اپوکسی	۲۰۲۵	اپوکسی-پلی‌آکریلونیتریل-نانوذرات سیلیکا-نانوالیاف کربنی
افزایش خواص مکانیکی، بهبود پراکنش	۲۰۲۵	اپوکسی-نانوالیاف-سلولز-کیتوسان
زیست اپوکسی-بهبود پراکنش-افزایش خواص مکانیکی	۲۰۲۵	اپوکسی-نانوالیاف کربوکسی متیل سلولز
افزایش خواص مکانیکی	۲۰۲۵	رزین اپوکسی-سولفون‌پلی‌استایرن-بلوک-پلی(اتیلن-کو-بوتیلن)-بلوک-پلی‌استایرن (SSEBS) - نانوالیاف کربن اسیدی‌شده (CNFs)
پوشش‌های کامپوزیتی الکتروهدایت‌پذیر	۲۰۲۴	اپوکسی-نانو الیاف کربن-کربنات کلسیم
بهبود خواص مکانیکی	۲۰۲۴	اپوکسی رزین-پلی‌آمید تقویت‌شده با نانوالیاف کربنی مغناطیسی حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (نانوکامپوزیت آمینه‌شده)
سامانه‌های الکترونیکی هوشمند و تجهیزات ارتباطی	۲۰۲۵	رزین اپوکسی-ملامین-نانوالیاف کربنی
وابستگی خواص مکانیکی به دمای پخت	۲۰۲۵	رزین اپوکسی-نانو الیاف کربنی
افزایش هدایت الکتریکی	۲۰۲۴	رزین اپوکسی-آسفالتن-نانوالیاف کربنی
افزایش پایداری حرارتی و خاصیت محافظتی در برابر نوترون‌ها	۲۰۲۴	رزین اپوکسی-نانوالیاف کربن-نانوذرات اکسید ساماریوم
افزایش هم‌زمان خواص خمشی و بین‌لایه‌ای نانوالیاف کربنی	۲۰۲۴	رزین اپوکسی-نانوالیاف کربنی-نانوالیاف آرامید کربوکسیله‌شده

نانوالیاف کربنی، منجر به افزایش استحکام برشی بین‌لایه‌ای کامپوزیت‌ها تا مقدار ۱۸ درصد شد [۲۷]. کامپوزیت‌های هیبریدی تولیدشده با استفاده از نانوالیاف کربنی، بالاترین هدایت الکتریکی را نشان داد و همچنین هدایت‌های درون‌صفحه‌ای و برون‌صفحه‌ای را به ترتیب ۱۷۳ درصد و ۱۹۸ درصد در مقایسه با کامپوزیت‌های اپوکسی حاوی کربن بهبود بخشید [۲۸].

همچنین مشخص شد خواص مکانیکی به‌طور قابل‌توجهی به دمای پخت وابسته است. افزودن دما در این سامانه، منجر به افزایش تغییر شکل خمشی و سختی شد [۲۶]. به‌منظور بهبود خواص الکتریکی رزین اپوکسی حاوی آسفالتن از نانوالیاف کربنی استفاده شد. نانوالیاف کربنی با هدف هزینه کمتر و پایداری از پیش‌سازهای آسفالتن، به‌عنوان لایه‌های بین‌لایه‌ای در کامپوزیت‌های چندمنظوره قرار گرفت. تقویت با

۶ نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از پژوهش‌های مختلف، می‌توان نتیجه گرفت نانوالیاف کربنی تأثیرات قابل‌توجهی بر بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی کامپوزیت‌های اپوکسی دارند. افزودن نانوالیاف کربنی به ماتریس رزین اپوکسی باعث بهبود خواص مکانیکی مانند استحکام کششی، مدول و چقرمگی شکست می‌شود. همچنین، این نانوالیاف موجب افزایش پایداری حرارتی رزین‌های اپوکسی و کاهش سرعت تخریب آن‌ها در دماهای بالا می‌شوند. این بهبودها به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد نانوالیاف کربنی از جمله هدایت حرارتی بالا و توانایی تقویت ساختار رزین‌ها است. علاوه بر این، استفاده از روش‌های نوین مانند اصلاح سطحی نانوالیاف و استفاده از هم‌زن مافوق صوت، موجب بهبود پراکندگی نانوالیاف در ماتریس رزین اپوکسی و در نتیجه افزایش خواص مکانیکی و حرارتی این نانوکامپوزیت‌ها می‌شود. همچنین، افزودن نانوذرات سیلیکا به ترکیب نانوالیاف کربنی باعث بهبود بیشتر خواص حرارتی و الکتریکی این مواد می‌شود. این تحقیق‌ها نشان می‌دهند نانوالیاف کربنی به‌ویژه در مقایسه با دیگر مواد تقویت‌کننده مانند پلی‌یورتان یا پلی‌آمید، عملکرد بهتری در حفظ خواص حرارتی و مکانیکی کامپوزیت‌های اپوکسی دارند. از این رو استفاده از نانوالیاف کربنی در صنایع حساس به دما مانند خودروسازی، هوافضا و ساخت‌وساز می‌تواند به طراحی مواد جدید با عملکرد بالا و دوام بیشتر در شرایط دمایی شدید منجر شود. در نهایت این تحقیقات به توسعه نانوکامپوزیت‌های اپوکسی با خواص بهبودیافته کمک کرده و پتانسیل بالایی برای استفاده در فناوری‌های پیشرفته و صنایع مختلف دارند.

پژوهشگران نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوالیاف کربن و اکسیدساماریوم را سنتز کردند. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد نانوکامپوزیت ساخته‌شده با استفاده از نانوالیاف کربن و اکسیدساماریوم به‌عنوان مواد جذب‌کننده نوترون، بهبود قابل‌توجهی در خواص مکانیکی و حرارتی نسبت به کامپوزیت‌های سنتی دارد [۲۹]. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، نسبت‌های بهینه نانوذرات می‌تواند به افزایش پایداری حرارتی و خاصیت محافظتی در برابر نوترون‌ها کمک کند. این تحقیق می‌تواند به‌عنوان مرجع و راهنما برای طراحی و بهینه‌سازی مواد محافظتی در سامانه‌های حفاظت از تابش هسته‌ای مورد استفاده قرار گیرد. در نهایت، توسعه این نوع کامپوزیت‌ها می‌تواند به پیشرفت‌های قابل‌توجهی در فناوری‌های هسته‌ای کوچک و ایمن منجر شود [۳۰].

در پژوهشی دیگر، به‌منظور افزایش خواص مکانیکی رزین اپوکسی حاوی نانوالیاف کربنی از نانوالیاف آرامید کربوکسیله‌شده استفاده شد. نتایج این پژوهش نشان داد نانوالیاف آرامید به‌طور مؤثری می‌توانند خواص مکانیکی رزین اپوکسی و کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف کربن را بهبود بخشند [۳۱]. با افزودن تنها ۰/۴۲ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع از نانوالیاف آرامید منجر به بهبود قابل‌توجهی در مدول ذخیره، استحکام خمشی و مدول خمشی می‌شود. همچنین، حضور نانوالیاف آرامید در نانوکامپوزیت می‌تواند در بهبود استحکام برشی بین لایه‌ای و سختی شکست بین لایه‌ای در مقایسه با سایر نانومواد کربنی عملکرد بهتری داشته باشد. این تحقیق می‌تواند به‌طور هم‌زمان خواص خمشی و بین لایه‌ای نانوالیاف کربنی را افزایش دهد. در جدول ۳ مهم‌ترین پیشرفت‌های اخیر در ساخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانوالیاف کربنی اصلاح‌شده جمع‌آوری شده است [۳۲-۳۵].

مراجع

1. Jesiya S. G., Vijayan P. P., Vahabi H., Maria H. J., C.S. A., Thomas S., Sustainable Hybrid Green Nanofiller Based on Cellulose Nanofiber for Enhancing the Properties of Epoxy Resin, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 694, 134082, **2024**.
2. O'Leary M., Hartley R., Radhakrishnan A., Mavrogordato M., McMahon T., Kratz J., Interlaminar Properties of Carbon Fibre/Epoxy Laminates Produced Through a Semi-Curing Process, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 187, 108488, **2024**.
3. Guadagno L., Naddeo C., Raimondo M., Thermal, Mechanical, and Electrical Performance of Structural Epoxy Resins Filled with Carbon Nanofibers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 148, 13095–13106, **2023**.
4. Mikinka E., Whittaker T., Synaszko P., Whittow W., Zhou G., Dragan K., The Influence of Impact-Induced Damage on Electromagnetic Shielding Behaviour of Carbon Fibre Reinforced Polymer Composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 187, 108464, **2024**.
5. Yan J., Xu M., Hu X., Liu L., Xiao X., Li B., A Multifunctional Epoxy Composites Based on Cellulose Nanofiber/Carbon Nanotube Aerogels: Simultaneously Enhancing Fire-Safety, Thermal Conductive and Photothermal Performance, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 187, 108514, **2024**.
6. Xu Y., Liu S., Xu S., Liu G., Li G., Flexible and Flame Retardant Cotton Fiber-Reinforced CS/CNF/EP Composites For a Sensitive Fire Warning, *Chemical Engineering Journal*, 500, 156960, **2024**.
7. Saputri D. D., Saraswati T. E., Raharjo W. W., Anggoro P. A., Reinforcement of Epoxy Resin-Polyimide Composites Using Magnetic-Carbon Nanofiber and Titanium Dioxide as Hybrid Filler for Electromagnetic Interference Shielding Material, *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 28(5), 1012–1031, **2024**.
8. Bai G., Niu C., Lang L., Liang X., Gu W., Wei Z., Chen K., Bohinc K., Guo X., In-Situ Formation of Dual-Gradient Hydrogels through Microfluidic Mixing and Co-Extrusion for Constructing an Engineered Antibacterial Platform, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 187, 108497, **2024**.
9. Klinthoophthamrong N., Thanawan S., Schrodj G., Mougine K., Goh K.-L., Amornsakchai T., Synergistic Toughening of Epoxy Composite with Cellulose Nanofiber and Continuous Pineapple Leaf Fiber as Sustainable Reinforcements, *Nanomaterials*, 13, 1703, **2023**.
10. Chaturvedi R., Pappu A., Tyagi P., Patidar R., Khan A., Mishra A., Gupta M.K., Thakur V.K., Next-Generation High-Performance Sustainable Hybrid Composite Materials from Silica-Rich Granite Waste Particulates and Jute Textile Fibres in Epoxy Resin, *Industrial Crops and Products*, 177, 114527, **2022**.
11. Parvizi R., Jalilian M., Dearn K. D., Epoxy Composites Reinforced with Nanomaterials and Fibres: Manufacturing, Properties, and Applications, *Polymer Testing*, 146, 108761, **2025**.
12. Shokralla E.A., Dielectric Relaxation and Thermal Stability of Epoxy/Polyurethane-Carbon Nanofiber Composites, *International Journal of Mathematics and Mathematical Sciences*, 6(3), 38-47, **2024**.
13. Guadagno L., Pantelakis S., Strohmayer A., Raimondo M., High-Performance Properties of an Aerospace Epoxy Resin Loaded with Carbon Nanofibers and Glycidyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, *Aerospace*, 9, 222, **2022**.
14. Panta J., Rider A.N., Wang J., Yang C.H., Stone R.H., Taylor A.C., Brack N., Cheevers S., Zhang Y.X., High-Performance Carbon Nanofiber Reinforced Epoxy-Based Nanocomposite Adhesive Materials Modified with Novel Functionalization Method and Triblock Copolymer, *Composites Part B: Engineering*, 249, 110401, **2023**.
15. Guadagno L., Naddeo C., Raimondo M., Thermal, Mechanical, and Electrical Performance of Structural Epoxy Resins Filled with Carbon Nanofibers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 148, 13095–13106, **2023**.
16. Ran Y., Li Y.D., Zeng J.B., Dynamic Crosslinking Towards Well-Dispersed Cellulose Nanofiber Reinforced Epoxy Vitri-mer Composites, *Composites Communications*, 33, 101228, **2022**.
17. Çakır M.V., The Synergistic Effect of Hybrid Nano-Silica and GNP Additives on the Flexural Strength and Toughening Mechanisms of Adhesively Bonded Joints, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 122, 103333, **2023**.
18. Chu Y.R., Otgonbayar Z., Park G.S., Enhancing the Thermal Conductivity of Epoxy Molding Compounds by Adding SiO₂-Embedded Carbon Nanofibers for Semiconductor Packaging Applications, *Macromolecular Research*, 33, 105–116, **2025**.

19. Wu H., Yi S., Fan L., Wei S., Mao H., Zhang W., Lin L., Li H., Construction and Evaluation of a Heterostructured Composite with Dual Functionality for Enhancing Flame Retardancy and Thermal Insulation Efficiency, *Materials Today Communications*, 45, 112235, **2025**.
20. Bannov A.G., Golovakhin V., Gudyma T.S., Kurmashov P.B., Influence of Ball Milling on the Electrical Properties of Epoxy Composites Filled with Carbon Nanofibers, *Diamond and Related Materials*, 152, 111909, **2025**.
21. Sun W., Gao D., Dianyu E., Synergistic Toughening of Epoxy Resin by Block Ionomers and Carbon Nanofibers, *Engineering Fracture Mechanics*, 311, 110584, **2024**.
22. Zhou Y., Zhang Y., Wang J., He Y., Yuan J., Men X., Well-Aligned MXene@MoS₂/Carbon Nanofiber Aerogels Reinforced Epoxy Composites with Splendid Thermal and Tribological Performance, *Carbon*, 213, 118222, **2023**.
23. Yousef S., Eimontas J., Striugas N., Thermal Decomposition of CNTs and Graphene-Reinforced Glass Fibers/Epoxy and Their Kinetics, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14, 869–889, **2024**.
24. Xu Y., Liu S., Xu S., Liu G., Li G., Flexible and Flame Retardant Cotton Fiber-Reinforced CS/CNF/EP Composites for a Sensitive Fire Warning, *Chemical Engineering Journal*, 500, 156960, **2024**.
25. Bannov A.G., Golovakhin V., Gudyma T.S., Kurmashov P.B., Influence of Ball Milling on the Electrical Properties of Epoxy Composites Filled with Carbon Nanofibers, *Diamond and Related Materials*, 152, 111909, **2025**.
26. Chu Y.R., Otgonbayar Z., Park G.S., et al., Enhancing the Thermal Conductivity of Epoxy Molding Compounds by Adding SiO₂-Embedded Carbon Nanofibers for Semiconductor Packaging Applications, *Macromolecular Research*, 33, 105–116, **2025**.
27. Hatano R., Tominaga Y., Imai Y., et al., Preparation Process for Biomass Nanofiber/Bisphenol A-Type Epoxy Resin Composites with Superior Mechanical and Thermal Properties, *Cellulose*, **2025**.
28. Watanabe J., Sugane K., Shibata M., Preparation and Properties of Bionanocomposites Based on Aminated Sucrose-Cured Epoxy Resins and Carboxymethyl Cellulose Nanofibers, *Journal of Polymers and the Environment*, **2025**.
29. Sun W., Gao D., Dianyu E., Synergistic Toughening of Epoxy Resin by Block Ionomers and Carbon Nanofibers, *Engineering Fracture Mechanics*, 311, 110584, **2024**.
30. Yan Y., Ni Q.Q., Carbon Nanofiber-Filled Shape-Memory Epoxy Sponge for Adjustable Microwave Shielding, *Materials Chemistry and Physics*, 315, 129053, **2024**.
31. Edvardsen L., Grandcolas M., Lædre S., Yang J., Lange T., Bjørge R., Gawel K., The Role of Electrical Current Mode in Calcium Carbonate Deposition on Conductive Carbon Nanofiber-Epoxy Coating, *Journal of Applied Polymer Science*, **2024**.
32. Parente J.M., Silva A.P., Reis P.N.B., Impact of Cure Temperature and Suspension Viscosity on the Mechanical Properties of Carbon Nanofiber-Reinforced Epoxy Resin Nanocomposites, *Procedia Structural Integrity*, 61, **2024**.
33. Hussain A., Keyvani P., Cummings R., Multifunctional Hybrid Composites from Novel Asphaltene-Based Carbon Nanofiber Mats and Woven Carbon Fiber, *Journal of Materials Science*, 59, 17018–17042, **2024**.
34. Yu B., Wang W., Zhou G., Song Y., Peng M., Rapid and Scalable Synthesis of Novel Carboxylated Aramid Nanofibers for Simultaneously Improving the Strength and Toughness of Carbon Fiber/Epoxy Laminates, *Composites Science and Technology*, 245, 110320, **2024**.
35. Badeli A., Ehsani M., Karimi M., Grafted-IPN Epoxy/polyurethane Prepolymer; Synthesis, Morphological, Mechanical, and Thermal Properties Investigation of Cured Networks, *Polymer*, 325, 128295, **2025**.

