



فصلنامه علمی، سال دهم، شماره ۳
شماره پیاپی ۳۹، پاییز ۱۴۰۴، بهار ۱۴۰۵
Iran Polymer Technology; Research and Development



شناسنامه:

فهرست مطالب:

مقالات علمی

- پلی پروپیلن در عصر نانو، مروری بر نقش نانولوله‌های ۵
محدثه سرلک، شقایق دباغ عالی نسب، پدram منافی
- مروری بر پرکننده‌های سرامیکی زیست‌فعال ۱۳
سعید گیلک حکیم‌آبادی، مریم شکراللهی، مهدی غفاری
- مروری بر روش‌های ساخت اسفنج پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان ... ۲۹
نوید علیپور، علیرضا کیاست، رویا میرزاجانی
- مروری بر سازوکارهای عملکرد فوق‌روان‌کننده‌های ۴۱
محمدحسین باقری، عاطفه نژاد ابراهیم، محسن نجفی
- مروری بر ویتیرمرها: ساختار، خواص، کاربردها و ۵۵
محمدجواد فطرس، جعفر خادم‌زاده یگانه
- مروری بر جاذب‌های امواج الکترومغناطیس مبتنی بر ۶۷
محمود حیدری

... تبلیغات

۷۸

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوکبی

سردبیر:

دکتر محمدرضا مقبلی

دبیر اجرایی:

مهندس سیده‌آرزو میرقاسمی

ویراستار:

دکتر زهره دلجوی کجاباد

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

استاد 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
Frafiemanzelat@sci.ui.ac.ir

احمد رمضانی

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

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Ebrahimn@modares.ac.ir

فاطمه گوهرپی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Goharpey@aut.ac.ir

محمدرضا مقبلی

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

حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mirzadeh@aut.ac.ir

مهدی نکومنش حقیقی

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

ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Evf@modares.ac.ir



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

سخن نخست ...

بازتعریف مهندسی پلیمر برای آینده‌ای سبزتر: طراحی چرخه‌ای، طراحی ایمن و پایدار

مهندسی پلیمر در نقطه‌ای قرار دارد که در آن الزامات دوگانه ایمنی و پایداری، اولویت‌های طراحی را بازتعریف می‌کند. پلیمرها در بسیاری از کاربردها از جمله حمل‌ونقل، ساختمان، انرژی‌های تجدیدپذیر، الکترونیک، بهداشت و درمان و صنایع بسته‌بندی، غیرقابل جایگزین هستند. اطمینان بر این‌که چرخه عمر پلیمرها با استانداردهای محیط‌زیستی و ایمنی انسانی هم‌راستا باشد، هم یک چالش است و هم یک فرصت!

یکی از چالش‌های اصلی، تعادل بین عملکرد و تأثیرات محیط‌زیستی است. پلیمرها اغلب به افزودنی‌هایی وابسته‌اند که خواص آن‌ها را بهبود می‌بخشند اما ممکن است خطرات محیط‌زیستی یا بهداشتی ایجاد کنند. برای مثال، در حالی که مواد ضدحریق برای ایمنی ضروری هستند، ولی نگرانی‌هایی در خصوص سمیت برخی فرمول‌بندی‌ها وجود دارد، به‌طور مشابه، قابلیت بازیافت آمیخته‌ها و کامپوزیت‌های پلیمری هنوز یک نگرانی است، زیرا اغلب درطراحی، پیش‌بینی پایان عمر آن‌ها دشوار است. چالش دیگر سازش بین هزینه و پایداری است. طراحی پلیمرها از منابع تجدیدپذیر یا اختلاط آن‌ها با مواد قابل بازیافت اغلب هزینه‌های تولید را افزایش می‌دهد و استفاده از آن‌ها را در بازارهای حساس به قیمت محدود می‌کند. علاوه بر این زیرساخت‌های فعلی عمدتاً قادر به مدیریت بازیافت مواد پیشرفته مانند کامپوزیت‌های گرماسخت تقویت‌شده با الیاف نیستند و در نتیجه دفن یا سوزاندن به عنوان گزینه‌های پیش‌فرض باقی می‌ماند.

اجرای رویکرد طراحی چرخه‌ای، راهبردی عملی برای پیشرفت ارائه می‌دهد. این رویکرد شامل طراحی پلیمرها با در نظر گرفتن پایان عمر آن‌هاست تا امکان استفاده مجدد، بازیافت یا تجزیه بیولوژیکی بدون کاهش ایمنی فراهم شود. توسعه و تیریمرها، گرماسخت‌های قابل بازیافت با پیوندهای کووالانسی پویا، نمونه‌ای پیشگامانه برای دستیابی به اقتصاد چرخه‌ای محسوب می‌شود. مقررات قانونی نیز می‌تواند طراحی ایمن‌تر و پایدارتر را با ارائه مشوق‌هایی به‌منظور استفاده از مواد و فرآیندهای تولید سبزتر فراهم کند. توافقنامه‌های سبز بین‌المللی، صنعت پلیمر را به حذف مواد خطرناک و حرکت به سمت تولید سازگار با محیط زیست سوق می‌دهند. نوآوری‌ها در مواد مانند جایگزینی افزودنی‌های سمی یا ادغام با مواد اولیه زیست‌پایه نقشی کلیدی در رفع نگرانی‌های بهداشتی و محیط‌زیستی دارند. فرآیندهای پیشرفته بازیافت شیمیایی، امیدواری برای تجزیه سامانه‌های پیچیده پلیمری و ضایعات پلاستیکی بسیار آلوده را به مونومرهای قابل استفاده مجدد فراهم کرده، امکان تولید چرخه بسته را بوجود می‌آورد. پرداختن به این چالش‌ها در حالی که رقابت‌پذیری حفظ شود، نیازمند همکاری بین‌رشته‌ای است. دانشمندان، مهندسان و سیاست‌گذاران باید برای ایجاد چشم‌اندازی مشترک در آینده مهندسی پلیمر متحد شوند. تحقیقات دانشگاهی باید بر نوآوری‌های مواد و فناوری‌های بازیافت مقیاس‌پذیر تمرکز کند، در حالی که ذینفعان صنعت باید در طراحی زیست بوم و بهبود زیرساخت‌ها سرمایه‌گذاری کنند. به‌عنوان نتیجه اگرچه مسیر رسیدن به پلیمرهای ایمن و پایدار از نظر طراحی پیچیده است، اما با تلاش مشترک، ترکیب نوآوری و مسئولیت‌پذیری امکان‌پذیر است.

با آرزوی توفیق الهی
دفتر فصل‌نامه



فصلنامه علمی
سال دهم، شماره ۱، شماره پیاپی ۳۹، پاییز ۱۴۰۴
Vol. 10, No. 3 Issue No. 39
Autumn 2025, Quarterly
صفحه ۵-۱۹

Iran Polymer Technology;
Research and Development

واژه‌های کلیدی:

جدایش پلی پروپیلن،
نانولوله‌های کربنی،
خواص مکانیکی،
پراکندگی نانوذرات،
فرایند اختلاط مذاب

پلی پروپیلن در عصر نانو: مروری بر نقش نانولوله‌های کربنی در بازآفرینی خواص نانوکامپوزیت‌ها

محدثه سرلک، شقایق دباغ عالی نسب، پدram منافی*
تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

چکیده ...

پلی پروپیلن (PP) به عنوان یکی از پرمصرف‌ترین پلیمرهای گرمانرم، به دلیل ویژگی‌هایی نظیر چگالی پایین، قیمت مناسب، پایداری شیمیایی، مقاومت در برابر رطوبت، فرایندپذیری آسان و خواص مکانیکی قابل قبول، در طیف گسترده‌ای از صنایع شامل بسته‌بندی، لوازم خانگی، تجهیزات پزشکی، خودروسازی و منسوجات کاربرد دارد. با این حال، وجود برخی محدودیت‌ها از جمله مقاومت مکانیکی نسبتاً پایین، اشتعال‌پذیری بالا و هدایت حرارتی و الکتریکی ضعیف، استفاده از آن را در کاربردهای پیشرفته‌تر با چالش‌هایی مواجه کرده است. برای رفع این نواقص، استفاده از فناوری نانو و افزودن نانوذرات مختلف به ویژه نانولوله‌های کربنی (CNTs) به ماتریس پلی پروپیلن به عنوان راهکاری مؤثر مطرح شده است. CNTها به دلیل ساختار استوانه‌ای، نسبت ابعاد بالا، سطح ویژه زیاد و خواص منحصر به فرد، قادرند به طور چشمگیری خواص فیزیکی، مکانیکی، حرارتی و الکتریکی پلیمر را بهبود دهند. این مقاله مروری با هدف بررسی تأثیر عوامل مختلف از جمله نوع CNT (تک‌دیواره یا چنددیواره)، درصد وزنی بهینه، روش‌های اصلاح سطحی، نحوه پراکندگی و روش‌های فرایند اختلاط بر خواص نهایی نانوکامپوزیت‌های PP/CNT، تدوین شده است. همچنین اثر این عوامل بر ریزساختار، فرایند تبلور، مدول ینگ، استحکام کششی، پایداری ابعادی، رسانایی، مقاومت ضربه‌ای و رفتار رئولوژیکی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج مطالعات نشان می‌دهد که در صورت بهینه‌سازی شرایط، این نانوکامپوزیت‌ها می‌توانند در حوزه‌های پیشرفته‌ای نظیر هوافضا، الکترونیک، پزشکی و خودرو کاربرد مؤثری داشته باشند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

pedram_manafi@aut.ac.ir

۱ مقدمه

پلیمرها با ویژگی‌هایی همچون سبکی، استحکام مناسب، انعطاف‌پذیری و سهولت فرآوری، به‌عنوان مواد چندمنظوره در صنایع گوناگون کاربرد فراوانی دارند. با این حال، محدودیت‌هایی در خواص مکانیکی آن‌ها وجود دارد که دامنه کاربردها را در برخی حوزه‌های مهندسی خاص، محدود می‌سازد. برای غلبه بر این محدودیت‌ها و دستیابی به ویژگی‌های ارتقایافته، تحقیقات گسترده‌ای در زمینه مهندسی پلیمرها صورت گرفته است.

یکی از رویکردهای مؤثر، آلیاژسازی پلیمری (Polymer Blending) است که با ترکیب پلیمرهای مختلف موادی با خواص تلفیقی و بهبودیافته تولید می‌شوند. با پیشرفت فناوری و افزایش نیاز به مواد با کارایی بالا، توسعه کامپوزیت‌های تقویت‌شده (Reinforced Composites) با استفاده از الیاف یا ذرات ریز مورد توجه قرار گرفت. مواد متداولی نظیر سیلیس، مواد کربنی (مانند دوده کربن) و ذرات فلزی به‌عنوان تقویت‌کننده به کار برده شدند. اما، دستیابی به خواص مطلوب غالباً مستلزم افزودن درصد بالایی از این تقویت‌کننده‌ها بود که این امر منجر به افزایش هزینه و دشواری فرایند تولید می‌شد. برای حل این چالش‌ها، استفاده از نانومواد به‌عنوان رویکردی نوین مطرح شد. با افزودن مقادیر کمتری از نانوذرات، امکان دستیابی به خواص مکانیکی، حرارتی، الکتریکی و حتی زیستی بهبودیافته در ماتریس پلیمری فراهم شد. این نسل جدید از مواد، تحت عنوان نانوکامپوزیت‌های پلیمری (Polymer Nanocomposites)، توجه چشمگیری را به خود جلب کرده‌اند [۱]. نانوذرات متنوعی نظیر نانولوله‌های کربنی (Carbon Nanotubes-CNTs)، گرافن (Graphene) و سایر نانوذرات با پلیمرها ترکیب شده‌اند تا نانوکامپوزیت‌هایی با ویژگی‌های منحصربه‌فرد تولید شوند. این مواد فرصت‌های بی‌نظیری را برای کشف عملکردهای نو و خاص در کاربردهای متنوع صنعتی فراهم می‌کنند [۱]. به‌طور خاص، ترکیب نانولوله‌های کربنی با بسترهای پلیمری مختلف، منجر به تلاش‌های گسترده‌ای در راستای تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری و نانوکامپوزیت‌های پلیمر/الیاف با خواص برتر شده است [۲]. پلیمرهایی نظیر پلی‌اتیلن (Polyethylene)، پلی‌آکریلونیتریل (Polyacrylonitrile)، پلی‌متیل متاکریلات (Polymethyl methacrylate)، پلی‌اتیلن ترفتالات و سایر پلیمرها به‌عنوان ماتریس در این نانوکامپوزیت‌ها به کار رفته‌اند [۳-۴]. افزودن نانولوله‌های کربنی به این پلیمرها، موجب تقویت خواصی چون استحکام کششی، سفتی (مدول یانگ)، دوام، و بهبود رسانایی حرارتی و الکتریکی در مواد حاصل می‌شود. در راستای تحقیقات جاری، پلی‌پروپیلن به‌عنوان پلیمری پرکاربرد

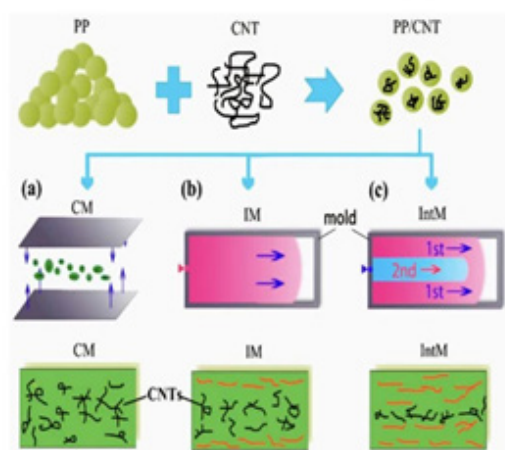
و نانولوله‌های کربنی (CNTs) به‌عنوان تقویت‌کننده نانومقیاس، به‌دلیل تقاضای بالا و کاربردهای گسترده در حوزه‌هایی مانند پزشکی، الکترونیک و صنعت ساخت‌وساز، به‌عنوان موضوعات اصلی مطالعه در این مقاله مروری انتخاب شده‌اند. پژوهشگران به‌طور مداوم در حال آزمایش ترکیب‌های جدیدی از پلیمرها و نانولوله‌های کربنی هستند تا موادی با خواص ویژه برای کاربردهای متنوع صنعتی ایجاد کنند.

پلی‌پروپیلن

پلی‌پروپیلن (PP) گرمانرمی محکم، سخت و بلوری است که از مونومر پروپن (یا پروپیلن) تولید می‌شود. در سال ۱۹۵۱، دانشمندان پال هوگان (Paul Hogan) و رابرت بنکس به‌طور تصادفی در شرکت Phillips Petroleum موفق به کشف این ماده شدند. پس از آن، این شرکت نخستین تولید تجاری پلی‌پروپیلن را در سال ۱۹۵۴ آغاز کرد. این ماده ابتدا با نام PP و سپس با برند "Marlex" به بازار عرضه شد. در سال ۱۹۵۷ کاتالیزورهای Stereospecific توسط کارل زیگلر و جولیو ناتا معرفی شدند که نتیجه تحقیقات آن‌ها منجر به سنتز پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک با ویژگی‌های بسیار بهتر شد. از دهه ۱۹۶۰ به بعد PP به‌دلیل خواص مکانیکی و شیمیایی برجسته‌اش به سرعت محبوبیت یافت و کاربرد آن در زمینه‌هایی نظیر بسته‌بندی، نساجی، خودروسازی و محصولات مصرفی گسترش پیدا کرد. از دهه ۱۹۸۰ بهبودهایی در روش‌های فرآوری مانند قالب‌گیری تزریقی، اکستروژن (Extrusion) و قالب‌گیری بادی (Blown Mouldination) مشاهده شد که باعث شد PP به ماده‌ای چندمنظوره تبدیل شود و تولید اشکال و ساختارهای پیچیده با آن ممکن شود [۵].

ویژگی‌های پلی‌پروپیلن

پلی‌پروپیلن (PP) یکی از پرکاربردترین پلیمرهای گرمانرم در جهان است که به‌دلیل خواص منحصربه‌فرد خود در حوزه‌های گوناگون مورد توجه قرار گرفته است. ساختار مولکولی این پلیمر از مونومرهای پروپیلن تشکیل شده که به‌صورت زنجیره‌ای خطی و بدون انحنای هم متصل هستند. این ساختار باعث شده که پلی‌پروپیلن دارای بلورینگی بالا، مقاومت شیمیایی مناسب، چگالی پایین و استحکام مکانیکی قابل قبول باشد که به آن قابلیت کاربرد در زمینه‌های مختلف مانند بسته‌بندی، لوازم مصرفی، قطعات خودرویی و تجهیزات پزشکی را می‌دهد [۴، ۵]. در دهه ۱۹۹۰، با افزایش ظرفیت‌های بازیافت، قابلیت بازیافت پلی‌پروپیلن به ویژگی مهمی در استفاده گسترده از آن تبدیل شد.



شکل ۱ طرح‌واره روش‌های قالب‌گیری و جهت‌گیری نانولوله‌های کربنی (a)، (b)، (c): قالب‌گیری فشاری (IM)، قالب‌گیری تزریقی متناوب (IntM)، قالب‌گیری تزریقی (CM)

در مطالعه‌ای پلی پروپیلن گرم‌انرم وارد مخلوط‌کن ساخته‌شده توسط (Brabender) شد. پس از ذوب ماتریس پلیمری، CNTs با حالت عملیاتی مشخصی وارد شد. سرعت چرخش ۳۰ دور در دقیقه، دمای محفظه مخلوط‌کن ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان مخلوط‌سازی ۳۰ دقیقه بود [۹]. داشان و همکارانش تأثیر جهت‌گیری و پراکندگی را بر رسانایی الکتریکی و خواص مکانیکی کامپوزیت CNT/PP اثبات کردند [۱۰]. مواد کامپوزیت با محتوای مختلف CNT با استفاده از اکسترودر دوپیچ مخلوط شدند. سپس سه روش قالب‌گیری برای ایجاد تنش‌های برشی متفاوت مطابق شکل ۱ استفاده شد، از جمله قالب‌گیری فشاری (CM)، قالب‌گیری تزریقی (IM) و قالب‌گیری تزریقی متناوب (IntM) [۱۱].

نقش جهت‌گیری CNT در بهبود خواص ساختاری و بلورینگی کامپوزیت‌های پلی پروپیلن

نویسندگان به تغییرات مختلف در جهت‌گیری مولکولی با افزایش محتوای CNT، بسته به روش انتخابی، اشاره می‌کنند. نتیجه‌گیری شد که جهت‌گیری بالا به ترتیب منجر به استحکام کششی و مدول کشسانی بالا شده و خواص مکانیکی را بهبود می‌بخشد. درعین حال، جهت‌گیری بالا و پراکندگی زیاد CNTs از تشکیل شبکه رسانا جلوگیری می‌کند. تأثیر فراصوت بر ساختار شیمیایی پلی پروپیلن و کامپوزیت‌های آن با محتوای مختلف CNT (۰٪، ۱٪، ۳٪ و ۵٪ وزنی) مورد مطالعه قرار گرفت [۱۱]. کامپوزیت‌ها با استفاده از اکسترودر تک‌پیچ

PP بازیافتی بسیاری از خواص اصلی خود را حفظ می‌کند و به گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای سازگار با محیط‌زیست تبدیل شده است. پیشرفت‌های علمی در زمینه پلیمرها در دهه ۲۰۰۰ و ادامه پژوهش‌ها منجر به ابداع انواع و فرمول‌بندی‌های جدید از PP شد که دامنه خواص و کاربردهای آن را افزایش دادند. از دیگر ویژگی‌های برجسته پلی پروپیلن می‌توان به فرایندپذیری آسان، هزینه تولید پایین و پایداری حرارتی خوب اشاره کرد. در سال‌های اخیر، برای افزایش عملکرد این پلیمر، روش‌هایی نظیر کوپلمری‌شدن، افزودن افزودنی‌ها و ساخت نانوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۵].

PP همچنین ماده‌ای بسیار منعطف در کاربردهای صنعتی است. به عنوان مثال، در فناوری غشایی، پلی پروپیلن باعث بهبود خواص ضد رسوب و صافش می‌شود. ترکیب آن با نانولوله‌های کربنی (CNT) منجر به افزایش استحکام مکانیکی و محافظت الکترومغناطیسی در کامپوزیت‌ها می‌شود که در ادامه بیشتر با ترکیب پلی پروپیلن و نانولوله‌های کربنی آشنا می‌شویم [۵].

نانولوله‌های کربنی (CNTs)

نانولوله‌های کربنی مجموعه‌ای کامل از خواص را در اختیار دارند که در ساخت کامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شود. این خواص شامل موارد زیر می‌شوند:

خواص مکانیکی: CNTs به عنوان ماده‌ای با استحکام کششی (تقریباً ۶۰ گیگاپاسکال) و مدول یانگ بالا (تقریباً ۱ تراپاسکال) شناخته می‌شوند. این خواص مکانیکی چشمگیر ناشی از پیوند شیمیایی قوی sp^2 بین اتم‌های کربن تشکیل‌دهنده نانولوله است. محاسبات کوانتومی شیمیایی مدول یانگ، ویژگی‌های جالب توجه‌ای را نشان داده است:

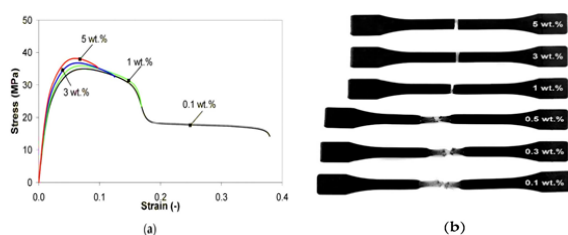
- تأثیر قطر: CNTs با قطر بزرگ‌تر ($E = 1.2$ تراپاسکال) دوام بیشتری نسبت به CNTs با قطر کوچک‌تر

($E = 0.76$ تراپاسکال) دارند.

- تأثیر کایرالیته: CNTs با پیکربندی «armchair» (صندلی دسته‌دار) ($E = 1.2$ تراپاسکال) بادوام‌تر از لوله‌های با همان قطر، اما با پیکربندی «zig-zag» (زیگزاگ) ($E = 0.825$ تراپاسکال) هستند [۶].

- رسانایی حرارتی و الکتریکی

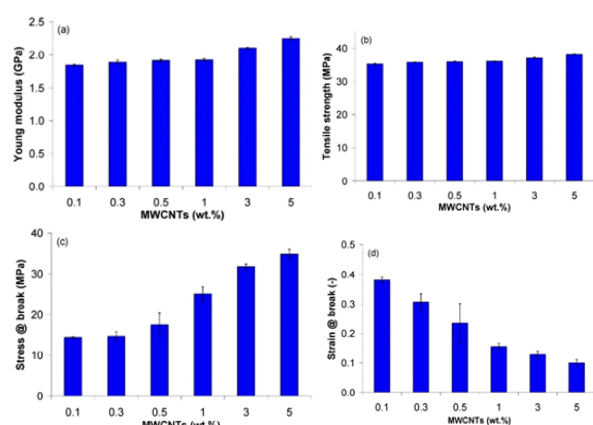
مشکل اصلی در به‌دست‌آوردن مواد کامپوزیت، اطمینان از توزیع یکنواخت نانوپرکننده‌ها در ماتریس پلیمری است. این عامل تا حد زیادی خواص مواد کامپوزیت به‌دست‌آمده را تعیین می‌کند. مطالعات زیادی روش‌هایی را برای پراکندگی ذرات CNT برای ساخت کامپوزیت‌های پلیمری ارائه داده‌اند [۷-۸].



شکل ۲ منحنی‌های تنش-کرنش برای نانوکامپوزیت‌های PP/MWCNTa: (a) در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت کشش ۱۰۰ میلی‌متر بر دقیقه، (b) نمونه‌های قالب‌گیری تزریقی شده پس از انجام آزمون [۱۶].

ترکیبی Cross و Tait می‌توانند به عنوان ابزار پیش‌بینی عملکرد نانوکامپوزیت‌ها در مراحل اولیه طراحی صنعتی مورد استفاده قرار گیرند (شکل ۳).

در پژوهشی دیگری [۱۸، ۱۷]، یوسومیا و همکاران نشان دادند که افزودن ۱/۲ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی چند جداره باعث افزایش ۶۲/۸٪ در استحکام کششی و بهبود خواص ضربه‌ای تا ۸۲/۱۴٪ شد. محققان در مطالعه‌ای جامع نشان دادند که افزودن نانولوله‌های کربنی چند دیواره تا ۵ درصد وزنی باعث بهبود هدایت حرارتی (تا ۰/۳۵ وات بر متر کلوین)، مدول کشسانی، استحکام کششی و کاهش انبساط در نقطه شکست می‌شود، بدون اینکه تغییر قابل توجهی در دمای ذوب یا بلورینگی ایجاد کند [۲۰، ۱۹]. از منظر گرانی، این نانوکامپوزیت‌ها در شرایط بالا دارای رفتار غیرنیوتنی باقی می‌مانند و برای فرایندهایی مانند اکستروژن مناسبند. همچنین، کاهش حجم مخصوص باعث



شکل ۳ خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های PP/MWCNT: (a) مدول یانگ، (b) استحکام کششی، (c) تنش در نقطه شکست (d) کرنش در نقطه شکست در سرعت کشش ۱۰۰ میلی‌متر بر دقیقه [۲۱].

اکستروژن شده و بلافاصله در مخلوط‌کن استاتیک تحت تابش قرار گرفتند. نتایج نشان داد که تابش فراصوت باعث اکسایش خفیف ساختار پلی‌پروپیلن و کاهش ۱۳ درصدی وزن مولکولی آن شد. در نتیجه تابش فراصوت، افزایش بلورینگی پلی‌پروپیلن نیز مشاهده شد که با اثر هسته‌زایی بهبود یافته نانولوله‌ها توضیح داده می‌شود. در پژوهشی دیگر پلودمن نشان داد که افزودن نانولوله‌های کربنی موجب افزایش دمای بلورینگی و سرعت خنک‌سازی بحرانی می‌شود. با استفاده از این داده‌ها، شاخصی به نام «کارایی هسته‌زایی» معرفی شد که مستقل از دمای بلورینگی عمل می‌کند [۱۲]. در پژوهشی دیگر نیز گزارش دادند آستانه پراکندگی موثر نانولوله‌های کربنی چندجداره در حدود ۰/۵ درصد وزنی است و بالاتر از آن، خواص فیزیکی و پایداری حرارتی پلی‌پروپیلن به‌طور قابل توجهی بهبود می‌یابد [۱۳]. نانولوله‌های تک‌دیواره و چنددیواره دو نوع اصلی از نانولوله‌های کربنی هستند.

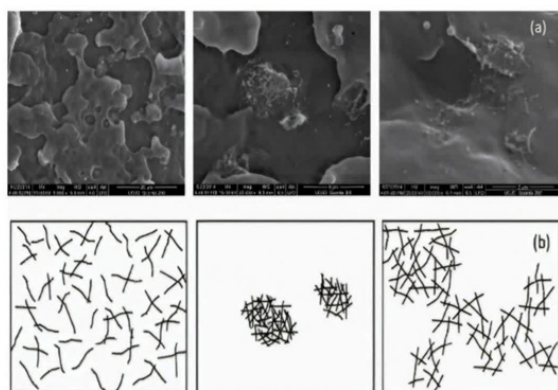
نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره خواص بهتری دارند، اما هزینه تولید آن‌ها بسیار بالا (۷۰۰~ دلار/گرم) است. درحالی‌که نانولوله‌های کربنی چندجداره با هزینه‌ای به مراتب پایین‌تر (۱۰~۳۰ دلار/کیلوگرم) قابل تولید بوده و خواص مکانیکی رضایت‌بخشی ارائه می‌دهند [۱۵، ۱۴].

در مطالعه‌ای اثر افزودن نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNTs) به ماتریس پلی‌پروپیلن (PP) بر طیفی از خواص کلیدی نانوکامپوزیت شامل خواص فیزیکی (حجم ویژه)، حرارتی (هدایت حرارتی، دمای ذوب و تبلور)، مکانیکی (مدول و استحکام کششی) و رئولوژیکی (گرانروی برشی مذاب) بررسی شده است [۱۶]. برای پشتیبانی از داده‌های تجربی، دو مدل نظری پیشرفته به کار گرفته شده‌اند:

- مدل رئولوژیکی Cross برای پیش‌بینی گرانروی برشی مذاب
- مدل ترمودینامیکی Tait دومرحله‌ای اصلاح‌شده برای پیش‌بینی تغییرات حجم ویژه

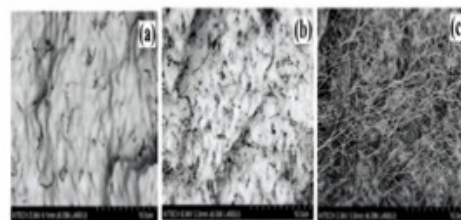
نتایج این بررسی نشان داد (شکل ۲) که افزودن تا ۵ درصد وزنی MWCNT منجر به:

- افزایش خواص مکانیکی (مدول، استحکام کششی)
 - کاهش کشیدگی در نقطه شکست (افزایش شکنندگی)
 - افزایش هدایت حرارتی تا مقدار حداکثری ۰/۳۵ W/m·K در حالت جامد
 - کاهش حجم ویژه (در نتیجه، پایداری ابعادی بهتر پس از فرایند)
 - حفظ رفتار غیرنیوتنی مذاب که برای فرایندهایی مانند قالب‌گیری تزریقی و اکستروژن مناسب است.
- به‌طور کلی، مطالعه نشان می‌دهد که داده‌های تجربی و مدل‌سازی



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نانوکامپوزیت شامل ۵ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی چنددیواره (a: PP/MWCNT) و نمایش شماتیکی از ساختار MWCNT. [۲۷].

افزودن نانولوله‌های کربنی (CNTs) به ماتریس پلی پروپیلن (PP) موجب بهبود چشمگیر در طیفی گسترده از خواص فیزیکی و عملکردی نانوکامپوزیت‌ها می‌شود. این بهبودها که عمدتاً در بازه ۰/۵ تا ۵ درصد وزنی CNT مشاهده شده‌اند، شامل افزایش مدول ینگ، استحکام کششی، رسانایی حرارتی و پایداری ابعادی بوده و در عین حال فرایندپذیری مطلوب پلی پروپیلن را نیز حفظ می‌کنند. با این حال، دستیابی به عملکرد بهینه در نانوکامپوزیت‌های PP/CNT مستلزم کنترل دقیق بر متغیرهای متعددی است. از جمله این عوامل می‌توان به نوع نانولوله (تک‌دیواره یا چنددیواره)، درصد وزنی مناسب، روش‌های توزیع و اصلاح سطحی و همچنین فناوری‌های فراوری مانند اکستروژن دوپیچه، قالب‌گیری تزریقی و اعمال تابش فراصوت اشاره کرد. به‌ویژه، یکنواختی پراکندگی و جهت‌گیری مطلوب CNTها درون ماتریس پلیمری نقش تعیین‌کننده‌ای در ارتقای خواص نهایی ایفا می‌کند. در نهایت، نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر پلی پروپیلن و نانولوله‌های کربنی به‌واسطه خواص چندمنظوره و قابلیت تنظیم دقیق ساختار، گزینه‌ای مستعد برای کاربرد در حوزه‌های پیشرفته‌ای نظیر خودروسازی، الکترونیک، هوافضا و تجهیزات زیست‌پزشکی به‌شمار می‌آیند. استمرار پژوهش‌ها در زمینه بهینه‌سازی روش‌های پراکندگی، اصلاحات سطحی هدفمند و توسعه فناوری‌های نوین فرایندی، نقشی کلیدی در ارتقای عملکرد و گسترش کاربردهای صنعتی این دسته از مواد خواهد داشت [۲۸، ۲۹، ۳۰].



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از کامپوزیت‌های PP/SWCNT با مقادیر مختلف نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره (a) ۰/۲۹ درصد وزنی، (b) ۱/۲۸ درصد وزنی، (c) ۶/۵۶ درصد وزنی [۲۲].

بهبود پایداری ابعادی در حالت مذاب می‌شود. در پژوهشی دیگر نیز گزارش شده آستانه پراکندگی موثر نانولوله‌های کربنی چند دیواره در حدود ۰/۵ درصد وزنی است و بالاتر از آن، خواص فیزیکی و پایداری حرارتی پلی پروپیلن به‌طور قابل توجهی بهبود می‌یابد [۲۳، ۲۴]. از منظر گرانی، این نانوکامپوزیت‌ها در شرایط بالا دارای رفتار غیرنیوتنی باقی می‌مانند و برای فرایندهایی مانند اکستروژن مناسبند. همچنین، کاهش حجم مخصوص باعث بهبود پایداری ابعادی در حالت مذاب می‌شود. نانولوله‌های کربنی به‌عنوان ذرات نانومقیاس در تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری به‌ویژه بر پایه پلی پروپیلن، جایگاه ویژه‌ای یافته‌اند.

یتگین به بررسی مطالعات مختلف پیرامون نحوه پراکندگی نانولوله‌های کربن مطابق شکل ۴ در ماتریس‌های پلیمری، تأثیر آن‌ها بر خواص مکانیکی، حرارتی، گرانی و کشسان مطابق شکل ۵ و هدایت حرارتی کامپوزیت‌های پلی پروپیلن پرداخته و برخی مدل‌سازی‌های نظری مرتبط را مرور می‌کند. تحقیقات متعددی نشان داده‌اند که نانولوله‌های کربنی نقشی کلیدی در تقویت خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری ایفا می‌کنند و در صنایع گوناگونی همچون خودروسازی، هوافضا، زیست‌پزشکی و الکترونیک مورد استفاده‌اند [۲۵، ۲۶]. مطالعات متعددی به بررسی تأثیر نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNTs) بر خواص مکانیکی، حرارتی و رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌های پلیمری پرداخته‌اند.

نتیجه‌گیری

یافته‌های حاصل از مرور نظام‌مند منابع علمی نشان می‌دهد که

مراجع

- Choudhary, V.; Gupta, A. Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites. Carbon Nanotube. Polym. Nanocomposite, 65–90, 2011.
- Soni, S.K.; Thomas, B.; Thomas, S.B.; Tile, P.S.; Sakharwade, S.G. Carbon Nanotubes as Exceptional Nanofillers in Polymer and Polymer/Fiber Nanocomposites: An Extensive Review. Mater. Today Commun. 37, 107358, 2023.
- Ghanbari, A.; Heuzey, M.-C.; Carreau, P.J. Polyethylene Terephthalate/Organoclay Nanocomposites: Improvement of Morphology and Viscoelastic Properties by Using a Chain-Extender. Appl. Clay Sci. 225, 106551, 2022.
- Meng, Z.; Lu, S.; Zhang, D.; Liu, Q.; Chen, X.; Liu, W.; Guo, C.; Liu, Z.; Zhong, W.; Ke, Y. Grafting Macromolecular Chains on the Surface of Graphene Oxide Through Crosslinker for Antistatic and Thermally Stable Polyethylene Terephthalate Nanocomposites, RSC Adv. 12, 33329–3339, 2022.
- Hossain, M. T., Shahid, M. A., Mahmud, N., Habib, A., Rana, M. M., Khan, S. A., & Hossain, M. D. Research and application of polypropylene: a review. Discover Nano, 19(1), 2, 2024]
- Zaporotskova, I.V. Uglerodnye i Neuglerodnye Nanomaterialy i Kompozitnye Struktury na Ikh Osnove: Stroenie i Elektronnnye Svoistva [Carbon and Non-Carbon Nanotubes and Composite Structures on Their Basis: Structure and Electronic Properties]; Izd-vo VolGU: Volgograd, Russia, 490, 2009.
- Kim, G.M.; Kil, T.; Lee, H.K. A Novel Physicomechanical Approach to Dispersion of Carbon Nanotubes in Polypropylene Composites. Compos. Struct. 258, 113377, 2021.
- Elbakyan, L.; Zaporotskova, I. Composite Nanomaterials Based on Polymethylmethacrylate Doped with Carbon Nanotubes and Nanoparticles: A Review. Polymers, 16, 1242, 2024.
- Sahli, M.L.; Barriere, T.; Roizard, X.; Assoul, M. Investigating Mechanical, Thermal and Rheological Properties of Polypropylene/Carbon Nanotubes Composites. Microsyst. Technol. 26, 3023–3027, 2020.
- Mi, D.; Zhao, Z.; Bai, H. Effects of Orientation and Dispersion on Electrical Conductivity and Mechanical Properties of Carbon Nanotube/Polypropylene Composite. Polymers, 15, 2370, 2023.
- Mi, D.; Zhao, Z.; Bai, H. Effects of Orientation and Dispersion on Electrical Conductivity and Mechanical Properties of Carbon Nanotube/Polypropylene Composite. Polymers, 15, 2370, 2023.
- Plueddemann, E.P. Silane Coupling Agents, 2nd ed.; Plenum Press: New York, NY, USA, 1991.
- Su X, Wang R, Li X, et al. A Comparative Study of Polymer Nanocomposites Containing Multiwalled Carbon Nanotubes and Graphene Nanoplatelets. Nano Mater Sci. 4(3):185-204, 2022.
- Su X, Wang R, Li X, et al. A Comparative study of Polymer Nanocomposites Containing Multiwalled Carbon Nanotubes and Graphene Nanoplatelets. Nano Mater Sci. 4(3):185-204, 2022.
- Coppola, B.; Di Maio, L.; Incarnato, L.; Tulliani, J.M. Preparation and Characterization of Polypropylene/Carbon Nanotubes (PP/CNTs) Nanocomposites as Potential Strain Gauges for Structural Health Monitoring. Nanomaterials, 10, 814, 2020.
- Tudose, I.V.; Mouratis, K.; Ionescu, O.N.; Romanitan, C.; Pachiu, C.; Tutunaru-Brincoveanu, O.; Sucnea, M.P.; Koudoumas, E. Comparative Study of Graphene Nanoplatelets and Multiwalled Carbon Nanotubes-Polypropylene Composite Materials for Electromagnetic Shielding. Nanomaterials, 12, 2411, 2022.
- Kaushal, A.; Singh, V. Electromagnetic Interference Shielding Response of Multiwall Carbon Nanotube/Polypropylene Nanocomposites Prepared Via Melt Processing Technique. Polym. Compos. 42, 1148–1154, 2021.
- Yetgin SH. Effect of Multi Walled Carbon Nanotube on Mechanical, Thermal and Rheological Properties of Polypropylene. J Mater Process Technol. (5):4725-4735, 2019.
- Mi, D.; Zhao, Z.; Bai, H. Effects of Orientation and Dispersion on Electrical Conductivity and Mechanical Properties of Carbon Nanotube/Polypropylene Composite. Polymers, 15, 2370, 2023.
- Elbakyan, L.; Zaporotskova, I.; Hayrapetyan, D. Nanocomposite Material Based on Polyvinyl Alcohol Modified with Carbon Nanotubes: Mechanism of Formation and Electronic Energy Structure. J. Compos. Sci. 8, 54, 2024.
- Coppola, B.; Di Maio, L.; Incarnato, L.; Tulliani, J.M. Preparation and Characterization of Polypropylene/Carbon Nanotubes (PP/CNTs) Nanocomposites as Potential Strain Gauges for Structural Health Monitoring. Nanomaterials, 10, 814, 2020.
- Kang, D.; Hwang, S.; Jung, B.; Shim, J. Characterizations of Polypropylene/SingleWalled Carbon Nanotube Nanocomposites Prepared by the Novel Melt Processing Technique with a Controlled Residence Time. Processes, 9, 1395, 2021.
- Martínez Colunga, J.G.; Cruz Delgado, V.J.; Sánchez Valdés, S.; Mata Padilla, J.M.; Valle, L.F.R.D.; Espinoza

- Martínez, A.B.; Benavides, R.; Ramírez Vargas, E.; Rodríguez Gonzalez, J.A.; Lara Sanchez, J.F.; et al. Application of Ultrasonic Radiation for the Development of Polypropylene/ Multi Walled Carbon Nanotubes Nanocomposites and its Effect on the PP Chemical Degradation. *Iran. Polym. J.* 33, 1751–1764, 2024
24. Zacccone, M.; Armentano, I.; Cesano, F.; Scarano, D.; Frache, A.; Torre, L.; Monti, M. Effect of Injection Molding Conditions on Crystalline Structure and Electrical Resistivity of PP/MWCNT Nanocomposites. *Polymers*, 12, 1685, 2020.
25. Yetgin SH. Effect of Multi Walled Carbon Nanotube on Mechanical, Thermal and Rheological Properties of Polypropylene. *J Mater Process Technol.* (5):4725–4735, 2019.
26. Yetgin SH. Effect of Multi Walled Carbon Nanotube on Mechanical, Thermal and Rheological Properties of Polypropylene. *J Mater Process Technol.* (5):4725–4735, 2019.
27. Kaushal, A.; Singh, V. Excellent Electromagnetic Interference Shielding Performance of Polypropylene/Carbon Fiber/ Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites. *POLYM. Compos.* 43, 3708–3715, 2022.
28. Yosomiya, R.; Morimoto, K.; Nakajima, A.; Ikada, Y.; Suzuki, T.; Dharan, C.K.H. Adhesion and Bonding in Composites. *J. Eng. Ind.* 113, 117, 1991.
29. Stanciu, N.V.; Stan, F.; Sandu, I.L.; Fetecau, C.; Turcanu, A.M. Thermal, Rheological, Mechanical, and Electrical Properties of Polypropylene/Multi Walled Carbon Nanotube Nanocomposites. *Polymers*, 12, 187, 2021.
30. Kang, D.; Hwang, S.; Jung, B.; Shim, J. Characterizations of Polypropylene/Single Walled Carbon Nanotube Nanocomposites Prepared by the Novel Melt Processing Technique with a Controlled Residence Time. *Processes*, 9, 1395, 2021.

مروری بر پرکننده‌های سرامیکی زیست فعال در پلیمرها

سعید گیلک حکیم آبادی^{۱*}، مریم شکراللهی^۲، مهدی غفاری^۲

۱. تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرآیند، گروه پلیستیک

۲. گرگان، دانشگاه گلستان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

با توجه به سهولت انطباق پذیری در اندازه، شکل، ترکیبات و نسبت سطح به حجم بالا، نانوذرات (NPs) به طور گسترده‌ای در کاربردهای پزشکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در سال‌های اخیر، انواع مختلفی از نانوذرات به طور خاص مورد بررسی قرار گرفته‌اند تا تعیین شود چگونه می‌توان از آن‌ها در استخوان‌زایی، مهندسی بافت، رهایش دارو، عوامل زیستی تصویربرداری و ابزارهای تشخیصی و درمانی بهره‌برداری کرد. سهولت سنتز این نانوذرات همراه با افزایش پایداری، کاهش سمیت و قابلیت اتصال به انواع مولکول‌های زیستی مانند پپتیدها، پروتئین‌ها، پادتن‌ها و آنتاگرها برای ارتقای زیست‌سازگاری و زیست‌هدف‌گیری، نشان می‌دهد که این نانوذرات از اجزای کلیدی در توسعه درمان‌های مؤثر و نوآورانه به شمار می‌روند. در این میان، استفاده از زیست‌سرامیک‌ها تغییرات اساسی در حوزه زیست‌پزشکی ایجاد کرده است؛ به‌ویژه از طریق به‌کارگیری آن‌ها در ساخت کاشتنه‌های سازگار با بدن انسان. بسیاری از سرامیک‌های زیستی در سه دهه گذشته به‌عنوان مواد کاشتنی مورد استفاده قرار گرفته‌اند و در کنار آن، تلاش‌های گسترده‌ای برای بهبود خواص زیست‌سازگاری و مقاومت مکانیکی آن‌ها از طریق ترکیب با پلیمرها صورت گرفته است. در نتیجه، توجه ویژه‌ای به تولید کامپوزیت‌های پلیمر/سرامیک معطوف شده است. این مواد زیستی ترکیبی، پس از گذر از آزمون‌های زیستی دقیق در شرایط درون تنی و برون تنی، تأیید شده‌اند. این تحقیق مروری است جامع بر انواع این مواد، روش‌های اصلاح و بهبود ویژگی‌های آن‌ها، کاربردهای بالینی و مسیرهای آینده پژوهش در این حوزه امیدبخش از علم مواد زیستی.

واژه‌های کلیدی:

پرکننده زیست فعال،
نانوکامپوزیت پلیمری،
زیست سرامیک،
نانوذرات،
کاشتنه

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

s.hakimabadi@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

در طول چند دهه گذشته نیاز به زیست‌مواد در کاربردهای پزشکی، دندانپزشکی، سر و صورت و ارتوپدی افزایش یافته است. این موضوع منجر به ایجاد نیاز برای توسعه مواد کامپوزیتی مهندسی جدید در این زمینه‌ها شده است. کامپوزیت‌های زیستی به عنوان مواد ضروری با خواص فیزیکی و شیمیایی متنوع در این صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند. عملکرد مهندسی این مواد به نوع ماده، اجزا و تعاملاتشان بستگی دارد [۱]. این نوع از مواد در کاربردهایی نظیر رشد استخوان، نیازمند خواص مکانیکی متمایز و همچنین زیست‌سازگاری و پاسخ فعال زیستی هستند و به همین علت با نام مواد زیست‌فعال (Bioactive) شناخته می‌شوند. زیست‌فعالی توانایی ماده برای ایجاد پاسخ خاص زیستی در سطح مشترک آن با بافت زنده است که منجر به تشکیل پیوند میان بافت و آن ماده می‌شود [۲]. و [۳]. هیچ ماده زیستی به تنهایی برای همه کاربردهای مهندسی زیستی مناسب نیست و همچنین رفتار مکانیکی و زیستی می‌تواند برای کاربرد مشخصی مناسب باشد (Tailored). این کامپوزیت‌های به اصطلاح زیست‌پزشکی (Biomed-icine) به صورت زیست‌خنثی (Bioinert)، زیست‌فعال و زیست‌قابل جذب (Bioabsorbable) طبقه‌بندی می‌شوند [۴ و ۵]. عموماً این مواد حاوی فاز ماتریس که ممکن است فلز (به عنوان مثال تیتانیوم)، ماده غیرمعدنی (به عنوان مثال شیشه) یا پلیمر (به عنوان مثال پلی‌اتیلن با چگالی بالا HDPE) در ترکیب با پرکننده‌های متفرقه باشد. معمولاً این پرکننده‌های وظیفه‌مند مسئول پاسخ‌های زیست‌فعال درون‌تنی هستند، اگرچه ماتریس نیز ممکن است دارای ساختارهای قابل جذبی که حاوی ترکیبات تجزیه‌پذیر سنتزی (به عنوان مثال پلی‌لاکتیک اسید PLLA) یا طبیعی (به عنوان مثال، کلاژن، پلی ساکاریدها) به همراه پاسخ‌های زیستی باشد [۶]. انواع خاصی از شیشه، سرامیک و مواد معدنی نیز در تحقیقات و منابع به عنوان پرکننده‌های زیست‌فعال دارای پاسخ‌های زیستی ذکر شده‌اند. آن‌ها تحت نام عمومی زیست‌سرامیک که شامل تمام مواد معدنی، اکسید فلزی است که در بدن انسان مورد استفاده قرار می‌گیرد. چنین موادی را می‌توان به صورت مستقیم و به عنوان کاشتنه یا به صورت پراکنشی در ماتریس‌هایی مانند پلیمرها و مواد معدنی یا به عنوان پوشش‌هایی روی کاشتنه‌های فلزی استفاده کرد [۵ و ۷].

زیست‌سرامیک‌ها گروه متنوعی از مواد زیستی هستند که در حال حاضر شامل سه نوع اصلی است: سرامیک زیست‌خنثی با استحکام بالا، سرامیک زیست‌فعال که مستقیماً با استخوان یا حتی بافت نرم موجود زنده اتصال شیمیایی تشکیل می‌دهد؛

سرامیک‌های مختلف زیست‌جذبی که به طور فعال در فرایندهای سازوکار ریزاندام‌واره با نتایج قابل پیش‌بینی، شرکت می‌کنند. آلومینا (Al_2O_3)، زیرکونیا (ZrO_2) و کربن زیست‌خنثی نامیده می‌شوند [۸]. توسعه این مواد از دهه ۱۹۸۰ آغاز شده، اما اولین کاربردهای بالینی آن‌ها در مفصل مصنوعی لگن در اوایل دهه ۲۰۰۰ به بازار عرضه شده است. انعطاف‌پذیری در طراحی ابزار به دلیل خواص مکانیکی عالی این زیست‌سرامیک‌ها، امکان ساخت محصولات نوآورانه را برای جایگزینی مفصل در لگن، زانو، شانه و همچنین کاشتنه‌های دندان فراهم کرده است [۹]. زیست‌شیشه (Bioglass) و سرامیک شیشه‌ای، زیست‌فعال هستند. سرامیک کلسیم‌فسفات به صورت زیست‌جذبی قابل طبقه‌بندی است. زیست‌سرامیک‌ها به گروه قابل قبول از مواد برای کاربردهای پزشکی، عمدتاً برای کاشتنه‌های ارتوپدی، جراحی فک و صورت و برای کاشتنه‌های دندان، تبدیل شده‌اند. جدول ۱ کاربرد پزشکی زیست‌سرامیک‌ها را بیان می‌کند [۷]. زیست‌سرامیک‌ها توسط چندین آزمایش درون و برون‌تنی ارزیابی می‌شوند. جامعه پزشکی پس از تعدادی آزمایش بالینی، این مواد را پذیرفته است. همچنین برخی خواص زیست‌سرامیک‌ها نیز در جدول ۲ آورده شده است.

همچنین پیشرفت‌های اخیر در مهندسی پزشکی، بر توسعه مواد نوآورانه با قابلیت‌های عملکردی و درمانی پیشرفته متمرکز شده است. در این میان، سامانه‌های مبتنی بر ژل‌های پلیمری (هیدروژل‌ها) به دلیل شباهت ساختاری به ماتریس خارج سلولی و زیست‌سازگاری بالا، به عنوان بستر ایده‌آل برای کاربردهای پزشکی شناخته می‌شوند. با این حال، خواص مکانیکی ضعیف هیدروژل‌های خالص، کاربرد آن‌ها را در زمینه‌هایی که نیازمند پشتیبانی ساختاری هستند، محدود کرده است. برای غلبه بر این محدودیت، ترکیب زیست‌سرامیک‌ها با هیدروژل‌ها به عنوان راهبردی قدرتمند ظهور کرده است. زیست‌سرامیک‌ها، به ویژه موادی مانند هیدروکسی‌آپاتیت و شیشه‌های زیست‌فعال، به دلیل توانایی در تحریک فرایندهای بازسازی بافت، استحکام بخشیدن به ساختار و بهبود زیست‌فعالی، نقش محوری ایفا می‌کنند [۱۰]. در مجموع، بررسی حاضر نشان داد که کامپوزیت‌های پلیمری حاوی زیست‌سرامیک‌ها به عنوان راهبردی قدرتمند و انعطاف‌پذیر در مهندسی پزشکی ظهور یافته‌اند. این مواد نوآورانه با ترکیب خواص مکانیکی مطلوب پلیمرها و زیست‌فعالی ذاتی سرامیک‌ها، توانسته‌اند بر محدودیت‌های مواد سنتی غلبه کنند. از کاشتنه‌های ارتوپدی و دندان‌گرفته تا داربست‌های مهندسی بافت و سامانه‌های انتقال دارو، کاربردهای آن‌ها طیف گسترده‌ای را در بر می‌گیرد و امکان بالایی برای شخصی‌سازی درمان‌ها بر

جدول ۱ کاربردهای زیست‌پزشکی زیست‌سرامیک‌ها [۷].

دستگاه‌ها	عملکرد	ماده زیستی
مفصل مصنوعی لگن، آرنج، مچ	بازسازی مفاصل آرتروتیک یا شکسته، فراهم کردن پایه‌هایی برای اعمال نیرو برای اصلاح ناهنجاری‌ها	آلومینای با چگالی بالا، پوشش‌های زیست‌شیشه‌ای فلزی
صفحات استخوان، پیچ‌ها، سیم‌ها	ترمیم شکستگی‌ها	کامپوزیت زیست‌شیشه-الیاف فلزی، کامپوزیت پلی‌سولفون-الیاف کربنی
میخ‌های درون استخوانی	هم‌تراز کردن شکستگی‌ها	کامپوزیت زیست‌شیشه-الیاف فلزی، کامپوزیت پلی‌سولفون-الیاف کربنی
میله‌های هرینگتون	اصلاح انحنای مزمن ستون فقرات	کامپوزیت بیوشیشه-الیاف فلزی، کامپوزیت پلی‌سولفون-الیاف کربنی
اندام‌های مصنوعی قابل کاشت دائمی	جایگزینی اندام‌های از دست رفته	کامپوزیت زیست‌شیشه-الیاف فلزی، کامپوزیت پلی‌سولفون-الیاف کربنی
فاصله‌دهنده‌ها و گسترش‌دهنده‌های مهره‌ای	اصلاح ناهنجاری‌های مادرزادی	Al_2O_3
جوش‌دهی یا فیوژن ستون فقرات	بی‌حرکت کردن مهره‌ها برای محافظت از نخاع	زیست‌شیشه
جایگزینی استخوان آلئولار، بازسازی فک پایین	بازسازی برجستگی آلئولار برای بهبود فیت پروتز دندان	کامپوزیت PTFE-کربور، آلومینای متخلخل، زیست‌شیشه، آپاتیت متراکم
کاشتنی‌های دندان، درون استخوانی	جایگزینی دندان‌های بیمار، آسیب‌دیده یا لق شده	Al_2O_3 ، زیست‌شیشه، هیدروکسی‌آپاتیت متراکم، کربن شیشه‌ای
لنگرهای ارتودنسی	فراهم کردن پایه‌هایی برای اعمال نیرو جهت اصلاح ناهنجاری‌ها	زیست‌شیشه پوشش‌دار Al_2O_3 ، زیست‌شیشه پوشش vitallium

که تمام مواد معدنی و غیرفلزی را که در بدن انسان به‌عنوان کاشتنی یا اندام مصنوعی استفاده می‌شود، پوشش می‌دهد. با توجه به نوع بافت موردنظر، سه نوع زیست‌سرامیک وجود دارد: زیست‌خشتی، زیست‌فعال و زیست -قابل جذب. زیست‌سرامیک‌های خشتی از لحاظ زیستی غیرفعال هستند و برهم‌کنش مشخصی بین بافت و زیست‌سرامیک و بالعکس وجود ندارد. نمونه‌های عمومی این مواد آلومینا و زیرکونیا هستند. سرامیک‌های زیست‌فعال، سرامیک‌هایی با سطح واکنشی و فعال هستند که لایه‌ای پیوندی با بافت تشکیل می‌دهند تا سرعت رشد استخوان را افزایش دهند. نمونه‌های این نوع سرامیک‌ها، هیدروکسی‌آپاتیت (Hydroxyapatite)، شیشه‌های زیست‌فعال و سرامیک شیشه‌ای زیست‌فعال است [۸ و ۱۱]. سرامیک‌های فعال قابل جذب، به‌منظور تخریب تدریجی طراحی می‌شوند

اساس نیازهای خاص بیمار ارائه می‌دهد. با این حال، چالش‌های کلیدی مانند بهینه‌سازی رابط میان پرکننده و ماتریس پلیمری، تضمین توزیع یکنواخت و ارزیابی پاسخ بلندمدت درون‌تنی همچنان نیازمند تحقیقات عمیق هستند. آینده این حوزه به همکاری‌های بین‌رشته‌ای، نوآوری در روش‌های ساخت و توسعه نسل‌های جدیدی از کامپوزیت‌های هوشمند متکی است که می‌توانند به صورت فعال با اندام‌های زیستی تعامل داشته باشند. این پیشرفت‌ها نویدبخش ایجاد راه‌حل‌های درمانی کارآمدتر و بادوام‌تر برای آینده پزشکی هستند.

۲ کامپوزیت‌های زیست‌پزشکی سنتزی و زیست‌فعالی آن‌ها

۲-۱ زیست‌سرامیک‌ها برای کاربردهای مهندسی بافت

همان‌طور که بیان شد، زیست‌سرامیک‌ها اصطلاحی عمومی است

جدول ۲ خواص ویژه برخی زیست مواد سرامیکی [۷].

ماده	مدول یانگ	استحکام فشاری (MPa)	استحکام استخوان (GPa)	سختی	چگالی	K _{1c} (MPa·m ^{1/2})
آلومینای خنثی	۳۸۰	۴۰۰۰	۳۰۰-۴۰۰	۲۰۰۰-۳۰۰۰ (HV)	>۳.۹	۵.۰-۶.۰
زیرکونیا	۱۵۰-۲۰۰	۲۰۰۰	۲۰۰-۵۰۰	۱۰۰۰-۳۰۰۰ (HV)	۰.۶~	۴.۰-۱۲.۰
گرافیت	۲۰-۲۵	۱۳۸	NA	-	۱.۵-۱.۹	-
کربن پیرولیتیک	۱۷-۲۸	۹۰۰	۲۷۰-۵۰۰	-	۱.۷-۲.۲	-
کربن شیشه‌ای	۲۴-۳۱	۱۷۲	۷۰-۲۰۷	۱۵۰-۲۰۰ (DPH)	۱.۴-۱.۶	-
هیدروکسی آپاتیت زیست فعال	۷۳-۱۱۷	۶۰۰	۱۲۰	۳۵۰	۳.۱	۱>
زیست شیشه	~۷۵	۱۰۰۰	۵۰	-	۲.۵	۰.۷
سرامیک شیشه‌ای	۱۱۸	۱۰۸۰	۲۱۵	۶۸۰	۲.۸	~۲
استخوان	۳-۳۰	۱۳۰-۱۸۰	۶۰-۱۶۰	-	NA	-

تا بافت میزبان به آرامی جایگزین شود. تری کلسیم فسفات، نمک‌های فسفات کلسیم و کانی‌های کربنات کلسیم سرامیک‌های قابل جذب معمول هستند. همچنین همان‌طور که بیان شد عموماً زیست سرامیک‌ها به عنوان پرکننده درون برخی از پلیمرها مورد استفاده قرار می‌گیرند و کامپوزیت‌هایی با خواص زیستی و استحکام مکانیکی مناسب تولید می‌کنند. در جدول ۳ مهم‌ترین پلیمرهای مورد استفاده به صورت ماتریس برای مواد پرکننده

جدول ۳ برخی پلیمرهای مورد استفاده در مهندسی بافت [۱۱].

پلیمرهای زیست تخریب پذیر	پلیمرهای زیست پایدار
پلی لاکتیک اسید (PLLA)	پلی اتیلن (PE, HDPE)
پلی گلیکولیک اسید (PGA)	پلی اتر اتر کتون (PEEK)
پلی -ε-کاپرولاکتون (PCL)	پلی سولفون (PSU)
پلی -β-هیدروکسی بوتیرات (PHB)	پلی یورتان (PU)
پلی ارتواسترها	پلی متیل متاکریلات (PMMA)
پلی -δ-والرولاکتون	بیسفنول-آ-گلیسیدیل متاکریلات (BisGMA)
مخلوط نشاسته با اتیلن-وینیل الکل (SEVA)	کیتوسان

فعال نشان داده شده است [۱۱].
جدول ۴ حاوی اطلاعاتی درباره تأمین کنندگان اصلی پرکننده‌های زیست فعال و محصولات مرتبط است.
مشابه با سایر پرکننده‌های وظیفه‌مند، شکل، اندازه، توزیع اندازه، pH و درصد حجم پرکننده زیست فعال و نیز نوع و سطح فعالیت زیستی و توزیع پرکننده در ماتریس، نقش مهمی در خواص کامپوزیت‌های نهایی دارند. علاوه بر این، خواص ماتریس، وضعیت نواحی بین سطحی پرکننده با ماتریس و نیز شرایط تولید، در عملکرد زیست ماده نهایی اهمیت زیادی دارد. ماتریس‌هایی که باید مورد توجه قرار گیرند، اغلب پلیمری هستند. اکثریت این کامپوزیت‌ها توسط روش‌های فراورشی ذوب متداول (اکستروژن، ترکیب کردن و سپس قالب‌گیری تزریقی یا فشاری) تهیه می‌شوند، گرچه بعضی از این کامپوزیت‌ها نیز با استفاده از فنون ریخته‌گری حلالی تهیه می‌شوند. تلاش‌هایی در زمینه شبیه‌سازی ساختار استخوانی و خواص آن از طریق فناوری‌های شکل‌دهی خاص از جمله قالب‌گیری تزریقی جهت یافته با برش کنترل شده (Shear Controlled Oriented Injection Moulding) و اکستروژن هیدرواستاتیک صورت گرفته است. آخرین پیشرفت‌ها و توسعه‌های اخیر در مواد زیست خنثی، زیست تخریب پذیر و کامپوزیت‌های پلیمری قابل تزریق برای جایگزینی بافت‌های سخت، اخیراً انجام شده است [۱۱].

جدول ۴ اصلی‌ترین تأمین‌کنندگان پرکننده‌های زیست‌فعال.

نام تأمین‌کننده-وبسایت	موقعیت و نام تجاری محصول (نوع پرکننده)
ApaTech – www.apatech.com	UK, Actifuse® (silicate substituted calcium phosphate), ApaPore™ (HA)
Berkeley Advanced Biomaterials – www.hydroxyapatite.com	USA, Cem-Ostetic® & Bi-Ostetic™ (HA) (calcium phosphates)
Biomet – www.biometmicrofixation.com	USA, Mimix® & Mimix® QS (calcium phosphates mixtures)
Cam Implants – www.camimplants.nl	Netherlands, CAMCERAM® (HA/βTCP)
Ceraver – www.ceraver.fr	France, CERAPATITE® (HA), CALCIRESORB® (βTCP), CALCIRESORB® 35 (HA/βTCP)
Curasan – www.curasan.com	Germany, Cerasorb® (βTCP)
DePuy – www.depuuyusa.com	USA, α-BCM (calcium phosphate)
Isotis – www.isotis.com	USA, OsSatura TCPM (βTCP)
Mo-Sci – www.mosci.com	USA, Bioactive glasses
NovaBone® – www.novabone.com	USA, NovaBone®, PerioGlass®, NovaBone C/M® (bioactive glass), NovaBone Putty®
Orthovita – www.orthovita.com	USA, Vitoss® (βTCP), Cortoss®
Schott – www.us.schott.com	USA, Bioactive glasses
Stryker – www.stryker.com	USA, BoneSource® BVF (calcium phosphate powders)
Synthes – www.synthes.com	USA, ChronOS (βTCP)
Geistlich – www.geistlich.com	Switzerland, Orthoss®

مقایسه شود. برای سامانه‌های خاص، غلظت کلسیم و فسفر در مایع زیستی یا شبیه‌سازی‌شده بدن می‌تواند از تشکیل لایه آپاتیت موردنیاز برای تولید استخوانی حمایت کند و حضور عناصر کلسیم یا فسفر را در ساختار پرکننده غیرضروری سازد [۴ و ۵].

۳ زیست‌سرامیک‌ها به‌عنوان پرکننده‌های وظیفه‌مند

۳-۱ هیدروکسی‌آپاتیت

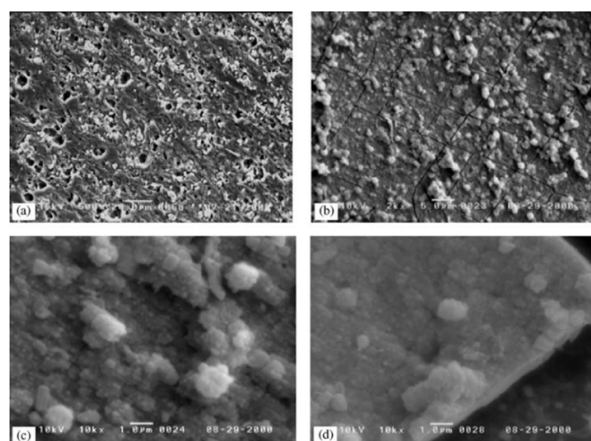
هیدروکسی‌آپاتیت به‌عنوان ماده زیست‌سازگار و هدایتگر استخوانی در نظر گرفته می‌شود که باعث ایجاد پاسخ خارج سلولی منجر به رشد استخوان در سطح مشترک پرکننده-استخوان می‌شود. در مقابل، پرکننده‌های استخوان‌ساز مثل شیشه‌های زیست‌فعال، پاسخ‌های بیرون و درون سلولی را در سطح مشترک ایجاد می‌کند. یکی از دلایل اصلی بررسی HA به‌عنوان پرکننده زیست‌فعال، شباهت آن به هیدروکسی‌آپاتیت زیستی در شکل فسفات کلسیم درون استخوان و دندان انسان است. HA دارای نسبت

۲-۲ سازوکار و روش ارزیابی فعالیت زیستی در محیط

برون‌تنی

بازسازی استخوان از طریق پرکننده‌های زیست‌فعال با تشکیل لایه پیوندی با ساختار آپاتیت که با کلاژن تقویت می‌شود، تسریع می‌شود. این ساختار آپاتیت زمانی می‌تواند تشکیل شود که این مواد با پلاسمای خون انسان تماس پیدا کنند. هسته‌سازی لایه آپاتیت ممکن است توسط انواع مختلفی از گروه‌های عاملی (کربوکسیل، هیدروکسیل) که در سطح پرکننده قرار دارند، یا از طریق تماس با مایعات فیزیولوژیکی تشکیل شده‌اند، ارتقا یابد. محققان از مایع شبیه‌سازی‌شده بدن (Simulated Body Fluid) که حاوی مقادیر یون‌های معدنی و pH مشابه با پلاسمای خون انسان است، به‌منظور نمایش زیست‌فعالیت برون‌تنی مواد استفاده کردند. فعالیت زیستی با تجزیه و تحلیل عناصری مانند کلسیم و فسفر که می‌تواند بخشی از لایه آپاتیت در سطح باشد، مورد بررسی قرار می‌گیرد. نسبت Ca/P باید محاسبه شده و با نسبت ۱/۶۷ (فرض شده است که برای رشد استخوان مورد نیاز است)

نشاسته با اتیلن وینیل الکل (SEVA-C) با ۱۰، ۳۰ و ۵۰ درصد وزنی هیدروکسی آپاتایت را با اختلاط توسط اکسترودر دوپیچ و پس از آن SCORIM و نیز قالب‌گیری تزریقی متعارف تولید شدند. فرایند SCORIM سفتی کامپوزیت‌ها را بهبود بخشید و کنترل خواص مکانیکی آن‌ها را نسبت به قالب‌گیری تزریقی معمولی بیشتر کرد. هیچ اطلاعاتی در مورد فعالیت زیستی این ترکیبات گزارش نشده است [۱۱]. به‌طور مشابه، SEVA-C با ۳۰٪ وزنی از HA در دسترس تجاری با اختلاط مذاب و سپس قالب‌گیری تزریقی تولید شدند. نمونه‌های دایره‌ای برای مطالعه شکل‌گیری لایه فسفات کلسیم هنگام غوطه‌ور شدن در SBF مورد استفاده قرار گرفتند. شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی (SEMs) ماتریس پر شده قبل و بعد از غوطه‌ور شدن در SBF هستند. این تصاویر به‌طور واضح در مورد پلیمر پر شده، تشکیل پیوند با لایه بافت آپاتایت را نشان می‌دهند [۱۲]. زیست‌کامپوزیت‌های پلی‌سولفون (Polysulfone) پر شده با ۴۰٪ حجمی از HA نیز برای جایگزینی بافت‌های سخت ساخته شده است. PSU با توجه به استحکام و مدول بالاتر و از این رو عملکرد بهتر در کاربردهای متحمل بار، ماتریس جایگزین بهتری نسبت به HDPE است. کامپوزیت‌های PSU / HA مشابه کامپوزیت‌های HDPE/HA با استفاده از روش‌های آمیزه‌سازی متعارف تولید شده و سپس با قالب‌گیری تزریقی یا فشاری به شکل موردنظر در می‌آیند. با افزایش مقدار HA، سفتی کامپوزیت به سطوح نزدیک به حد پایین‌تر برای استخوان انسان افزایش می‌یابد. به‌واسطه اهمیت ویژه توانایی ایجاد استحکام بین سطحی میان پلیمر/ پرکننده در این نوع کامپوزیت و دیگر کامپوزیت‌های حاوی HA یا شیشه‌ی زیست‌فعال، مشکل



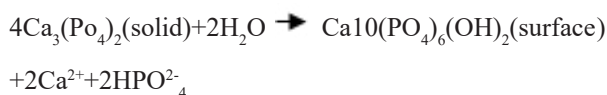
شکل ۱ تصاویر SEM از کامپوزیت SEVA-C با ۳۰ درصد HA پیش (a) و پس از ۷ روز (b) غوطه‌وری در SBF و با بزرگ‌نمایی دیگر (c) و سطح مقطع دیگر (d) [۱۲].

کلسیم: فسفر ۱۰:۶ است و فرمول شیمیایی آن $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$ است. HA زیستی علاوه بر آن دو عنصر حاوی منیزیم، سدیم، پتاسیم و فاز کربنات ضعیف بلوری حاوی آپاتایت و نیز فاز دوم فسفات کلسیم بی‌شکل است. چندین ترکیب زیستی حاوی HA در منابع شرح داده شده است، اگرچه همه آن‌ها موفقیت بالینی را به دست نیاورده‌اند [۱۱]. ماتریسی که در کامپوزیت‌های HA به‌طور گسترده شناخته شده و مورد بررسی قرار می‌گیرد، پلی‌اتیلن با چگالی بالا است. این پلیمر زیست‌سازگار و بادوام است که به‌طور گسترده در ارتوپدی استفاده می‌شود. این نوع کامپوزیت که با نام HAPEX شناخته می‌شود، ابتدا توسط شرکت Smith and Nephew Richards در سال ۱۹۹۵ معرفی شد که حاصل نتایج آزمایشگاهی، آزمایش‌ها بالینی و تلاش‌های تولیدی نیمه‌صنعتی بود و حدود ۱۵ سال طول کشید تا تأیید قانونی به دست آورد. محدوده‌ای از ۰/۲ تا ۰/۴ جزء حجمی از HA به‌عنوان مقدار بهینه تعیین شد. HAPEX اولین کامپوزیت طراحی شده برای جایگزینی ساختار و حفظ خواص استخوان بود و عمدتاً برای کاشتینه‌های گوش میانی استفاده می‌شد. این ماده خواص مکانیکی شبیه به استخوان دارد و به‌راحتی آرایش می‌یابد و به جراحان امکان می‌دهد تا دقیقاً آن را در زمان کاشت به‌صورت مناسبی جای بدهند. هدف دیگر مخترعان تولید مواد مشابه کامپوزیتی است که می‌تواند بارهای بیشتری را برای سایر قسمت‌های بدن حمل کند [۷ و ۱۱]. هر دو هدف به‌صورت تجاری در دسترس هستند و هیدروکسی آپاتایت سترشده داخلی شرکت‌ها، همراه با انواع مختلف پلی‌اتیلن مورد ارزیابی قرار گرفته است. با تغییر مقدار و اندازه ذرات HA بسته به کاربرد، طیفی از خواص مکانیکی نزدیک به استخوان‌ها و درجه‌های مختلف زیست‌سازگاری به‌دست می‌آید. پاسخ‌های درون و برون‌تنی نیز به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. در محیط کشت اولیه، سلول‌های استئوبلاست (Osteoblast) انسانی به‌منظور انجام آزمایش‌های برون‌تنی مورد استفاده قرار گرفتند. این سلول‌ها به HA پیوند داده شدند، به دنبال آن تکثیر سلولی انجام گرفت و به‌این‌ترتیب زیست‌فعالی کامپوزیت‌ها تأیید شد. در آزمایش‌های درون‌تنی با خرگوش‌های بالغ، سطح این کاشتینه کامپوزیتی با استخوان تازه تشکیل شده پوشیده شد. سوزا و همکاران، HDPE که با ۲۵ درصد وزنی HA در دسترس تجاری که دارای اندازه ذرات متوسط ۱۰ میلی‌متر بود مورد بررسی قرار دادند؛ کامپوزیت‌ها توسط مخلوط کردن مذاب و سپس قالب‌گیری تزریق جهت‌گیری شده با برش تحت کنترل (SCORIM) برای شبیه‌سازی استخوان تولید شدند. همچنین کامپوزیت مخلوط

استفاده شد. نمونه‌ها با استفاده از فن قالب‌گیری تزریقی با کمک امواج مغناطیسی ساخته شدند. نمونه‌ای که دارای بیشترین مقدار پرکننده (۱۵ درصد آلومینا و ۵ درصد اکسیدتیتانیوم) بوده بهترین خواص مکانیکی را نشان داد. این نمونه دارای بالاترین استحکام کششی ۱۷/۲۹ MPa، استحکام خمشی ۴۱/۶۱ MPa و استحکام ضربه ۱۶/۰۱ kJ/m² بود. همچنین، مقاومت به سایش آن نیز بسیار بالا بوده و نرخ سایش آن کمتر از ۱۰ میکرومتر گزارش شد [۱۷].

۳-۲ سرامیک کلسیم فسفات

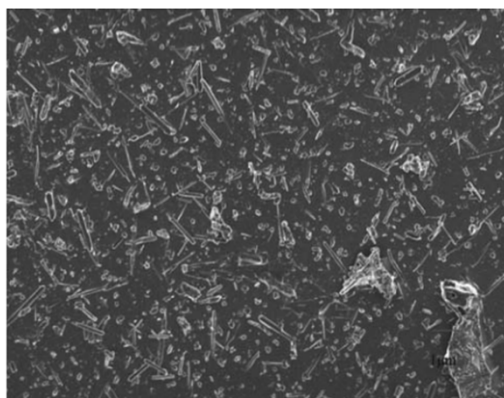
بسته به نوع کاربرد، فازهای مختلف سرامیک کلسیم فسفات مورد استفاده قرار می‌گیرد. پایداری این سرامیک به دما و حضور آب در محیط بستگی دارد. در بدن (دما ۳۷ °C و pH ۷/۲ تا ۷/۴)، فسفات کلسیم به HA تبدیل می‌شود. در pH پایین‌تر از ۴/۲، دی‌کلسیم فسفات (CaHPO₄·2H₂O) فازی پایدار است. در درجه حرارت بالاتر فازهای دیگری از مواد معدنی فسفات مانند فسفات بی-تری‌کلسیم وجود دارد که از لحاظ شیمیایی شبیه به HA با نسبت کلسیم به فسفر ۳:۲ و ترا فسفات کلسیم است. تری‌فسفات کلسیم (Tricalcium phosphate) جزء معدنی طبیعی استخوانی نیست، گرچه می‌تواند به‌صورت جزئی بر اساس واکنش زیر به HA تبدیل شود:



TCP ماده استخوان‌ساز و قابل‌جذبی است که میزان جذب آن بستگی به ساختار شیمیایی، تخلخل و اندازه ذرات دارد [۱۸]. کامپوزیت پلی‌هیدروکسی‌بوترات، بی‌هیدروکسی اسید گرماترم زیست‌تخریب‌پذیر طبیعی با TCP توسط روش‌های فراورش مذاب متداول (اکستروژن، تزریق یا قالب‌گیری فشاری) تهیه شد. آزمایش‌های برون‌تنی در SBF ساختار مشابه آپاتایت بر روی سطح کامپوزیت نشان می‌دهد که زیست‌فعالی دارد. هنگامی که غوطه‌وری در SBF تا ۲ ماه یا بیشتر طول بکشد، شروع تخریب ماتریس می‌تواند باعث کاهش مدول ذخیره باشد. کامپوزیت‌های کیتوسان و b-TCP با مدول و استحکام فشاری افزایش‌یافته، به‌وسیله جدایش فازی جامد-مایع محلول پلیمری و تبخیر حلال تهیه شد. این کامپوزیت‌ها در هنگام غوطه‌ور شدن در SBF، زیست‌سازگاری نشان می‌دهند. تغییر نسبت پلیمر/پرکننده و توسعه ساختارهای مختلف بزرگ متخلخل، باعث تولید محصولات با کاربردهای بالقوه در مهندسی بافت شد [۱۱ و ۱۹].

پیچیده فعالیت زیستی، پدیده‌های مرتبط با سطح است [۱۳]. یو و همکاران کامپوزیت پلی‌اترترکتون (Polyether Ether Ketone) تقویت‌شده با HA را توسط مخلوط کردن PEEK و ۱۰ تا ۴۰ درصد حجمی پودر HA تولید کردند و به دنبال آن فشرده‌سازی، تف‌جوشی (Sintering) بدون فشار و ارزیابی فعالیت زیستی در SBF را انجام دادند. سطح کامپوزیت حاوی ۴۰ درصد در دوره کوتاه مدت غوطه‌وری ۳ روزه با لایه آپاتایت پوشیده شد، درحالی‌که سطح کامپوزیت حاوی ۱۰ درصد HA برای پوشش کامل نیاز به ۲۸ روز داشت. به این ترتیب، ثابت سرعت رشد و متعاقباً فعالیت زیستی کامپوزیت با افزایش میزان کسر حجمی HA افزایش می‌یابد [۱۴]. در مطالعه‌ای دیگر مقادیر مختلف (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی) از ذرات HA به ماتریس پلی‌هیدروکسی‌بوترات (Polyhydroxybutyrate) افزوده و مطالعات آزمایشگاهی برون‌تنی انجام شد. بعد از دوره‌ای کوتاه مدت (در مدت ۱ روز در SBF) تشکیل آپاتایت مشاهده شد. تعداد محل‌های هسته‌سازی بلورهای آپاتایت متناسب با مقدار جز HA بود و کامپوزیت با بارگذاری بالاتر، همان‌طور که انتظار می‌رفت، رشد سریع لایه‌های آپاتایت را داشت. تحلیل مکانیکی دینامیکی (Dynamic Mechanical Analysis) نشان داد که به دلیل تشکیل آپاتایت، مدول ذخیره کامپوزیت در ابتدا افزایش یافت و پس از مدت زمان طولانی غوطه‌وری، به دلیل تخریب پلیمر کاهش یافت [۱۵]. در مطالعه درون‌تنی که ۵ تا ۷ سال طول کشید، زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری میله‌های استخوانی کامپوزیت HA/PLLA با استفاده از HA کلسینه‌نشده (n-HA) و HA کلسینه‌شده (c-HA) مورد بررسی قرار گرفتند و به داخل استخوان ران دورینه (Distal) ۲۵ خرگوش گذاشته شد. این کامپوزیت n-HA / PLLA زیست‌تخریب‌پذیری و استخوان‌زایی عالی را نشان داد. استخوان تازه‌ای که مواد باقی‌مانده را احاطه کردند و استخوان ترابکولار (Trabecular) که به میله متصل بود، به سمت مرکز کاشتینه احاطه شد [۱۶].

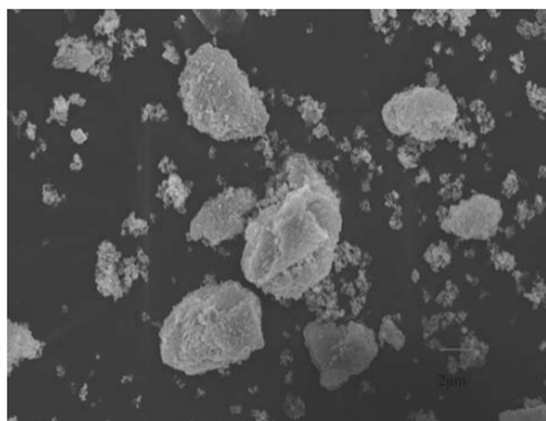
همچنین در تحقیق دیگری نیز به بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های بر پایه HDPE از طریق پرکننده‌های سرامیکی پرداخته شده است. در این تحقیق بیان شد که کامپوزیت‌های HDPE به دلیل ترک‌خوردگی تحت تنش در بارهای کششی بالا، دارای محدودیت‌هایی هستند. هدف اصلی این تحقیق، افزایش استحکام کششی، خمشی، ضربه و مقاومت به سایش این کامپوزیت‌ها بود. برای این منظور، از پرکننده‌های زیست‌سرامیک شامل آلومینا (Al₂O₃) با مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد حجمی و همچنین مقدار ثابت ۵ درصد حجمی اکسیدتیتانیوم (TiO₂)



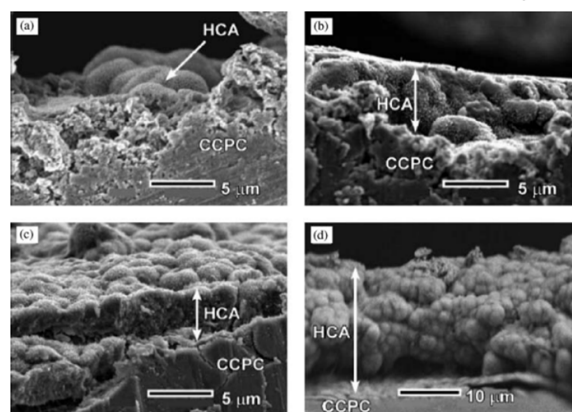
شکل ۳ تصویر SEM از پودر شیشه زیست‌فعال [۱۱].

استخوان را دارند. این شیشه‌ها به اصطلاح زیست‌فعال حاوی CaO ، Na_2O ، SiO_2 و P_2O_5 در نسبت‌های خاص هستند. شکل ۴ تصویر SEM از شیشه‌های زیست‌فعال در شکل پودری را نشان می‌دهد که در مطالعات اخیر درون کامپوزیت‌های فعال زیستی PCL استفاده شده است.

شیشه‌های زیست‌فعال با شیشه‌های آهکی سوددار سیلیکا متفاوت است، زیرا آن‌ها حاوی جز SiO_2 کمتر از ۶۰٪، جزء Na_2O و CaO و نسبت $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ بالا هستند. در نتیجه، هنگامی که این شیشه‌ها در معرض مایعات فیزیولوژیکی قرار می‌گیرند، می‌توانند بسیار واکنش‌پذیر باشند. این ویژگی، شیشه زیست‌فعال را از سرامیک‌های زیست‌فعال مانند HA تمیز می‌دهد. هنگامی که موادی مانند HA با مایعات فیزیولوژیکی تماس می‌یابند، ترکیب و حالت فیزیکی آن بدون تغییر باقی می‌ماند، در مقایسه با شیشه‌های زیست‌فعال که تحت تغییر شیمیایی قرار می‌گیرند. تبادل آهسته‌یون‌ها بین شیشه و مایع اتفاق می‌افتد و در نتیجه باعث تشکیل لایه HA کربناته فعال زیستی و اتصال به استخوان و نیز بافت‌های متصل نرم می‌شود. سیلیکون و کلسیم که به آرامی در



شکل ۴- تصویر SEM از پودر سیلیکات کلسیم [۱۱]



شکل ۲ تصاویر SEM از سطح مقطع کامپوزیت‌های PLA-CaCO₃ که در معرض SBF قرار گرفته: (a,b) حاوی ۲۰ درصد پرکننده و (c,d) ۳۰ درصد پرکننده. (a,c) یک روز و (b,d) ۳ روز غوطه‌وری [۱۱].

۳-۳ کربنات کلسیم

کربنات کلسیم (CaCO_3) معدنی می‌تواند در شکل‌های واتریت (Vaterite)، آراگونیت (Aragonite) و کلسیت (Calcite) وجود داشته باشد. تمام اشکال، شیمی مشابه دارند، اما ساختارهای مختلف بلوری و آرایش را دارا هستند. آراگونیت دارای ساختار اورتورومبیک (Ortorhombic) است، واتریت نیز شش‌ضلعی است و کلسیت به شکل سه‌وجهی (Trigonal) است. مرجان طبیعی، کربنات کلسیم در شکل آراگونیت ($< 98\% \text{CaCO}_3$) است. این ماده متخلخل بوده، به آرامی قابل جذب است و اندازه متوسط تخلخل آن ۱۵۰ میلی‌متر و دارای قابلیت درون‌اتصال است. برای استفاده در نقایص استخوانی دندان‌ها، می‌توان آن را با اندازه ذرات متوسط ۳۰۰ تا ۴۰۰ میلی‌متر استفاده کرد. مهم‌ترین مزیت کربنات کلسیم این است که مواد دیگر زیستی مانند HA باید از طریق تشکیل ساختارهای حاوی کربنات‌ها عمل کنند، اما کربنات کلسیم می‌تواند از این مرحله عبور کند. در نتیجه، می‌تواند به رشد سریع استخوان منجر شود. در تحقیقی استفاده از کربنات کلسیم به عنوان پرکننده زیست‌فعال مورد بحث قرار گرفت و پودرهای واتریت که توسط فرایند کربناته کردن در متانول تهیه شده بودند، در ماتریس PLA قرار گرفتند. کامپوزیت حاوی ۲۰ تا ۳۰٪ وزنی واتریت با اختلاط محلولی تهیه شده و در SBF در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور شدند. میکروسکوپ الکترونی روبشی تشکیل لایه ضخیم آپاتیت را حتی پس از دوره کوتاه ۱-۳ روزه نشان می‌دهد (شکل ۳) [۱۸ و ۲۰].

۳-۴ شیشه‌های زیست‌فعال

ترکیبات خاصی از شیشه توانایی ایجاد پیوند مکانیکی قوی با

انواع مختلفی از کامپوزیت‌های پلیمر/ شیشه زیست‌فعال مورد بررسی قرار گرفته است. در تحقیقی کوپلیمر پلی (e-کاپرولاکتون-کو-DL-لاکتاید) (نسبت مولی ۴/۹۶) تولید شدند و کامپوزیت‌های آن در یک هم‌زن ناپیوسته با شیشه زیست‌فعال با دو دامنه متفاوت از اندازه ذرات (> 45 و 90 تا 315 میلی‌متر) در غلظت‌های 40 تا 70 درصد وزنی تولید شدند. نتایج نشان داد، جز شیشه بیشتر و نسبت سطح به حجم شیشه بیشتر در ماتریس، باعث افزایش سرعت تشکیل آباتایت می‌شود [۲۲]. به‌طور مشابه رفتار زیستی کامپوزیت بر پایه کوپلیمر زیست‌تخریب‌پذیر پلی (e-کاپرولاکتون-کو-DL-لاکتاید) پر شده با شیشه S53P4 در آزمایش‌ها تقایص استخوانی در خرگوش مورد بررسی قرار گرفتند. رشد استخوان به‌طور عمده در لایه‌های سطحی کامپوزیت‌ها صورت گرفت که حاوی غلظت بالایی از پرکننده‌های با ذرات بزرگ‌تر بود. در مثال دیگری، پلی‌اتیلن تقویت‌شده با 30 درصد حجمی زیست‌شیشه، توسط اختلاط مذاب تهیه شد که زیست‌سازگاری و خواص استخوان‌زایی عالی را نسبت به HAPEX حاوی HA نشان داد. بررسی میکروسکوپی سطح مشترک بین سلول‌های شبه‌استئوبلاست انسانی و کامپوزیت، نشان‌دهنده اتصال مستقیم بین لایه‌های آباتایت هیدروکسیل کربنات تشکیل‌شده در سطح ذرات پرکننده برون‌تنی

MGO	B2O3	P ₂ O ₅	CaO	CaF ₂	Na ₂ O	SiO ₂	شناسه شیشه
-	-	6	24.5	-	24.5	45	45S5 ^a
-	-	6	12.25	12.25	24.5	45	45S5F
-	-	6	14.7	9.8	24.5	45	45S5.4F
-	5	6	24.5	-	24.5	40	40S5B5
-	-	-	24.5	-	30.5	45	45S5.OP
18.5	-	6.4	-	-	26.4	48.3	45S5.M

سطحی مشابه شیشه زیست فعال را نسبت به مایعات بیولوژیکی نشان می دهد. با این حال، در تحقیقی نشان داده شد، افزودن مقدار اندکی از ZrO_2 یا Al_2O_3 ، Ta_2O_5 ، TiO_2 ، Sb_2O_3 می تواند باعث جلوگیری از اتصال به استخوان شود. یکی دیگر از پرکننده های زیست فعال تولید شده توسط ترکیبی از کلسیم فسفات بی شکل حاوی کربنات به صورت ماده اولیه سرامیکی، با کربنات بلورین (کلسیت) برای ساخت کامپوزیت ها از طریق اختلاط محلولی با پلی لاکتایدها و کوپلیمرهای آن ها استفاده شد. این پرکننده در آن واحد باعث افزایش فعالیت زیستی و ثبات pH در محدوده فیزیولوژیکی برای کاربردهای درازمدت شد. بر اساس نتایج اولیه رشد استخوان، چنین کامپوزیتی به نظر می رسد دارای پتانسیلی برای کاشتینه جمجمه با هندسه خاص را داشته باشند [۱۱].

۴ کاربردهای اصلی کامپوزیت های پلیمری- زیست سرامیکی در پزشکی

کامپوزیت های پلیمری-زیست سرامیکی به دلیل توانایی منحصر به فرد خود در ترکیب خواص مکانیکی و زیست فعال، به عنوان گروهی از مواد چند منظوره در پزشکی مدرن شناخته شده اند. کاربردهای کلیدی این مواد را می توان به سه حوزه اصلی تقسیم کرد که در ادامه به تفصیل بیان می شوند:

۴-۱ مهندسی بافت و داربست های زیست فعال

یکی از مهم ترین و پویاترین زمینه های کاربردی این کامپوزیت ها، مهندسی بافت است. هدف در این حوزه، بازسازی، ترمیم یا جایگزینی بافت های آسیب دیده با استفاده از داربست هایی است که به عنوان چارچوبی برای رشد سلول ها و تشکیل بافت جدید عمل می کنند [۲۸].

• عملکرد: پلیمرها (مانند پلی کاپرو لاکتون و اسید پلی لاکتیک) به دلیل زیست سازگاری و قابلیت تجزیه در بدن، ماتریس اصلی داربست را تشکیل می دهند. این ماتریس می تواند به شکل ساختارهای متخلخل سه بعدی ساخته شود که فضای کافی برای مهاجرت، چسبندگی و تکثیر سلول ها را فراهم می کند.

• نقش زیست سرامیک ها: افزودن زیست سرامیک هایی مانند هیدروکسی آپاتیت یا شیشه زیست فعال به این ماتریس، داربست را از پشتیبان صرف، به داربست زیست فعال تبدیل می کند. این ذرات سرامیکی با تحریک مستقیم سلول های استخوانی (استئوبلاست ها)، فرایند معدنی سازی و تشکیل بافت استخوانی جدید را تسریع می بخشند و ادغام داربست با بافت میزبان را بهبود می بخشند. این راهبرد در ترمیم نقص های بزرگ استخوانی

به استخوان بود. چنین کامپوزیت هایی در داخل درشت نی خرگوش سفید نر کاشته می شود. تشکیل مستقیم استخوان از طریق لایه غنی از Ca-P با توجه به بافت شناسی فقط بر سطوح بدون پخت مشاهده شد که احتمالاً به علت افزایش نفوذ در حالت بدون پیوند عرضی و مواجهه سریع تر با سطح پرکننده است [۱۶]. در مطالعه دیگری کامپوزیت های HDPE پر شده با AWGC با اندازه ذرات متوسط در دامنه ۴/۴ تا ۶/۷ میلی متر با جز پرکننده از ۱۰ تا ۵۰ درصد حجمی مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش مقدار AWGC مدول یانگ، استحکام تسلیم و مقاومت خمشی افزایش یافت، در حالی که مقاومت کششی کاهش می یابد. به طور خاص، در برخی از غلظت های خاص پرکننده حالت گذار شکست از حالت چقرمه به شکننده صورت یافت. بر اساس داده های آزمون مکانیکی و زیست فعالی، کامپوزیت های دارای ۵۰٪ از AWGC را می توان به عنوان کاشتینه برای کاربردهای فک بالایی استفاده کرد [۲۷].

۳-۶ سایر پرکننده های زیست فعال

همچنین می توان به مواد دیگری از زیست سرامیک ها اشاره کرد که بیشتر زیست سازگاری دارند تا زیست فعالی. آلومینا بیشتر به دلیل خواص ضد سایشی و مکانیکی خوب به عنوان پرکننده و افزایش دهنده سختی در کامپوزیت های دندان و کاشتینه های استخوانی استفاده می شود. زیرکونیا نیز به دلیل خواص مکانیکی بسیار خوب و چقرمه سازی عالی در کاربردهای مختلف زیستی و پزشکی مورداستفاده قرار می گیرد. اصلی ترین کاربرد آن ساخت جایگزین قسمت بالایی استخوان های ران و لگن است. در داخل دسته زیست سرامیک ها وولاستونیت (Ca-SiO₃) نیز خواص زیست سازگاری و زیست فعالی دارد. ساختار وولاستونیت شبیه به شیشه های زیست فعال و شیشه-سرامیک است که در نتیجه، تشکیل لایه آپاتیت در هنگام تماس با مایعات زیستی می تواند به طور مشابه توضیح داده شود. شکل ۴ تصویر SEM از سیلیکات کلسیم در شکل پودر را نشان می دهد. در تحقیقی از وولاستونیت تجاری در اندازه ذرات در محدوده ۱۰ تا ۶۰ میلی متر برای پوشش بسترهای Ti-6Al-4V از طریق روش عقیم سازی پلاسما استفاده شد. این نمونه ها در محلول اسید لاکتیک برای فعال کردن گروه های عاملی خیس شدند و پس از آن با آب شستشو و در SBF غوطه ور شدند. همان طور که انتظار می رفت، یک لایه آپاتیت از طریق واکنش های سطحی تشکیل شده است [۱۱].

در خانواده سرامیک شیشه ها، Ceravital™، سرامیک شیشه ای بازی ضعیف، زیست فعال، حاوی سیلیکا است که فعالیت

۵ اصلاح پرکننده‌های زیست‌سرامیک

به‌منظور بهبود بیشتر خواص، سرامیک زیست‌فعال با ترکیب عناصر مختلف اصلاح می‌شود. در روشی منیزیم، عنصر مهم کنترل عملکرد زیستی، در طول سنتز بلورهای آپاتیت کربناته وظیفه‌مند، اضافه شد. کامپوزیت‌های تهیه‌شده با پرکننده حاوی منیزیم تراکم استخوان بیشتری نسبت به حالت بدون آن را داشتند [۳۰]. به همین ترتیب در تحقیق دیگری، Ag_2O به شیشه‌های فعال زیستی افزوده شد. شیشه‌های حاوی نقره به‌عنوان پوشش برای نخ‌های جراحی استفاده می‌شود و به نظر می‌رسد خطر آلودگی میکروبی را به حداقل برساند بدون این‌که به‌هیچ‌وجه به زیست‌فعالی آن‌ها آسیب برسد. در مطالعه دیگری روی، عنصر یافت‌شده در استخوان انسان، برای اصلاح سرامیک TCP استفاده شد. از آنجاکه ساختار بلوری TCP دارای یک مکان اتمی است که می‌تواند کاتیون دوظرفیتی را با شعاع یونی شبیه به روی تشکیل دهد، حامل مناسب روی است. روی باعث تحریک تشکیل استخوان در شرایط آزمایشگاهی و همچنین درون‌تنی می‌شود، البته زمانی که غلظت آن در مقادیر غیر سمیت سلولی (Cytotoxic) باشد. همچنین در روشی، یون‌های سیلیکات به هیدروکسی‌آپاتیت متصل شدند؛ این منجر به افزایش تعداد نقص‌های مربوط به مکان‌های خاص در سرامیک (Si-HA) می‌شود که بیشترین احتمال بروز انحلال را دارند. بنابراین، افزایش تعداد نقص‌ها منجر به افزایش حلالیت HA و در نتیجه افزایش میزان استخوان‌زایی می‌شود. در سطح Si-HA، بلورهای سوزنی شکل بزرگ‌تری در ناحیه‌های عمیق کاشتینه مشاهده شد، درحالی‌که بلورهای آپاتیت کوچک‌تر ورقه‌ای در ناحیه بین فازی استخوان با HA مشاهده شد. این نشان می‌دهد که دو فرایند زیستی مختلف رخ داده است. بلورهای سوزنی شکل از طریق از دست دادن مواد از دانه‌های Si-HA ایجاد شده و به‌دلیل هسته ناهمگونی آپاتیت زیستی نیستند. تحولات اخیر بیشتر در ارتباط با ترکیب استرانسیم و پرکننده‌های زیست‌فعال است. به‌طور خاص در تحقیقی فسفات‌کلسیم آلائیده‌شده با استرانسیم با فرایند سل-ژل تهیه شد. نمونه‌ها متخلخل بودند و با توجه به افزودن استرانسیم، مورفولوژی چند فاز داشتند. پس از برهم‌کنش با مایعات فیزیولوژیکی، رهایش جزئی Sr^{2+} در محلول، نتایج امیدوارکننده را همراه با ویژگی‌های زیست‌سازگاری خوب، ضدعفونی‌کنندگی و ضدالتهابی نشان داد [۱۱]. در مطالعه دیگری یون استرانسیم به سرامیک $CaSiO_3$ اضافه شد تا خواص فیزیکی و بیولوژیکی آن‌ها را بهبود بخشد. انتقال فاز از β به α - $CaSiO_3$ ، افزایش تراکم $CaSiO_3$ ، کاهش میزان انحلال یونی و نیز کاهش مقدار pH برای SBF گزارش شد. علاوه بر این، سازوکار زیست‌فعالی $CaSiO_3$ و توانایی آن برای تشکیل آپاتیت در SBF تغییر نمی‌کند. تکثیر سلول‌های حاصل

که بدن به تنهایی قادر به بازسازی آن‌ها نیست، بسیار مؤثر است.

۴-۲ کاشتینه‌های ارتوپدی و دندان

کاشتینه‌هایی که در سامانه اسکلتی-عضلانی و دهان به کار می‌روند، باید علاوه بر زیست‌سازگاری، خواص مکانیکی بسیار بالایی داشته باشند تا بتوانند بارهای فشاری و برشی ناشی از حرکت و جویدن را تحمل کنند [۲۹].

• عملکرد: کامپوزیت‌های پلیمری-زیست‌سرامیکی به‌عنوان جایگزینی برای کاشتینه‌های فلزی و سرامیکی خالص، مزایای متعددی را ارائه می‌دهند. به‌عنوان مثال، در ساخت مفاصل مصنوعی لگن و زانو، پوشش‌دهی سطح پلیمری با ذرات سرامیکی، مقاومت به سایش را به‌طرز چشمگیری افزایش داده و عمر کاشتینه را طولانی‌تر می‌کند. این امر خطر سایش و نیاز به جراحی‌های ترمیمی مجدد را کاهش می‌دهد.

• نقش زیست‌سرامیک‌ها: در کاشتینه‌های دندان، کامپوزیت‌های مبتنی بر رزین و سرامیک برای پرکردن حفره‌ها یا ساخت روکش‌ها استفاده می‌شوند. این مواد علاوه بر استحکام بالا، زیبایی‌شناسی بیشتری نسبت به مواد سنتی دارند و خطر واکنش‌های حساسیت‌زا را کاهش می‌دهند. زیست‌سرامیک‌ها در این کاربردها به‌بهبود پیوند مکانیکی با استخوان فک کمک کرده و از لق‌شدن کاشتینه جلوگیری می‌کنند.

۴-۳ سامانه‌های انتقال کنترل‌شده دارو

این کاربرد از توانایی این کامپوزیت‌ها در حمل و آزادسازی آهسته و هدفمند مولکول‌های فعال دارویی بهره می‌برد [۱۰].

• عملکرد: در درمان‌های موضعی، به‌ویژه در جراحی‌های استخوان، نیاز به آزادسازی دارو در محل دقیق عمل و برای مدت زمان طولانی وجود دارد. کامپوزیت‌های پلیمری-زیست‌سرامیکی می‌توانند به‌عنوان حامل موضعی عمل کنند. دارو (مانند آنتی‌بیوتیک‌ها، عوامل ضدالتهابی یا فاکتورهای رشد) در ساختار متخلخل داربست یا در ماتریس پلیمری آن بارگذاری می‌شود.

• نقش زیست‌سرامیک‌ها: ذرات زیست‌سرامیکی می‌توانند به‌عنوان مخزن دارو عمل کنند و به‌دلیل سطح ویژه بالا، ظرفیت بیشتری برای جذب دارو دارند. همچنین، می‌توان نرخ آزادسازی دارو را با تنظیم نسبت پلیمر به سرامیک و خواص فیزیکی کامپوزیت، به دقت کنترل کرد. این رویکرد به کاهش عوارض جانبی سامانه‌ای دارو، افزایش اثربخشی درمانی و بهبود نتیجه بالینی کمک می‌کند. نمونه بارز آن، داربست‌هایی است که برای جلوگیری از عفونت پس از جراحی‌های ارتوپدی، حاوی آنتی‌بیوتیک هستند.

از استخوان انسان نیز توسط قراردهی Sr تهییج می شود [۳۱].

۶ پرکننده های شکل گیرنده در محل

مساحت سطح، حجم منافذ و توزیع اندازه تخلخل ها عوامل بسیار مهمی هستند که واکنش پذیری سطحی مواد زیست سرامیکی را کنترل می کنند. برای تولید شیشه های فعال زیستی با مساحت سطح بالا و تخلخل زیاد، از روش های تشکیل پرکننده در محل توسط روش سل-ژل استفاده شده است. به عنوان نتیجه، برای ترکیب شیشه ای داده شده، افزایش سرعت رشد لایه آپاتیت بین سطحی را می توان به دست آورد.

در مطالعه ای، اثر ترکیب و خواص بافتی بر روی قابلیت زیستی شیشه های تهیه شده توسط روش سل-ژل با استفاده از آب کافت و پلیمری شدن استخلافی (Polycondensation) مقادیر مناسب تترا اتیل-اورتوسیلیکات (Tetraethyl Orthosilicate)، تری اتیل فسفات (Triethyl Phosphate)، نیترات کلسیم (Calcium Nitrate) $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ و نیترات منیزیم (Mg $(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) با استفاده از HNO_3 به عنوان کاتالیزور انجام شد. پس از غوطه وری ژل تشکیل شده در محلول SBF، شیشه با محتوای CaO بالاتر باعث تخلخل بالاتر که منجر به هسته سازی آپاتیت در سطح از مراحل بسیار اولیه می شود؛ در مقابل، شیشه با محتوای SiO_2 بیشتر مساحت سطح را افزایش داده و در نتیجه باعث افزایش نرخ رشد لایه Ca-P در سطح آن ها می شود. نتایج مشابهی در تحقیق دیگر که از ترکیبات SiO_2 و $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ تهیه شده با روش سل-ژل استفاده شد و فعالیت زیستی آن ها در SBF بررسی شدند. غلظت فسفر بالاتر بر هسته سازی آپاتیت بی اثر بود اما غلظت کلسیم بالاتر باعث ایجاد هسته ی آپاتیت می شود. در مطالعه دیگری گروه های سیلانول باعث تولید محل های هسته سازی بلورهای آپاتیت در هیبریدهای پلیمر/سیلیکا تهیه شده از پلی کاپرولاکتون (PCL) با وزن مولکولی کم و زیاد، از طریق روش سل-ژل شد. در هنگام غوطه ور شدن در SBF، هسته زایی و رشد سریع و یکنواخت در حالت هیبرید با وزن مولکولی کم رخ داد؛ زیرا باعث افزایش تعداد نقاط برهم کنش با سیلیکا و کاهش اندازه دامنه سیلیکا می شود. علاوه بر این، وزن مولکولی پایین PCL به معنی تخریب سریع تر و مواجه شدن سریع تر فاز سیلیکا با SBF است [۱۱ و ۳۲].

۷ پیشرفت های اخیر در پرکننده های زیست فعال نانوساختار

به منظور بهبود خواص زیست مواد مهندسی بافت، پرکننده های نانوساختار زیست فعال مورد بررسی قرار گرفته اند. نانوذرات

می توانند در ماتریس پلیمری یکنواخت تر پراکنده شوند، بنابراین ویژگی های پوششی لایه آپاتیت تشکیل شده را افزایش می دهند و همچنین باعث پیوستگی و تکثیر بهتر سلولی می شوند. در تحقیقی ۲۰ درصد وزنی از nanoHA به PDLLA افزوده شد و برای این کار از فنون هم آلیاژسازی حلال و فشار داغ استفاده شد. ذرات پرکننده دارای عرض حدود ۷ تا ۵۰ نانومتر و طول ۷۰ تا ۳۵۰ نانومتر بودند. آزمون های SEM، EDX و XRD تشکیل یک لایه آپاتیت غیر استوکیومتری را پس از ۷ روز غوطه وری در SBF نشان داد که بیانگر زیست فعالی متوسط در شرایط برون تنی بود. در مطالعه دیگری غشاهای کامپوزیتی nano-HA/کیتوسان با روش ریخته گری حلالی و تبخیر توسعه یافت. نتایج آن ها نشان داد که غشا زیر و ریزمتخلخل هستند و می توانند چسبندگی خوبی داشته باشند و باعث رشد سلول ها شوند. همچنین نتایج نشان دادند که غشاهای کامپوزیتی بر روی مورفولوژی، زیست پذیری و تکثیر سلول ها تأثیر منفی نداشته و آن ها را برای استفاده در مهندسی بافت مناسب می کنند. همچنین در فعالیت دیگر از نشاسته-ژلاتین و نانوذرات HA برای تولید داربست کامپوزیتی از طریق روش جدید خشک کردن خلأ ماکروویو و پیوند زنی عرضی استفاده شد. این داربست به واسطه افزودن نانو-HA، قوی تر و سخت تر بود و ماده امیدوارکننده ای در تحقیقات مهندسی بافت بود. در تحقیقی، نانوالیاف شیشه ای زیست فعال با قطر متوسط ۲۴۰ نانومتر به PCL اضافه کردند تا کامپوزیتی به شکل غشای نازک تولید کند. این نانوکامپوزیت باعث ایجاد سریع لایه آپاتیت در هنگام غوطه ور شدن در SBF شد. علاوه بر این، سلول های اوستئوبلاست جانوری، هنگام استفاده از غشای کامپوزیتی در مقایسه با غشای PCL خالص، چسبندگی و رشد بهتری داشتند و زیست پذیری سلولی آن ها بهبود یافت. همچنین نوع جدیدی از غشاهای بازسازی استخوان هدایت شونده (Guided Bone Regeneration) با استفاده از نانوالیاف کامپوزیتی PCL/CaCO_3 تولید شده توسط برق ریزی، طراحی شدند. این غشاهای GBR وقتی که تحت SEM مشاهده شدند، الحاق سلولی و تکثیر خوبی نشان دادند [۱۱].

۸ آینده: چالش ها و فرصت ها

مواد زیست فعال کاربرد گسترده ای در جراحی پلاستیک و بازسازی بدن، از جمله تقویت بافت، بازسازی مغز استخوان با استفاده از جایگزین های استخوانی و پوست و بافت نرم، ترمیم زخم و فنون کاهش زخم دارند. محدودیت هایی مانند عرضه خون به ماتریس برای ترمیم بافت، مسائل عمومی مرتبط

آزمایشگاه‌های دندانپزشکی بالاترین CAGR را با ۷/۸۲٪ تا سال ۲۰۳۰ ثبت خواهند کرد.

بر اساس منطقه جغرافیایی: اروپا با ۴۳٪ سهم، بر بازار تسلط داشته است، اما آسیا-اقیانوسیه با CAGR ۸/۰۱٪، سریع‌ترین رشد را در دوره پیش‌بینی خواهد داشت.

خلاصه روندهای بازار زیست‌سرامیک‌ها رشد استفاده از کاشتنه‌های زیست‌سرامیکی سفارشی با چاپ سه‌بعدی در آمریکای شمالی:

بیمارستان‌ها در آمریکا و کانادا به‌سرعت در حال پذیرش فناوری چاپ سه‌بعدی برای تولید کاشتنه‌های سرامیکی با چگالی بالا و متناسب با هر بیمار هستند. این روش امکان کنترل دقیق ریزساختار و تخلخل را فراهم می‌کند که به ادغام بهتر با استخوان و کاهش وزن کاشتنه کمک می‌کند. بازخورد بالینی نشان می‌دهد که این کاشتنه‌ها، به ویژه در جراحی‌های جمجمه-صورت و ستون فقرات، نرخ جراحی‌های ترمیمی مجدد را کاهش داده‌اند.

افزایش تقاضا برای کاشتنه‌های دندان‌ی زیرکونیایی در اروپا: در کشورهایی مانند آلمان، فرانسه و ایتالیا، به دلیل تقاضای بیماران برای زیبایی طبیعی، استفاده از کاشتنه‌های دندان‌ی بدون فلز رو به افزایش است. سامانه‌های دندانپزشکی مبتنی بر زیرکونیا، علاوه بر زیبایی، چسبندگی باکتریایی کمتری نسبت به تیتانیوم دارند. مطالعات نشان می‌دهد که میزان موفقیت این کاشتنه‌ها ۹۴٪ تا ۹۸/۴٪ است که تقریباً با نتایج تیتانیوم برابر است. سرمایه‌گذاری آزمایشگاه‌ها بر روی دستگاه‌های فرزکاری دندانپزشکی، باعث کاهش زمان تولید این کاشتنه‌ها شده است. گسترش استفاده از فسفات کلسیم در جراحی‌های ستون فقرات: پوشش بیمه‌های عمومی در چین، ژاپن و برخی کشورهای اروپایی برای جراحی‌های فیوژن مهره‌ها و کیفویلاستی، باعث شده است که بیمارستان‌ها بیشتر از سیمان‌های فسفات کلسیم تزریقی استفاده کنند. فرمول‌بندی‌های دو فازی فسفات کلسیم به دلیل توانایی در تحریک تشکیل استخوان، برتری خود را نشان داده‌اند. تولیدکنندگان با ارائه میله‌های آماده استفاده که به سرعت سفت می‌شوند، به این نیاز بازار پاسخ می‌دهند.

افزایش تقاضا برای جایگزینی بافت‌های سخت و نرم: کاربرد زیست‌سرامیک‌ها از استخوان فراتر رفته و به حوزه‌هایی مانند غضروف، ترمیم زخم و بازسازی اعصاب گسترش یافته است. موادی مانند شیشه‌های زیست‌فعال حاوی لیتیوم، علاوه بر قابلیت‌های ترمیم استخوان، خواص ضد میکروبی نیز دارند. تولیدات جدیدی در حال توسعه هستند که داربست‌های سرامیکی را با عوامل رشد یا آنتی‌بیوتیک‌ها ترکیب می‌کنند. این

با مهندسی بافت هنگام استفاده از سلول درمانی، بهینه‌سازی خواص مکانیکی مواد زیستی و درک سازوکار شکست کاشتنه در طول عمر محصول نیز در این مسیر وجود دارد. روند آینده شامل توسعه فناوری جدید برای ایجاد زیست‌ماتریس‌هایی برای ترمیم بافت، معرفی مواد مستقل جدید با عملکرد خاص برای ترمیم بافت، توسعه مواد جدید زیستی متنوع چندمنظوره برای دستیابی به خواص و عملکرد مکانیکی متعادل و رسانش سلول یا ژن‌ها برای بهبود بخشیدن به بافت خواهد بود [۵، ۱۱، ۳۲].

۸-۱ بازار زیست‌سرامیک‌ها

در گزارشی که Mordor Intelligence به‌صورت کامل در مورد بازار زیست‌سرامیک‌ها و روندهای آینده آن بین سال‌های ۲۰۲۵ تا ۲۰۳۰ منتشر کرده است، اطلاعات بسیار خوبی وجود دارد که در کنار برخی مقالات که در مورد روندهای آینده این محصولات مطالعه کرده‌اند می‌تواند استفاده شود [۲۹، ۳۴، ۳۵]. اندازه بازار زیست‌سرامیک‌ها در سال ۲۰۲۵، ۴.۱۸ میلیارد دلار برآورد شده و انتظار می‌رود تا سال ۲۰۳۰ به ۶/۴۷ میلیارد دلار برسد. این بازار در دوره پیش‌بینی (۲۰۲۵-۲۰۳۰) با نرخ رشد سالانه مرکب (CAGR) ۷/۵۴٪ رشد خواهد کرد. اصلی‌ترین عوامل محرک رشد این بازار:

افزایش عمل جراحی مربوط به سامانه اسکلتی-عضلانی و دندانپزشکی، استفاده بیشتر از کاشتنه‌های شخصی‌سازی شده تولیدی با چاپ سه‌بعدی، افزایش جمعیت سالمند که به مواد بادوام و زیست‌سازگار نیاز دارند، حمایت‌های نظارتی در اروپا و آسیا-اقیانوسیه و سرمایه‌گذاری بیمارستان‌ها در سامانه‌های کاری دیجیتال.

تقسیم‌بندی‌های کلیدی بازار (بر اساس سهم بازار در سال ۲۰۲۴): بر اساس نوع ماده: اکسید آلومینیوم با ۴۹٪ سهم، پیش‌تاز بوده و سریع‌ترین رشد را با CAGR ۷/۸۹٪ خواهد داشت. بر اساس شکل: پودر با ۴۸٪ سهم، بیشترین سهم را داشته، در حالی که سامانه‌های مایع تزریقی با CAGR ۷/۷۵٪ رشد چشمگیری خواهند داشت.

بر اساس نوع سرامیک: سرامیک‌های زیست‌خنثی (Bio-inert) با ۸۰٪ سهم، بزرگ‌ترین بخش بازار بوده‌اند و بالاترین نرخ رشد را با CAGR ۷/۸۹٪ نشان می‌دهند.

بر اساس کاربرد: راه‌حل‌های دندانپزشکی با ۳۷٪ سهم، بزرگ‌ترین بخش کاربردی را تشکیل داده‌اند و کاربردهای زیست‌پزشکی تا سال ۲۰۳۰ با CAGR ۷/۶۶٪ رشد خواهند کرد.

بر اساس کاربر نهایی: بیمارستان‌ها و مراکز جراحی با ۴۸٪ سهم، بیشترین سهم را داشته‌اند، در حالی که کلینیک‌ها و

۹ نتیجه گیری

وجود طیف گسترده‌ای از پرکننده‌ها و ماتریس‌ها و انواع مختلف روش‌های موجود برای آماده‌سازی زیست‌کامپوزیت‌ها، دلیل اصلی تحقیقات بسیار زیاد در زمینه زیست‌سرامیک‌ها و کاربردهای گسترده آن‌ها است. اگرچه روش‌های متعددی برای تولید کامپوزیت‌های زیستی وجود دارد، اما هر کدام از آن‌ها منحصر به فرد است و کاربرد بسیار خاصی دارد. چالش عمده در تلاش‌های تحقیق و توسعه توانایی دستیابی به خواص درخور و مناسب برای کامپوزیت‌های زیست‌فعال و زیست‌جذبی به منظور ارتقای روند شناخته‌شده به صورت استخوان یکپارچگی است. به طور خاص نیاز به تعادل خواص مکانیکی (مدول، استحکام، چقرمگی شکست) و در مورد ماتریس‌های تخریب‌پذیر، میزان تخریب با پاسخ زیستی بسیار مهم است. زمان رشد استخوان، احتمال التهاب بافت و جبران کاهش pH به دلیل حضور اجزای تجزیه اسیدی، عوامل مهمی هستند که باید مورد توجه قرار گیرند. تحقیقات مداوم و گسترده‌ای به منظور شناسایی و معرفی پرکننده‌های عملکردی جدید زیست‌فعال (از جمله نانومواد) بدون شک به این مسائل مربوط می‌شود. با این وجود مشکلات نظارتی، عملکرد طولانی‌مدت و برخی نگرانی‌های احتمالی دیگر می‌تواند فاصله زمانی بین آزمایش‌های بالینی موفقیت‌آمیز و معرفی به بازار را برای کامپوزیت‌های زیستی جدید افزایش دهند.

گسترش کاربرد، شرکت‌های فعال در زمینه پزشکی بازساختی را به همکاری با تولیدکنندگان سرامیک ترغیب کرده است.

۸-۱-۱ آخرین تحولات صنعتی در حوزه زیست‌سرامیک‌ها به شرح زیر است:

افتتاح مرکز تخصصی زیست‌سرامیک‌ها توسط Himed و Lithoz (مه ۲۰۲۵):

این دو شرکت با همکاری یکدیگر مرکزی را راه‌اندازی کرده‌اند تا فرایند ساخت کاشتنه‌های ارتوپدی و دندان‌های قابل چاپ سه‌بعدی را تسریع بخشند. این مرکز، تخصص Himed در مواد فسفات کلسیم را با فناوری پیشرفته Lithoz برای تولید سرامیک‌ها ترکیب می‌کند. هدف این همکاری، تولید سریع و بهینه نمونه‌های کاشتنه و تسهیل فرایند تحقیق و توسعه برای شرکت‌های فعال در این زمینه است.

سرمایه‌گذاری Biomedical (زیرمجموعه Dsm-firmenich) در تأسیسات جدید تولید زیست‌سرامیک (فوریه ۲۰۲۴):

این شرکت برای پاسخ به تقاضای رو به رشد در صنایع تجهیزات پزشکی و داروسازی، در مرکز تولید جدیدی سرمایه‌گذاری کرده است. این اقدام بخشی از راهبرد این شرکت برای افزایش مقیاس تولید زیست‌مواد مبتنی بر پلیمر و مواد طبیعی است و نشان‌دهنده تعهد آن‌ها به گسترش در بخش بازار زیست‌سرامیک‌هاست.

مراجع

1. Parameswaranpillai, J.; Ganguly, S.; Das, P.; Gopi, J. A. Fiber and Ceramic Filler-Based Polymer Composites for Biomedical Engineering; Springer Singapore, **2024**.
2. Jiao, M.; Zhang, P.; Meng, J.; Li, Y.; Liu, C.; Luo, X.; Gao, M. Recent Advancements in Biocompatible Inorganic Nanoparticles Towards Biomedical Applications. *Biomater Sci*, 6, 726–745, **2018**. <https://doi.org/10.1039/C7BM01020F>.
3. German, R. M. Particulate Composites, Springer International Publishing Switzerland, **2016**.
4. Shi, D. Nanoscience in Biomedicine; Springer Berlin, Heidelberg **2010**.
5. Maximilien, J.; Beyazit, S.; Rossi, C.; Haupt, K.; Bui, B. T. S. Nanoparticles in Biomedical Applications. In Measuring Biological Impacts of Nanomaterials; Springer International Publishing Switzerland, 177–210, **2015**.
6. Rothon, R. Particulate-Filled Polymer Composites; iSmithers Rapra Publishing, Lansing, Michigan, United States, **2003**.
7. Thamaraiselvi, T.; Rajeswari, S. Biological Evaluation of Bioceramic Materials-A Review. *Carbon N Y*, 24 (31), 172, **2004**.
8. Kokubo, T. Bioceramics and Their Clinical Applications; Elsevier, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, **2008**.
9. Piconi, C.; Sprio, S. Oxide Bioceramic Composites in Orthopedics and Dentistry. *Journal of Composites Science*, 5 (8), 206, **2021**.
10. Stocco, T. D.; da Silva, A. M. H.; de Paula e Silva, S. G. C.; Lobo, A. O. Ceramic Fillers-Based Polymer Gels for Biomedical Applications. In Fiber and Ceramic Filler-Based Polymer Composites for Biomedical Engineering; Springer Singapore, 193–216, **2024**.
11. Xanthos, M. Functional Fillers for Plastics; John Wiley & Sons, Weinheim, Germany **2010**.
12. Leonor, I. B.; Ito, A.; Onuma, K.; Kanzaki, N.; Reis, R. L. In Vitro Bioactivity of Starch Thermoplastic/Hydroxyapatite Composite Biomaterials: An In Situ Study Using Atomic Force Microscopy. *Biomaterials*, 24, 579–585, **2003**.
13. Wang, M. Developing Bioactive Composite Materials for Tissue Replacement. *Biomaterials*, 2003, 24 (13), 2133–2151.
14. Yu, S.; Hariram, K. P.; Kumar, R.; Cheang, P.; Aik, K. K. In Vitro Apatite Formation and its Growth Kinetics on Hydroxyapatite/Polyetheretherketone Biocomposites. *Biomaterials*, 26, 2343–2352, **2005**.
15. Ni, J.; Wang, M. In-vitro Evaluation of Hydroxyapatite Reinforced Polyhydroxybutyrate Composite. *Materials Science and Engineering: C*, 20 (1–2), 101–109, **2002**.
16. Hasegawa, S.; Ishii, S.; Tamura, J.; Furukawa, T.; Neo, M.; Matsusue, Y.; Shikinami, Y.; Okuno, M.; Nakamura, T. A 5–7 Year In-vivo Study of High-Strength Hydroxyapatite/Poly (L-Lactide) Composite Rods for the Internal Fixation of Bone Fractures. *Biomaterials*, 27, 1327–1332, **2006**.
17. Periasamy, K.; M, K.; Venkatesh, R.; Padmavathy, S. Enhancement of High Density Polyethylene (HDPE) Composite Behavior by Using TiO_2 and Al_2O_3 Bio Ceramic Fillers. *Journal of Polymer Research*, 30, 339, **2023**.
18. Wise, D. L.; Trantolo, D. J.; Lewandrowski, K.-U.; Gresser, J. D.; Cattaneo, M. V.; Yaszemski, M. J. Biomaterials Engineering and Devices: Springer Science, Humana Totowa, NJ, **2000**.
19. Wang, M.; Ni, J.; Weng, J. In Vitro Bioactivity and Mechanical Performance of Tricalcium Phosphate/Polyhydroxybutyrate Composites. *Key Engineering Materials*, 218-220, p. 429-432, **2002**.
20. Kasuga, T.; Maeda, H.; Kato, K.; Nogami, M.; Hata, K.; Ueda, M. Preparation of Poly (Lactic Acid) Composites Containing Calcium Carbonate (Vaterite). *Biomaterials*, 24, 3247–3253, **2003**.
21. Krajewski, A.; Ravaglioli, A. Bioceramics and Biological Glasses. In Integrated Biomaterials Science; Springer New York, 189–254, **2002**.
22. Rich, J.; Jaakkola, T.; Tirri, T.; Närhi, T.; Yli-Urpo, A.; Seppälä, J. In-vitro Evaluation of Poly (ϵ -Caprolactone-Co-DL-Lactide)/Bioactive Glass Composites. *Biomaterials*, 23, 2143–2150, **2002**.
23. Huang, J.; Di Silvio, L.; Kayser, M.; Bonfield, W. TEM Examination of the Interface between Bioglass (R)/Polyethylene Composites and Human Osteoblast Cells in-vitro. *Bioceramics*, 192, 649–652, **2000**.
24. Huang, J.; Di Silvio, L.; Wang, M.; Tanner, K. E.; Bonfield, W. In Vitro Assessment of Hydroxyapatite-and Bioglass (R)-Reinforced Polyethylene Composites; PERGAMON PRESS LTD, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8, 12, 775, **1997**.
25. Yao, J.; Radin, S.; Leboy, P. S.; Ducheyne, P. The Effect of Bioactive Glass Content on Synthesis and Bioactivity of Composite Poly (Lactic-Co-Glycolic Acid)/Bioactive Glass Substrate for Tissue Engineering. *Biomaterials*, 26, 1935–1943, **2005**.

26. Shinzato, S.; Kobayashi, M.; Mousa, W. F.; Kamimura, M.; Neo, M.; Choju, K.; Kokubo, T.; Nakamura, T. Bioactive Bone Cement: Effect of Surface Curing Properties on Bone-bonding Strength. *Journal of Biomedical Materials Research*: 53, 51–61, **2000**.
27. Juhasz, J. A.; Best, S. M.; Brooks, R.; Kawashita, M.; Miyata, N.; Kokubo, T.; Nakamura, T.; Bonfield, W. Mechanical Properties of Glass-Ceramic A-W-Polyethylene Composites: Effect of Filler Content and Particle Size. *Biomaterials*, 25, 949–955, **2004**.
28. Nitschke, B. M.; Beltran, F. O.; Hahn, M. S.; Grunlan, M. A. Trends in Bioactivity: Inducing and Detecting Mineralization of Regenerative Polymeric Scaffolds. *J Mater Chem B*, 12, 2720–2736, **2024**.
29. Dong, X.; Xu, X. Bioceramics in Endodontics: Updates and Future Perspectives. *Bioengineering*, 10, 354, **2023**.
30. Yamasaki, Y.; Yoshida, Y.; Okazaki, M.; Shimazu, A.; Kubo, T.; Akagawa, Y.; Uchida, T. Action of FGMgCO₃Ap-Collagen Composite in Promoting Bone Formation. *Biomaterials*, 24, 4913–4920, **2003**.
31. Wu, C.; Ramaswamy, Y.; Kwik, D.; Zreiqat, H. The Effect of Strontium Incorporation into CaSiO₃ Ceramics on Their Physical and Biological Properties. *Biomaterials*, 28, 3171–3181, **2007**.
32. Pérez-Pariente, J.; Balas, F.; Román, J.; Salinas, A. J.; Vallet-Regí, M. Influence of Composition and Surface Characteristics on the in Vitro Bioactivity of SiO₂–CaO–P₂O₅–MgO Sol-gel Glasses. *J Biomed Mater Res*, 47, 170–175, **1999**.
33. Balasubramanian, S.; Gurumurthy, B.; Balasubramanian, A. Biomedical Applications of Ceramic Nanomaterials: A Review. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 8, 4950–4959, **2017**.
34. Page Last Updated on: June 13, 2025 Source: [https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/bioceramics-market\(2025-2030\)](https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/bioceramics-market(2025-2030)).
35. Cichon, E.; Guzik, M. Bacterial-Derived Polyhydroxyalkanoate/Bioceramic Composites in Clinical Practice: State of the Art and Future Perspectives. *ACS Biomater Sci Eng*, 11, 4653–4670, **2025**.



فصلنامه علمی
سال دهم، شماره ۱، شماره پیاپی ۳۹، پاییز ۱۴۰۴
Vol. 10, No. 3 Issue No. 39
Autumn 2025, Quarterly
صفحه ۲۹-۴۰

Iran Polymer Technology;
Research and Development

واژه‌های کلیدی:

اسفنج،
پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان،
اسفنج‌های متخلخل
PDMS

مروری بر روش‌های ساخت اسفنج پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و معرفی ویژگی‌های کلیدی آن

نوید علیپور، علیرضا کیاست*، رویا میرزاجانی
اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم، گروه شیمی

چکیده ...

اسفنج‌های پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) به دلیل ترکیب بی‌نظیر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی برجسته، به عنوان مواد کلیدی در حوزه‌های صنعتی و پزشکی مطرح شده‌اند. این مواد به دلیل قابلیت‌های منحصربه‌فردشان، در کاربردهای نوآورانه‌ای مانند مهندسی بافت، سامانه‌های میکروسیال (Microfluidic)، حسگرها، جاذب‌ها و دستگاه‌های پزشکی زیست‌سازگار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مقاله به بررسی و تحلیل روش‌های گوناگون ساخت اسفنج‌های متخلخل PDMS می‌پردازد. فنون مورد بحث شامل قالب‌برداری سخت، روش امولسیون، اسفنج‌سازی گازی، جداسازی فاز توسط تبخیر (Evaporation Induced Phase Separation) و چاپ سه‌بعدی است. برای هر روش، سازوکارهای شکل‌گیری منافذ و تأثیر آن‌ها بر مورفولوژی، اندازه منافذ و خواص نهایی اسفنج به تفصیل شرح داده شده است. علاوه بر این، ویژگی‌های ذاتی و برجسته اسفنج PDMS مانند آب‌گریزی، چگالی بسیار پایین، انعطاف‌پذیری استثنایی، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، زیست‌سازگاری مطلوب، شفافیت نوری و جذب کم نور معرفی شده و دلایل علمی و بنیادی هر یک با استناد به ساختار مولکولی و ماهیت شیمیایی PDMS تبیین شده است. این مقاله به وضوح نشان می‌دهد که انتخاب هوشمندانه روش ساخت، در کنار بهره‌برداری بهینه از خصوصیات ذاتی بی‌نظیر PDMS، نقش تعیین‌کننده‌ای در دستیابی به عملکرد بهینه و اختصاصی این اسفنج‌ها برای کاربردهای مورد نظر دارد و مسیر را برای توسعه مواد پیشرفته‌تر هموار می‌سازد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
akiasat@scu.ac.ir

۱ مقدمه

پلیمرهای متخلخل به دلیل ترکیب ویژگی‌های ساختاری مواد متخلخل و مزایای ذاتی پلیمرها، در سال‌های اخیر توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند. این مواد در مقایسه با پلیمرهای غیرمتخلخل، سطح ویژه بالاتر، تخلخل مشخص، قابلیت فرایندپذیری مطلوب و امکان سنتز و عامل‌داری از مسیرهای متنوع را ارائه می‌دهند [۱].

در میان این خانواده، اسفنج‌های PDMS به دلیل ساختار متخلخل کشسان و ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود پلیمر، جایگاه برجسته‌ای پیدا کرده‌اند. PDMS که از دهه ۱۹۹۰ توجه کاربردی بیشتری را به خود جلب کرده؛ امروزه به عنوان یکی از پرکاربردترین الاستومرهای آلی سیلیکونی شناخته می‌شود [۲]. این ماده گرانش‌کشسان، زیست‌سازگار و مقاوم در برابر عوامل شیمیایی و مکانیکی است و همچنین دمای انتقال شیشه‌ای پایینی دارد و فرایندپذیری و قالب‌گیری آن بسیار آسان است. مجموعه این ویژگی‌ها باعث شده‌است که در گستره وسیعی از صنایع مورد استفاده قرار گیرد [۳، ۴].

ساختار مولکولی PDMS با پیوندهای Si-O-Si عامل اصلی بسیاری از ویژگی‌های ممتاز آن است. این ماده علاوه بر انعطاف‌پذیری و چگالی پایین، غیرسمی و مقاوم در برابر شعله بوده و از پایداری حرارتی و الکتریکی بالایی برخوردار است. همچنین مقاومت در برابر پرتو فرابنفش، شفافیت و جذب نوری اندک، آن را برای کاربردهای نوری و لیزری مناسب ساخته است [۵]. از نظر سطحی نیز PDMS دارای انرژی سطحی پایین و خاصیت آب‌گریزی است، اما این سطح به راحتی با روش‌های مختلف (مانند پلاسما یا وارد کردن گروه‌های عاملی) قابل اصلاح و مهندسی است [۶].

ویژگی‌های منحصربه‌فرد اسفنج PDMS باعث شده به عنوان گزینه‌ای جذاب و چندمنظوره مطرح شود و نقشی پررنگ در طراحی و گسترش مواد نوین با کاربردهای متنوع ایفا کند. این اسفنج‌ها علاوه بر دارا بودن ویژگی‌های گفته شده، قابلیت تولید از مسیرهای مختلف (قالب قربانی (Porogens)، امولسیون، شکل‌دهی با گاز و چاپ سه‌بعدی) و همچنین کنترل میزان و شکل تخلخل را دارند [۷].

با وجود این تنوع، پراکندگی نتایج و چالش‌های باقی‌مانده ضرورت مرور جامع در این زمینه را آشکار می‌سازد. هدف این مقاله، مروری جامع بر اسفنج‌های PDMS از منظر معرفی این مواد، بررسی روش‌های متداول ساخت، تحلیل ویژگی‌های برجسته و کاربرد آن‌هاست.

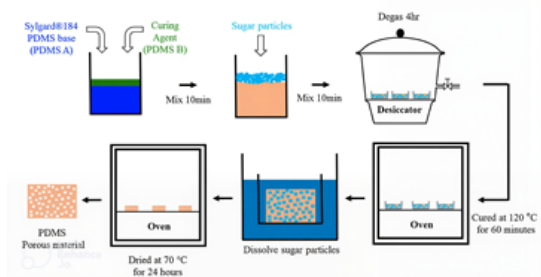
۲ روش‌های ساخت

اسفنج‌های PDMS از طریق مسیرهای سنتزی متنوعی قابل تهیه هستند که هر روش ساخت، ویژگی‌های خاصی از نظر تخلخل، یکنواختی ساختار و خواص سطحی ایجاد می‌کند که در ادامه، پنج روش اصلی برای سنتز این اسفنج‌ها معرفی و مرور می‌شود.

۲-۱ روش شست‌وشوی قالب سخت (قالب‌گیری با شکر / نمک)

در میان رویکردهای مختلف سنتز اسفنج‌های متخلخل PDMS، روش قالب‌سخت به دلیل سادگی، هزینه پایین و کارایی بالا، جایگاه ویژه‌ای یافته است. در این روش معمولاً از کیت کشسان سیلیکونی Sylgard ۱۸۴ به عنوان متداول‌ترین منبع تجاری PDMS استفاده می‌شود. این کیت شامل پیش‌پلیمر و عامل پخت است که در نسبت وزنی مرسوم ۱۰:۱ با یکدیگر مخلوط شده و پس از رسیدن به یکنواختی، بر روی قالب‌های جامدی نظیر مکعب‌های قند یا بلورهای نمک ریخته می‌شود. مخلوط حاصل تحت عملیات گاززدایی در خلأ قرار گرفته و سپس در شرایط دمایی کنترل‌شده فرایند پخت را طی می‌کند.

در ادامه، حذف انتخابی قالب‌های جامد با استفاده از حلال سازگار - که غالباً آب گرم به دلیل سهولت، ایمنی و ملاحظات زیست‌محیطی است؛ صورت می‌گیرد. در نتیجه‌ی این فرایند، شبکه سه‌بعدی متخلخل و به هم پیوسته از PDMS باقی می‌ماند که تخلخل آن به طور مستقیم به نوع و اندازه ذرات قالب بستگی دارد (شکل ۱). هرچند امکان به کارگیری مواد مختلفی همچون پودرهای اکسیدفلزی، فوم نیکل و ذرات پلیمری محلول وجود دارد، اما استفاده از قند و نمک به دلیل دسترسی بالا، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و ایمنی بیشتر نسبت به سایر قالب‌ها، کاربرد گسترده‌تری یافته است. از این رو، روش قالب سخت یکی از گزینه‌های مهم و پایدار برای تولید اسفنج‌های متخلخل PDMS در مقیاس‌های آزمایشگاهی و صنعتی محسوب می‌شود [۸، ۷، ۳].



شکل ۱ فرایند سنتز اسفنج‌های پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با از طریق حذف قالب‌های تخلخل‌زا [۸].

۲-۲ روش امولسیون

روش قالب امولسیونی (Emulsion Templating) یکی از روش‌های مهم برای ساخت اسفنج‌های متخلخل PDMS است که می‌تواند اندازه و میزان حفره‌ها را کنترل کند. در این روش، مخلوطی به نام امولسیون تهیه می‌شود که در آن قطرات آب (گاهی همراه با ایزوپروپانول برای بهتر مخلوط شدن) در ترکیب پایه‌ی PDMS همراه با عامل پخت (۱۰ به ۱) مخلوط و پخش می‌شوند. همزدن شدید یا استفاده از سطح فعال‌ها باعث می‌شود این قطرات آب شکل یکنواختی داشته باشند. در این فرایند، آب مثل قالب موقت عمل می‌کند و هرچه مقدار آن بیشتر باشد، تخلخل یا میزان سوراخ‌های اسفنج نهایی هم بیشتر خواهد شد. پس از تشکیل امولسیون، مخلوط در قالب ریخته شده و تحت شرایط حرارتی کنترل‌شده پخت می‌شود تا شبکه سیلیکونی اطراف قطرات شکل گیرد. سپس با تبخیر یا شست‌وشوی قطرات آبی، ساختاری متخلخل، سبک و به هم پیوسته به دست می‌آید (شکل ۲) [۹]. همچنین عوامل مختلفی همچون سرعت همزدن، گرانیوزی فاز پیوسته و نسبت آب به PDMS، بر توزیع اندازه حفرات و ریزساختار نهایی مؤثر هستند [۱۰]. مزیت اصلی این روش در مقایسه با روش‌های مبتنی بر قالب‌های جامد (نظیر شکر یا نمک) این است که نیازی به حذف ذرات جامد وجود ندارد و کنترل دقیق‌تری بر مورفولوژی منافذ فراهم می‌شود.

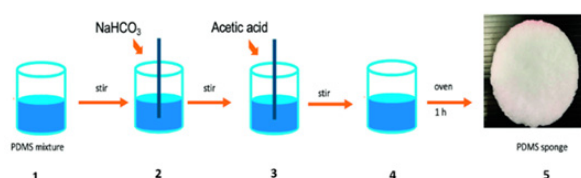
۲-۳ روش شکل‌دهی با گاز

روش شکل‌دهی با گاز رویکردی ساده، کم‌هزینه و ایمن برای تولید اسفنج‌های متخلخل PDMS به‌شمار می‌رود که هم در کاربردهای صنعتی نظیر عایق‌کاری، ضربه‌گیری و آب‌بندی و هم در حوزه‌های زیست‌پزشکی از جمله داربست‌های مهندسی بافت قابل استفاده است. در این فرایند، حباب‌های گاز طی مرحله پخت درون پیش‌پلیمر PDMS ایجاد می‌شوند. این امر یا از طریق واکنش‌های شیمیایی مانند واکنش پیرس-روبینشتاین

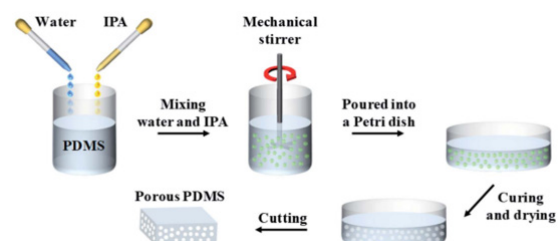
(واکنش آلکوکسی‌سیلان‌ها با هیدروسیلان‌ها که منجر به آزادسازی هیدروژن یا هیدروکربن‌های سبک می‌شود) رخ می‌دهد، یا با استفاده از عوامل تولیدکننده گاز مانند بی‌کربنات سدیم که در اثر گرما یا اسید، دی‌اکسیدکربن تولید می‌کند (شکل ۳) [۱۱]. این حباب‌ها در حین پخت انبساط یافته و در شبکه سیلیکونی در حال سخت‌شدن به دام می‌افتند و پس از خروج گاز، ساختاری متخلخل و به هم پیوسته ایجاد می‌کنند. علاوه بر این، می‌توان از قالب‌های جامد مانند بلورهای نمک به همراه روش اسفنج‌سازی گازی استفاده کرد تا منافذ بزرگ‌تر و یکنواخت‌تری ایجاد شوند؛ به این ترتیب پس از حل کردن این ذرات، اسفنج نهایی دارای اتصال بین‌حفره‌ای بهبودیافته خواهد بود [۱۲].

۲-۴ روش جداسازی فاز ناشی از تبخیر حلال

روش جداسازی فاز القاشده توسط تبخیر یکی از فنون ساخت اسفنج‌های متخلخل PDMS است که بر اساس پدیده‌ی جدایش فازی در حین تبخیر حلال عمل می‌کند. در این روش، ابتدا پیش‌پلیمر PDMS در حلال آلی فرار و غیرقابل اختلاط با آب (مانند هگزان یا تولوئن) حل می‌شود. گاهی غیرحلالی مانند اتانول نیز به مخلوط افزوده می‌شود تا فرایند جدایش فاز تسهیل شود. پس از تهیه محلول یکنواخت، آن را در قالب ریخته یا بر روی بستر دلخواه قرار می‌دهند. با آغاز تبخیر حلال در شرایط محیطی یا حرارتی کنترل‌شده، اختلاف در حلالیت میان PDMS و سامانه حلال‌غیرحلال باعث جدایش فازی می‌شود؛ بدین صورت که PDMS شبکه‌ی پیوسته‌ای تشکیل می‌دهد و فاز غنی از حلال به‌عنوان قالب موقت منافذ عمل می‌کند. با ادامه تبخیر، ساختار PDMS تثبیت شده و شکل متخلخل آن قفل می‌شود. در نهایت، حلال‌های باقی‌مانده با خشک کردن در دمای ملایم یا تحت خلأ حذف می‌شوند و اسفنج سبک، ارتجاعی و دارای ساختار سلول باز به دست می‌آید. اندازه و توزیع منافذ در این روش به عواملی مانند نوع و نسبت حلال به غیرحلال، سرعت تبخیر و غلظت پلیمر بستگی دارد [۷، ۱۳-۱۵].



شکل ۳ طرح‌واره فرایند تولید فوم PDMS: (۱) مخلوط پیش‌پلیمر و عامل پخت، (۲) افزودن بی‌کربنات سدیم، (۳) افزودن اسیداستیک، (۴) پخت درون آون، (۵) فوم نهایی PDMS [۱۱].



شکل ۲ تشکیل ساختار متخلخل PDMS از طریق امولسیون آب/ایزوپروپانول در PDMS [۹].

ژل به سادگی با محلول نمکی بافر فسفات شسته و حذف می‌شود، بدون آنکه به نمونه آسیبی برسد [۱۷، ۱۶].

۳ ویژگی‌های کلیدی اسفنج پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS)

ویژگی‌های کلیدی اسفنج‌های PDMS ناشی از ترکیب دو عامل اصلی است: از یک سو ساختار اسفنجی و متخلخل آن‌ها که باعث سبکی، جذب بالا و سطح ویژه زیاد می‌شود، و از سوی دیگر خواص ذاتی پلیمر PDMS مانند آب‌گریزی، انعطاف‌پذیری، شفافیت و پایداری شیمیایی که عملکرد و گستره کاربردهای این اسفنج‌ها را به شکل چشمگیری گسترش می‌دهد که در ادامه به بررسی آن‌ها پرداخته‌ایم.

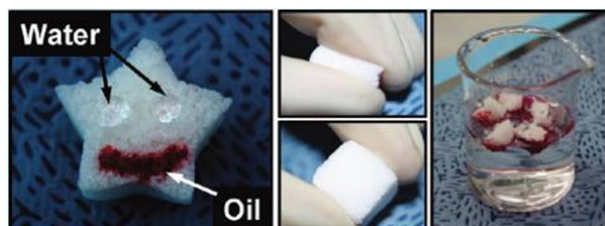
۳-۱ آب‌گریزی و روغن‌دوستی

پدیده‌ی آب‌گریزی اصولاً ناشی از دو عامل اصلی است: نخست وجود ساختارهای میکرو-نانویی بر سطح ماده و دوم پایین بودن انرژی سطحی [۱۸]. در این میان، PDMS به‌طور ذاتی دارای انرژی سطحی بسیار پایین است که به گروه‌های متیل (CH_3) موجود در زنجیره‌اش بازمی‌گردد. این گروه‌ها ماهیتی غیرقطبی دارند و تمایلی به برهم‌کنش با مولکول‌های آب نشان نمی‌دهند؛ در نتیجه، حتی بدون اصلاح سطحی هم اسفنج PDMS ذاتاً آب‌گریز است [۱۱].

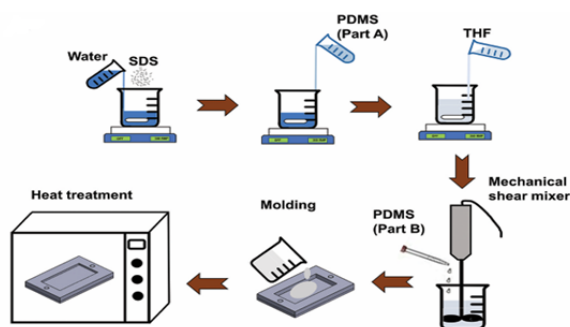
از سوی دیگر، ساختار اسفنجی متخلخل PDMS با شبکه‌ای از خلل و فرج به همراه همین انرژی سطحی پایین باعث تقویت خاصیت آب‌گریزی می‌شود (شکل ۶). این ویژگی ترکیبی منجر به ایجاد زاویه تماس بالای قطرات آب با سطح و دفع مؤثر آن‌ها می‌شود. در کاربردهای صنعتی، چنین رفتاری بسیار ارزشمند است؛ زیرا اسفنج‌های PDMS را به گزینه‌ای جذاب و کارآمد برای جداسازی نفت از آب، تصفیه پساب‌های آلوده به هیدروکربن و کاربردهای زیست‌محیطی تبدیل کرده است [۱۹].

۳-۲ چگالی پایین

اسفنج‌های PDMS به واسطه‌ی ساختار متخلخل و وجود



شکل ۶ آب‌گریزی اسفنج PDMS در تماس با مخلوط آب و نفت [۱۹].

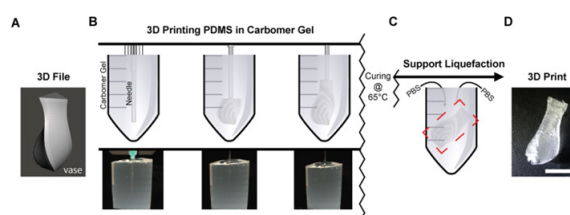


شکل ۴ تشکیل PDMS با استفاده از THF [۱۴].

۲-۵ چاپ سه‌بعدی

روش چاپ سه‌بعدی به‌عنوان یکی از رویکردهای نوپدید در ساخت اسفنج‌های متخلخل PDMS شناخته می‌شود که امکان کنترل دقیق بر توپولوژی یا مورفولوژی داخلی ساختار را فراهم می‌سازد با این حال، چاپ مستقیم PDMS به‌دلیل ویژگی‌های فیزیکی خاص آن در حالت پیش‌پلیمر با چالش‌هایی همراه است. یکی از چالش‌های اصلی، گرانشی پایین و مدول کشسانی محدود پیش‌پلیمر است که می‌تواند منجر به فروپاشی یا تغییر شکل ساختار چاپ‌شده شود.

برای غلبه بر این محدودیت، استفاده از بسترهای پشتیبان مانند ژل کاربومر (Carbomer) پیشنهاد شده است. در این روش، ژل هنگام عبور از افشانک موقتاً نرم شده و اجازه حرکت می‌دهد، اما بلافاصله پس از اکستروژن PDMS به‌عنوان تکیه‌گاه جامد عمل کرده و از ساختار پشتیبانی می‌کند. پس از چاپ و پخت،



شکل ۵ (A) فایل سه‌بعدی از گلدان وارد نرم‌افزار شده است (B) فایل سه‌بعدی به‌صورت لایه‌به‌لایه از PDMS تعبیه‌شده درون حمام پشتیبان کاربوپول توسط یک چاپگر سه‌بعدی مبتنی بر سرنگ بازسازی می‌گردد (بالا) نمایشی از فرایند چاپ را نشان می‌دهد (پایین) تصویری واقعی از گلدان چاپ‌شده از PDMS درون کاربوپول ارائه شده است؛ به‌دلیل شباهت ضریب شکست PDMS و کاربوپول، مشاهده گلدان دشوار است. (C) شسته شدن حمام کاربوپول با افزودن کاتیون‌های تک‌ظرفیتی پس از پخت PDMS تعبیه‌شده (D) پس از مایع‌سازی حمام پشتیبان، نمونه چاپ‌شده قابل جداسازی است [۱۶].

برابر بسیاری از حلال‌های آلی و محیط‌های شیمیایی خورنده (نظیر اسیدهای رقیق و بازها) مقاوم هستند و دچار تخریب یا انحلال نمی‌شوند [۳۰].

این سطح از پایداری حرارتی و شیمیایی، در کنار ویژگی‌هایی چون آب‌گریزی و انعطاف‌پذیری، باعث شده است که اسفنج‌های PDMS برای کاربردهایی نظیر جذب و جداسازی نفت از آب، صافش در محیط‌های خورنده، عایق‌کاری حرارتی گزینه‌ای مناسب باشد.

در پژوهشی که با هدف بررسی پایداری حرارتی اسفنج‌های PDMS اصلاح‌شده با نانومواد کربنی انجام شد، پایداری نمونه‌ی خالص PDMS نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمون گرماوزنی (TGA) نشان داد که اسفنج PDMS حتی در حالت خالص نیز از پایداری حرارتی قابل‌توجهی برخوردار است و کاهش وزن آن تنها در دماهای نسبتاً بالا آغاز می‌شود (شکل ۷) [۲۹].

۳-۵ زیست‌سازگاری و غیرسمی بودن

اسفنج‌های PDMS به دلیل داشتن ترکیب سیلوکسانی (Si-O-Si) و گروه‌های متیل غیرقطبی جانبی، علاوه بر خواص فیزیکی و شیمیایی ممتاز، دارای زیست‌سازگاری و ماهیت غیرسمی نیز هستند [۳۱]. این ساختار موجب می‌شود اسفنج‌های PDMS از نظر شیمیایی بی‌اثر باشند و در تماس مستقیم با محیط‌های زیستی و فیزیولوژیک واکنش نامطلوبی ایجاد نکنند. ویژگی‌هایی همچون پایداری شیمیایی، نفوذپذیری مناسب به گازها و شفافیت نوری سبب می‌شوند که اسفنج‌های PDMS برای کاربردهای زیست‌پزشکی ایمن تلقی شوند [۳۲]. به‌ویژه در مطالعات اخیر گزارش شده است که اسفنج‌های

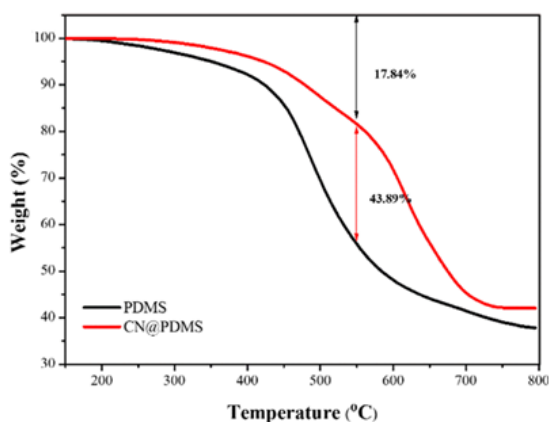
شبکه‌ای گسترده از حفره‌ها، دارای چگالی بسیار پایین هستند. در این ساختار، بخش عمده‌ی حجم توسط فضاهای خالی اشغال شده و بدین ترتیب نسبت جرم به حجم به‌طور قابل‌توجهی کاهش می‌یابد. روش‌های متداول سنتز این اسفنج‌ها شامل استفاده از قالب‌های جامدی نظیر نمک یا قند و همچنین امولسیون‌های پایه‌آب به‌عنوان عامل تخلخل‌زا هستند که پس از حذف، شبکه‌ای سه‌بعدی از حفره‌های به‌هم‌پیوسته باقی می‌گذارد. در نتیجه، چگالی اسفنج‌های PDMS می‌تواند تا حدود $(0.4-0.3 \text{ g/cm}^3)$ کاهش یابد [۲۲-۲۰]. چنین چگالی پایینی در کنار انعطاف‌پذیری و پایداری مکانیکی، این مواد را به گزینه‌ای بسیار جذاب برای کاربردهایی همچون جداسازی نفت از آب، عایق‌کاری حرارتی و ساخت حسگرهای مکانیکی حساس تبدیل می‌کند.

۳-۳ انعطاف‌پذیری

انعطاف‌پذیری زنجیره‌های PDMS ناشی از ویژگی‌های ساختاری ستون فقرات سیلوکسانی آن است. زاویه‌ی باز پیوند Si-O-Si (حدود ۱۴۳-۱۵۰ درجه) جدایی مناسبی میان گروه‌های جانبی دی‌متیل ایجاد کرده و مانع از تراکم زنجیره‌ای می‌شود [۲۳-۲۵]. علاوه بر این، قرارگیری متناوب اتم‌های اکسیژن، امکان جانشینی گروه‌های اضافی را محدود کرده و انرژی چرخش اطراف ستون فقرات را به مقدار بسیار کمی (3 kJ/mol) کاهش می‌دهد؛ مقداری که به‌مراتب کمتر از انرژی چرخش در پیوندهای کربن-کربن پلیمرهای آلی متداول مانند پلی‌اتیلن‌گلیکول (8 kJ/mol) است [۲۶]. این عوامل در مجموع باعث می‌شوند زنجیره‌های PDMS از انعطاف‌پذیری فوق‌العاده و توانایی بازآرایی سریع به حالت کمینه انرژی خود برخوردار باشند. انعطاف‌پذیری ذاتی زنجیره‌های PDMS، همراه با چگالی پایین و زیست‌سازگاری، این ماده را به گزینه‌ای ایده‌آل برای ساخت حسگرهای فشار و کرنش در تجهیزات پوشیدنی تبدیل کرده است [۲۷].

۳-۴ پایداری شیمیایی و حرارتی

اسفنج‌های PDMS به دلیل ساختار ویژه زنجیره‌ی اصلی Si-O-Si از پایداری حرارتی و شیمیایی بالایی برخوردارند. انرژی پیوند Si-O (450 kJ/mol) به‌مراتب بیشتر از پیوندهای C-C (304 kJ/mol) یا C-O (358 kJ/mol) در پلیمرهای آلی متداول است [۲۸]. این موضوع موجب می‌شود PDMS حتی در دماهای بالا (تا حدود ۲۰۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد) خواص مکانیکی و عملکرد خود را حفظ کند [۲۹]. علاوه بر این، اسفنج‌های PDMS در



شکل ۷ آزمون گرماوزنی (TGA) اسفنج PDMS خالص و اسفنج کامپوزیتی حاوی نانوصفحه‌های کربن‌نیترید (CN) [۲۹].

کاربردهای نوری، میکروسیالات (Microfluidic) نوری، ریزلنزها و سامانه‌های تصویربرداری زیستی باشند.

۳-۷ خاصیت صوتی

جذب صدا در مواد متخلخل برای عایق‌کاری صوتی، حسگرها و کاربردهای زیرآبی اهمیت زیادی دارد. اسفنج‌های متخلخل PDMS به دلیل داشتن شبکه‌ای از حفره‌ها و تخلخل بالا و همچنین به دلیل ماهیت گرانبه‌گشسان و همسان‌گردی (Isotropic) خود پلیمر، می‌تواند بخشی از انرژی امواج صوتی را جذب کرده و باعث تضعیف آن‌ها شود [۳۸]. به‌طور مشخص، آزمایش‌ها نشان دادند که این اسفنج‌های متخلخل در بازه‌ی ۲۰۰ تا ۴۰۰ هرتز و همچنین ۱۲۰۰ تا ۱۸۰۰ هرتز نسبت به نمونه‌های غیرمتخلخل عملکرد بهتری در جذب صوت دارند [۳۹]. علاوه بر این، پژوهش‌های جدیدتر نشان داده‌اند که ترکیبات PDMS می‌توانند طوری طراحی شوند که امپدانس صوتی آن‌ها تقریباً برابر با آب باشد. در این حالت، بازتاب صدا تقریباً به صفر می‌رسد و ماده می‌تواند در بازه‌ی بسامد گسترده‌ای (از ۰٫۵ تا ۶ مگاهرتز) صدا را به‌طور مؤثر جذب کند [۴۰].

۳-۸ خاصیت ضداحتراق

خاصیت ضداحتراق در پلیمرها اهمیت زیادی دارد، زیرا بیشتر پلیمرهای آلی به راحتی می‌سوزند و در برابر حرارت پایدار نیستند و همین موضوع استفاده‌ی آن‌ها را در صنایع مختلف از نظر ایمنی با محدودیت جدی مواجه می‌کند. اسفنج‌های PDMS به دلیل داشتن ترکیب (Si-O-Si) در زنجیره اصلی خود و انرژی بالای پیوندهای آن (۴۵۰ kJ/mol) از پایداری حرارتی بالایی برخوردارند [۲۸]. هنگام تماس با شعله، بخشی از ساختار PDMS به لایه‌ای از سیلیکا (SiO₂) تبدیل می‌شود که مانند سپر محافظ عمل کرده و مانع رسیدن اکسیژن و گسترش شعله می‌شود [۴۱]. علاوه بر این، افزودن پرکننده‌های معدنی مانند CaCO₃ یا نانوذرات اکسید فلزی می‌تواند مقاومت در برابر آتش را بیشتر کرده و انتشار دود و گازهای سمی را کاهش دهد (شکل ۹) [۲۰]. این ویژگی‌ها باعث شده است اسفنج‌های PDMS گزینه‌ای مناسب برای کاربردهایی مانند عایق‌کاری حرارتی، پوشش‌های مقاوم در برابر آتش و صنایع الکترونیک باشند.

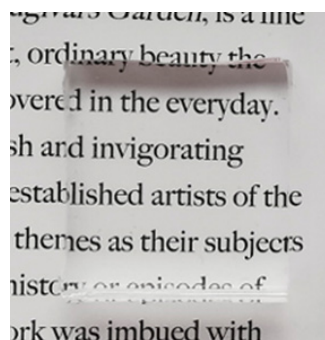
۳-۹ قابلیت مهندسی مورفولوژی و تخلخل در اسفنج‌های PDMS

یکی از مهم‌ترین خصوصیات اسفنج‌های PDMS، امکان کنترل

متخلخل PDMS می‌تواند در مجاورت سلول‌های زنده مورد استفاده قرار گیرند و همین امر موجب کاربرد گسترده‌ی آن‌ها در زمینه‌هایی مانند مهندسی بافت، دارورسانی کنترل‌شده، سامانه‌های میکروسیالی (Microfluidic) و کاشتنه‌های زیستی شده است [۳۳].

۳-۶ شفافیت نوری و جذب نوری کم

اسفنج‌های PDMS علاوه بر خواص مکانیکی و شیمیایی مطلوب، دارای شفافیت نوری بالا و جذب نوری بسیار اندک هستند (شکل ۸). این ویژگی‌ها ریشه در ساختار شیمیایی و فیزیکی PDMS دارند. نخست، ستون فقرات سیلوکسانی (Si-O-Si) و گروه‌های جانبی متیل (CH₃) فاقد هرگونه گروه کروموفور (Chromophore) هستند؛ از این رو در محدوده‌ی مرئی (۴۰۰-۷۰۰ nm) تقریباً هیچ جذبی رخ نمی‌دهد. مطالعات نشان داده که اسفنج‌های متخلخل PDMS میانگین جذب نوری کمتر از ۰٫۰۷ دارند، در حالی که نمونه‌های خالص PDMS جذب بیشتری (۰٫۱۲) نشان می‌دهند [۳۴]. دوم، گزارش‌های اخیر نشان داده‌اند که PDMS در بازه‌ی گسترده‌ی ۲۴۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر شفاف است، که دلیل آن گذارهای الکترونی در پیوند Si-O است که عمدتاً در ناحیه فرابنفش رخ می‌دهند [۲]. سوم، ضریب شکست PDMS (n=۱/۴۱) نزدیک به شیشه است که موجب کاهش پراکندگی نور و افزایش شفافیت نوری می‌شود [۳۵]. همچنین این اسفنج‌ها به دلیل دارا بودن پیوندهای قوی Si-O در برابر پرتو فرابنفش مقاوم هستند [۳۶]. علاوه بر این، در ساختار متخلخل اسفنج‌های PDMS، هرچند تخلخل بالا وجود دارد، دیواره‌های سلولی از همان PDMS شفاف ساخته شده‌اند. بنابراین، در این ساختار جذب نوری رخ نمی‌دهد و تنها مقدار اندکی پراکندگی مشاهده می‌شود [۳۷]. این خصوصیات موجب می‌شود که اسفنج‌های PDMS در کنار شفافیت و جذب پایین نور، گزینه‌ای ایده‌آل برای



شکل ۸- شفافیت PDMS به صورت توده [۳۶].

۳-۱۰ عایق الکتریکی

اسفنج‌های خالص PDMS ذاتاً عایق الکتریکی هستند و هدایت الکتریکی ندارند. دلیل این موضوع به ساختار شیمیایی PDMS بازمی‌گردد؛ زنجیره اصلی آن از پیوندهای سیلوکسانی (Si-O-Si) و گروه‌های جانبی متیل تشکیل شده است که الکترون‌های آزاد یا مسیرهای پیوسته برای رسانش بار الکتریکی در آن وجود ندارد. در نتیجه، مقاومت ویژه PDMS بسیار بالا بوده و در محدوده‌ی $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ یا بیشتر قرار می‌گیرد [۴۷].

برای ایجاد رسانایی، معمولاً از پرکننده‌های هادی مانند نانولوله‌های کربنی (CNTs)، گرافن یا نانوذرات فلزی استفاده می‌شود. این مواد درون شبکه‌ی متخلخل اسفنج پراکنده شده و با تشکیل مسیرهای رسانش، مقاومت الکتریکی را به‌طور چشمگیری کاهش می‌دهند. چنین اصلاحاتی امکان تولید اسفنج‌های رسانا را فراهم می‌کند که برای حسگرهای فشار و کرنش و کاربردهای الکترونیکی انعطاف‌پذیر بسیار ارزشمند هستند [۱۲].

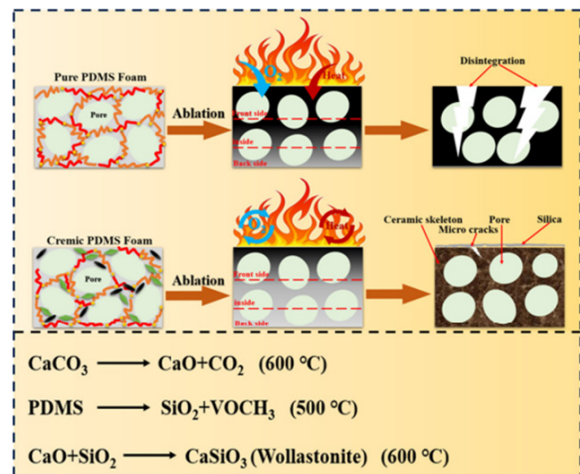
۳-۱۱ رسانایی حرارتی

اسفنج متخلخل PDMS به‌دلیل ساختار اسفنجی و پر از حفره‌ی خود، دارای رسانایی حرارتی بسیار پایینی هستند. رسانایی حرارتی اسفنج‌های PDMS به‌شدت به ریزساختار آن‌ها وابسته است؛ سلول‌های کوچک‌تر و متراکم‌تر و همچنین چگالی پایین‌تر موجب کاهش انتقال حرارت و در نتیجه کاهش رسانایی حرارتی می‌شوند، در حالی‌که سلول‌های باز تمایل به افزایش آن دارند، سلول‌های بسته اثر معکوس دارند [۴۸]. رسانایی حرارتی گزارش شده برای اسفنج‌های خالص PDMS معمولاً $0.2 \text{ (W/m} \cdot \text{K)}$ در نظر گرفته می‌شود که کمتر از بسیاری از پلیمرهای متراکم است [۴۹].

از سوی دیگر، این رسانایی حرارتی را می‌توان با افزودن پرکننده‌های رسانا مانند (CNTs)، گرافن یا ذرات فلزی تغییر داد. در چنین شرایطی، مسیرهای رسانش حرارتی درون شبکه‌ی متخلخل شکل گرفته و هدایت حرارتی افزایش می‌یابد. این ویژگی امکان طراحی اسفنج‌های PDMS با عملکردهای دوگانه را فراهم می‌کند؛ به‌طوری‌که بسته به کاربرد، می‌توان آن‌ها را به‌عنوان عایق حرارتی سبک‌وزن یا به‌عنوان جاذب‌های حرارتی و مواد با قابلیت انتقال حرارت بالا مورد استفاده قرار داد [۴۹].

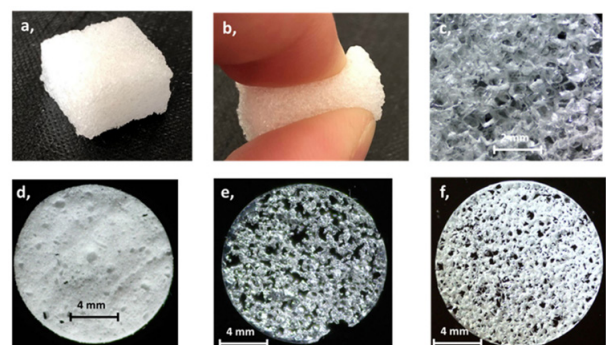
۴ کاربردهای اسفنج PDMS

از جمله کاربردهای اسفنج PDMS می‌توان به حسگرها، جداسازی نفت از آب، نانوذرات‌ورها و کاربردهای زیستی اشاره کرد.



شکل ۹ سازوکار ضداحتراق کامپوزیت‌های اسفنجی PDMS حاوی CaCO_3 [۲۰].

دقیق شکل، اندازه حفره‌ها و میزان تخلخل آن‌هاست. این قابلیت به‌دلیل سازگاری شیمیایی و انعطاف‌پذیری بالا در روش‌های مختلف ساخت از جمله قالب‌برداری سخت، قالب امولسیون، اسفنج‌سازی گازی و چاپ سه‌بعدی حاصل می‌شود. با تغییر پارامترهایی مانند نسبت فازها، سرعت تبخیر یا شدت هم‌زدن، نسبت پلیمر به قالب‌ها، شرایط فشار و دما و طراحی هندسی در فرایند چاپ سه‌بعدی می‌توان ساختار و مورفولوژی نهایی اسفنج را مطابق نیازهای کاربردی تنظیم و بهینه‌سازی کرد [۴۳، ۴۲، ۱۱]. این کنترل‌پذیری موجب می‌شود تا اسفنج‌های PDMS با تخلخل بالا و ساختارهای به‌هم‌پیوسته برای کاربردهایی مانند جذب و جداسازی و یا با منافذ کوچک‌تر و یکنواخت‌تر برای استفاده در سامانه‌های میکروسایالی و داربست‌های مهندسی بافت بهینه‌سازی شوند [۴۵، ۴۶].



شکل ۱۰ (a, b) تصاویر اسفنج‌های PDMS ساخته‌شده با استفاده از مکعب قند به‌عنوان قالب فداشونده میکروتصویرهای نوری برش‌های نازک اسفنج‌های PDMS تهیه‌شده با قالب‌های مختلف: (c) مکعب قند، (d) پودر قند، (e) شکر دانه‌ای و (f) NaCl فشرده [۴۴].

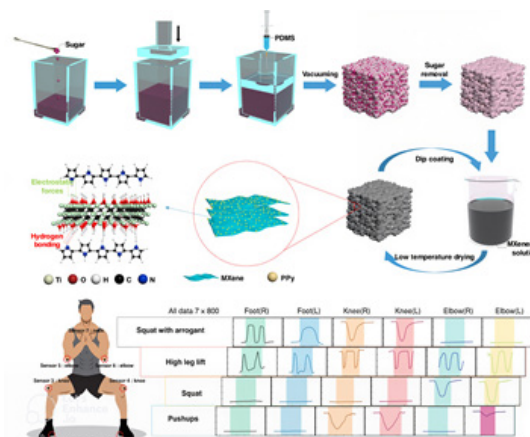
فشار و پوشیدنی ایفا می‌کند.

۴-۱ حسگرها

اسفنج‌های PDMS به دلیل ساختار متخلخل، انعطاف‌پذیری بالا، قابلیت فشرده‌سازی مناسب و پایداری مکانیکی، به طور گسترده در ساخت حسگرهای فشار و کرنش مورد استفاده قرار می‌گیرند. این ماده به صورت ذاتی عایق الکتریکی است، اما با افزودن پرکننده‌های رسانا مانند نانوسیم‌های نقره، نانولوله‌های کربنی (CNTs)، نانوالیاف کربنی (CNFs) و گرافن، به ماده‌ای هوشمند و قابل حس تبدیل می‌شود. این ترکیبات موجب ایجاد مسیرهای رسانای پیوسته درون ساختار اسفنج شده و امکان تبدیل تغییرات فشار و کرنش به علائم الکتریکی را فراهم می‌سازند. افزون بر این، بهبود هم‌زمان خواص مکانیکی و الکتریکی از طریق این افزودنی‌ها باعث افزایش حساسیت و پایداری عملکرد حسگر می‌شود [۵۰].

در یکی از پژوهش‌های اخیر در سال ۲۰۲۳، هوی ژیا (Hui Xia) و همکاران کامپوزیت جدیدی از میکسین (MXene) و پلی‌پیرول (Polypyrrole) به روش پلیمری‌شدن درجا تهیه و بر روی اسفنج PDMS پوشش دادند تا حسگر فشار-مقاومتی MXene/PPy@PDMS تولید شود (شکل ۱۱). وجود هم‌زمان این دو ماده در ساختار کامپوزیت، به دلیل تسهیل انتقال الکترون‌ها و ایجاد اثرات هم‌افزایی، موجب شد حساسیت حسگر MPP حداقل پنج برابر بیشتر از حسگرهای ساخته‌شده با هر یک از این مواد به صورت جداگانه باشد [۵۱].

ساختار متخلخل اسفنج PDMS موجب حفظ پایداری عملکرد الکتریکی حسگر در بازه وسیعی از فشارها شد. این ویژگی برجسته نشان می‌دهد که خود اسفنج، به عنوان بستر اصلی، نقش کلیدی در انعطاف‌پذیری، پایداری و کارایی بالای حسگرهای



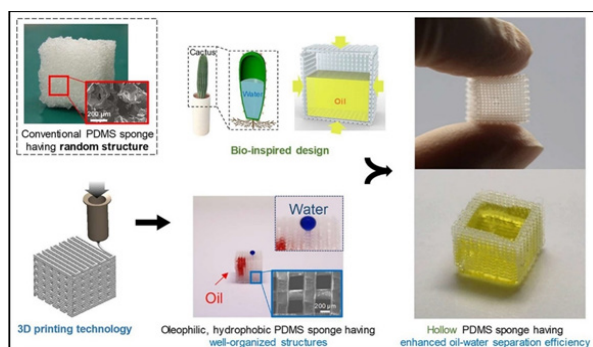
شکل ۱۱ سنزور حسگر فشار-مقاومتی MXene/PPy@PDMS (MPP) و استفاده از این حسگر بر روی مفاصل بدن [۵۱].

۴-۲ جداسازی نفت از آب

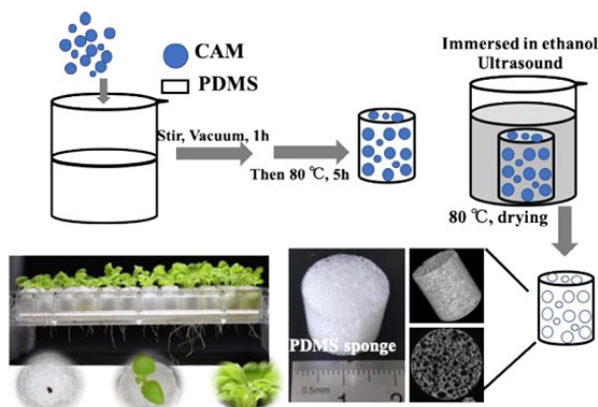
اسفنج PDMS به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود، گزینه‌ای بسیار مناسب و رایج برای جداسازی نفت از آب به شمار می‌رود. این ماده به طور ذاتی آب‌گریز و روغن‌دوست است؛ به این معنا که تمایل زیادی به جذب نفت و حلال‌های آلی دارد و در عین حال آب را دفع می‌کند. چنین ویژگی‌ای باعث می‌شود هنگام تماس با مخلوط نفت و آب، به سرعت و به طور انتخابی، نفت را جذب کرده و آب را از خود عبور دهد یا پس بزند. علاوه بر این، ساختار اسفنجی و متخلخل پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان سطح تماس وسیعی در اختیار آن قرار می‌دهد که این امر ظرفیت جذب نفت را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد، به گونه‌ای که می‌تواند چندین برابر وزن خود، نفت یا حلال‌های آلی را درون ساختار خود جای دهد [۵۲].

۴-۳ نانوزنراتورها

با پیشرفت فناوری‌های پوشیدنی و شبکه‌های حسگر بی‌سیم، نیاز به منابع انرژی قابل‌انعطاف و کارآمد بیشتر شده است. یکی از روش‌های جدید برای تولید انرژی، نانوزنراتورهای تریبو الکتریک (Triboelectric Nanogenerators) هستند که با استفاده از اصطکاک بین دو ماده، برق تولید می‌کنند. این دستگاه‌ها سبک، ساده و ارزان هستند و می‌توانند برای حسگرهای پوشیدنی و دستگاه‌های کوچک به کار روند. در ساخت این نانوزنراتورها، از مواد مختلفی استفاده می‌شود که یکی از بهترین آن‌ها پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان است. پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به دلیل داشتن انعطاف بالا، قابلیت جذب بار الکتریکی و سازگاری با بدن انسان، خیلی محبوب است [۵۰].



شکل ۱۲ اسفنج‌های PDMS با طراحی الهام‌گرفته از طبیعت، تولید شده با قالب‌های چاپ سه‌بعدی به منظور بهبود ظرفیت جداسازی نفت از آب [۵۲].

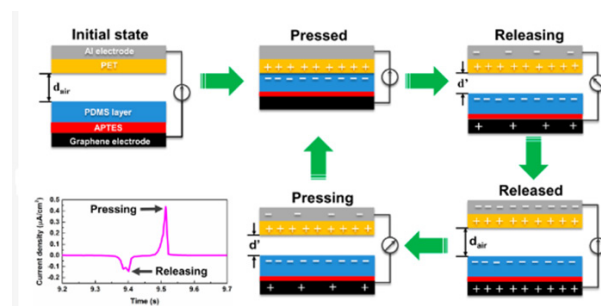


شکل ۱۴ ساخت اسفنج PDMS با استفاده از قالب‌های CAM به عنوان محیطی برای شبیه‌سازی خاک و رشد گیاه [۵۵].

خاک برای کاربردهای زیستی شبیه‌سازی شود. تخلخل و توزیع اندازه منافذ از طریق تنظیم نسبت قالب و اصلاح سطح با 3-Aminopropyltriethoxysilane انجام شد. نتایج نشان داد که این نوع اسفنج می‌تواند به عنوان بستری سه‌بعدی و انعطاف‌پذیر برای شبیه‌سازی محیط‌های طبیعی و بررسی فرایندهای زیستی مورد استفاده قرار گیرد (شکل ۱۴) [۵۵].

۵ نتیجه‌گیری

اسفنج‌های PDMS به عنوان دسته‌ای از مواد پلیمری سبک، منعطف و پایدار، در سال‌های اخیر توجه زیادی در تحقیقات علمی و کاربردهای صنعتی به خود جلب کرده‌اند. مرور روش‌های مختلف ساخت نشان داد که امکان کنترل ساختار متخلخل و بهبود ویژگی‌های سطحی این اسفنج‌ها فراهم است و همین موضوع سبب افزایش کارایی آن‌ها در حوزه‌های مختلف صنعتی، زیست‌پزشکی و زیست‌محیطی شده است. اگر چه برخی چالش‌ها مانند هزینه‌ی بالای تولید در مقیاس صنعتی، نیاز به بهبود دوام در محیط‌های خشن و توسعه‌ی روش‌های ساده‌تر ساخت همچنان وجود دارد ولی در مجموع، می‌توان گفت که اسفنج‌های PDMS نه تنها در حوزه‌های محیط‌زیستی و انرژی جایگاه مهمی یافته‌اند، بلکه با توسعه‌ی فناوری‌های نوین ساخت و اصلاح سطح، ظرفیت بالقوه‌ی برای ورود به حوزه‌های پیشرفته‌تر همچون مهندسی زیستی و پزشکی نیز دارند.



شکل ۱۳ چرخه‌ای از علامت جریان خروجی تولیدشده توسط TENG مبتنی بر اسفنج PDMS، همراه با مدل نظری و سازوکار پیشنهادی تولید بار [۵۳].

به عنوان نمونه‌ای از کاربرد اسفنج‌های PDMS در نانوزنراتورهای تریبوالکتریک، در پژوهش هابتامو گیباو منگ (Habtmu Geb-eyehu Menge) و تیمشان در سال ۲۰۰۲، از نانوذره‌های گرافن (Graphene Nanoparticles) برای بهبود خواص این اسفنج‌ها استفاده شد. در این طرح، اسفنج اصلاح‌شده‌ی GNP-PDMS با استفاده از ماده‌ی پیونددهنده‌ی ۳-آمین‌وپروپیل‌اتوکسی‌سیلان (APTES) به الکتروده چندلایه از پلی‌وینیل‌الکل (PVA) و گرافن ترکیب‌شده با پلی (۴-استایرن‌سولفونیک‌اسید) (PSS) متصل شد (شکل ۱۳). نتایج نشان داد که افزودن مواد رسانا مانند گرافن می‌تواند عملکرد الکتریکی اسفنج‌های PDMS را به شکل قابل‌توجهی بهبود دهد. این یافته نشان می‌دهد که اسفنج‌های PDMS گزینه‌ای مناسب برای ساخت نانوزنراتورهای انعطاف‌پذیر و قابل‌حمل هستند [۵۳].

۴-۴ کاربردهای زیستی

اسفنج‌های PDMS به دلیل ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی منحصر به فرد، کاربرد گسترده‌ای در علوم زیستی و مهندسی مواد پیدا کرده‌اند. این ماده دارای پایداری شیمیایی بالا، مقاومت مناسب در برابر تجزیه زیستی، نفوذپذیری مطلوب به گازها و شفافیت نوری است و به دلیل ساختار کشسان خود، قابلیت انعطاف و تغییر شکل بالایی دارد. علاوه بر این، قابلیت قالب‌گیری آسان و تولید قطعات با ریزساختارهای دقیق از دیگر ویژگی‌های کلیدی اسفنج PDMS به شمار می‌روند که آن را برای استفاده در سامانه‌های زیستی مناسب می‌سازد [۵۴].

در سال ۲۰۲۰ فنگ چن (Feng Chen) و همکاران در پژوهشی اسفنج PDMS با استفاده از سیتریک‌اسیدمونوهیدرات (Citric Acid Monohydrate) به عنوان قالب تهیه شد تا ساختار متخلخل

مراجع

1. Ding, S.-Y., Wang, W., "Covalent Organic Frameworks (COFs): from Design to Applications", *Chemical Society Reviews*, 42, 548-68, 2013.
2. Li, S., Zhang, J., He, J., Liu, W., Wang, Y., Huang, Z., et al., "Functional PDMS Elastomers: Bulk Composites, Surface Engineering, and Precision Fabrication", *Advanced Science*, 10, 2304506, 2023.
3. González-Rivera, J., Iglio, R., Barillaro, G., Duce, C., Tinè, M. R., "Structural and Thermoanalytical Characterization of 3D Porous PDMS Foam Materials: the Effect of Impurities Derived from a Sugar Templating Process", *Polymers*, 10, 616, 2018.
4. Ariati, R., Sales, F., Souza, A., Lima, R. A., Ribeiro, J., "Polydimethylsiloxane Composites Characterization and its Applications: a Review", *Polymers*, 13, 4258, 2021.
5. Yilgör, E., Yilgör, I., "Silicone Containing Copolymers: Synthesis, Properties and Applications", *Progress in Polymer Science*, 39, 1165-95, 2014.
6. Chen, I.-J., Lindner, E., "The Stability of Radio-Frequency Plasma-Treated Polydimethylsiloxane Surfaces", *Langmuir*, 23, 3118-22, 2007.
7. Zhu, D., Handschuh-Wang, S., Zhou, X., "Recent Progress in Fabrication and Application of Polydimethylsiloxane Sponges", *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 16467-97, 2017.
8. Wang, C.-J., Kuan, W.-F., Lin, H.-P., Shchipunov, Y. A., Chen, L.-J., "Facile Hydrophilic Modification of Polydimethylsiloxane-Based Sponges for Efficient Oil-Water Separation", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 96, 144-55, 2021.
9. Kwak, Y., Kang, Y., Park, W., Jo, E., Kim, J., "Fabrication of Fine-Pored Polydimethylsiloxane Using an Isopropyl Alcohol and Water Mixture for Adjustable Mechanical, Optical, and Thermal Properties", *RSC Advances*, 11, 18061-7, 2021.
10. Lee, S., Lee, G., Ryu, J., Lee, D. W., "Surfactant-Free, Spray-Assisted Water Droplet Templating for Efficient Fabrication of Ultraviolet-Curable Polydimethylsiloxane Sponge as a Reusable Oil Cleanup Sorbent", *Chemical Engineering Journal*, 488, 150958, 2024.
11. Alatawi, L., Abdullah, A. H., Jamil, S. N. A. M., Yunus, R., "A Facile and Green Synthesis of Hydrophobic Polydimethylsiloxane Foam for Benzene, Toluene, and Xylene Removal", *Separations*, 10, 377, 2023.
12. Hong, S., Kim, H., Kaiser, N., Baumli, P., Hwang, B., "A Review of Recent Progress in Fabrication Methods and Applications of Polydimethylsiloxane Sponge", *Journal of Natural Fibers*, 20, 2264497, 2023.
13. Abshirini, M., "Synthesis and Characterizations of Lightweight, Highly Flexible Porous Polydimethylsiloxane (PDMS) Structures with Piezoresistive Strain Sensing Capabilities Using Solvent Evaporation Technique" Oklahoma, 2022.
14. Jung, S., Kim, J. H., Kim, J., Choi, S., Lee, J., Park, I., et al., "Reverse-Micelle-Induced Porous Pressure-Sensitive Rubber for Wearable Human-Machine Interfaces", *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla)*, 26, 4825-30, 2014.
15. Zhao, J., Luo, G., Wu, J., Xia, H., "Preparation of Microporous Silicone Rubber Membrane with Tunable Pore Size via Solvent Evaporation-Induced Phase Separation", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 2040-6, 2013.
16. Hinton, T. J., Hudson, A., Pusch, K., Lee, A., Feinberg, A. W., "3D Printing PDMS Elastomer in a Hydrophilic Support bath via Freeform Reversible Embedding", *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2, 1781-6, 2016.
17. Tie, K. W., Sim, J. H., Tey, J. Y., Yeo, W. H., Lee, Z. H., Ng, L. Y., et al., "Additive Manufacturing via Direct Ink Writing of Customized Silicone Foam with Glycerol as Dispersed Phase for Diverse Applications", *Processes*, 13, 677, 2025.
18. Bo, W., Xueqin, Z., Bingkun, L., Yijie, L., Chenguang, Y., Yujun, G., et al., "Advances in Superhydrophobic Material Research: from Preparation to Electrified Railway Protection", *RSC Advances*, 14, 12204-17, 2024.
19. Yu, C., Yu, C., Cui, L., Song, Z., Zhao, X., Ma, Y., et al., "Facile Preparation of the Porous PDMS Oil-Absorbent for Oil/Water Separation", *Advanced Materials Interfaces*, 4, 1600862, 2017.
20. He, X., Yang, M., Hu, F., Jiang, G., Shen, Y., "Comparative Study on the Foaming and Fireproof Properties of PDMS Foam Composites with Different Inorganic Fillers", *Buildings*, 15, 1172, 2025.
21. Timusk, M., Nigol, I. A., Vlassov, S., Oras, S., Kangur, T., Linarts, A., et al., "Low-Density PDMS Foams by Controlled Destabilization of Thixotropic Emulsions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 626, 265-75, 2022.
22. Han, T.-L., Guo, B.-F., Zhang, G.-D., Tang, L.-C., "Facile Synthesis of Hollow Glass Microsphere Filled PDMS Foam Composites with Exceptional Lightweight, Mechanical Flexibility, and Thermal Insulating Property", *Molecules*, 28, 2614,

2023.

23. Chen, L., Huang, S., Ras, R. H., Tian, X., "Omniphobic Liquid-Like Surfaces", *Nature Reviews Chemistry*, 7, 123-37, **2023**.
24. Mark, J. E., "Conformations and Spatial Configurations of Inorganic Polymers", *Macromolecules*, 11, 627-33, **1978**.
25. Weinhold, F., West, R., "The Nature of the Silicon-Oxygen Bond", *Organometallics*, 30, 5815-24, **2011**.
26. Colas, A., Curtis, J., "Silicone Biomaterials: History and Chemistry", *Biomaterials Science: an Introduction to Materials in Medicine*, 2, 80-5, **2004**.
27. Trung, T. Q., Lee, N. E., "Recent Progress on Stretchable Electronic Devices with Intrinsically Stretchable Components", *Advanced Materials*, 29, 1603167, **2017**.
28. Morawska-Chochół, A., Szumera, M., Młyniec, A., Pieli-chowska, K., "The Effect of Aging Process Conditions on the Thermal Properties of Poly (Dimethylsiloxane)-Based Silicone Rubber", *Materials*, 17, 5608, **2024**.
29. Abdelhafeez, I. A., Zhou, X., Yao, Q., Yu, Z., Gong, Y., Chen, J., "Multifunctional Edge-Activated Carbon Nitride Nanosheet-Wrapped Polydimethylsiloxane Sponge Skeleton for Selective Oil Absorption and Photocatalysis", *ACS Omega*, 5, 4181-90, **2020**.
30. Zhao, X., Li, L., Li, B., Zhang, J., Wang, A., "Durable Superhydrophobic/Superoleophilic PDMS Sponges and their Applications in Selective Oil Absorption and in Plugging Oil Leakages", *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 18281-7, **2014**.
31. Lee, J. N., Park, C., Whitesides, G. M., "Solvent Compatibility of Poly (dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices", *Analytical Chemistry*, 75, 6544-54, **2003**.
32. Lima, R. A., "The Impact of Polydimethylsiloxane (PDMS) in Engineering: Recent Advances and Applications", *Fluids*, 10, 41, **2025**.
33. Regehr, K. J., Domenech, M., Koepsel, J. T., Carver, K. C., Ellison-Zelski, S. J., Murphy, W. L., et al., "Biological Implications of Polydimethylsiloxane-Based Microfluidic Cell Culture", *Lab on a Chip*, 9, 2132-9, **2009**.
34. Zhou, L., Rada, J., Zhang, H., Song, H., Mirniaharikandi, S., Ooi, B. S., et al., "Sustainable and Inexpensive Polydimethylsiloxane Sponges for Daytime Radiative Cooling", *Advanced Science*, 8, 2102502, **2021**.
35. McDonald, J. C., Whitesides, G. M., "Poly (dimethylsiloxane) as a Material for Fabricating Microfluidic Devices", *Accounts of Chemical Research*, 35, 491-9, **2002**.
36. Vlassov, S., Oras, S., Timusk, M., Zadin, V., Tiirats, T., Sosnin, I. M., et al., "Thermal, Mechanical, and Acoustic Properties of Polydimethylsiloxane Filled with Hollow Glass Microspheres", *Materials*, 15, 1652, **2022**.
37. Joseph, M., Van Hileghem, L., Postelmans, A., Lammertyn, J., Saeys, W., "Fabrication and Characterization of Porous Tissue-Mimicking Optical Phantoms as a Tool for Optical Sensor Validation", *Journal of Biophotonics*, 16, e202200338, **2023**.
38. Xu, G., Ni, Z., Chen, X., Tu, J., Guo, X., Bruus, H., et al., "Acoustic Characterization of Polydimethylsiloxane for Microscale Acoustofluidics", *Physical Review Applied*, 13, 054069, **2020**.
39. Rutkevičius, M., Mehl, G. H., Paunov, V. N., Qin, Q., Rubini, P. A., Stoyanov, S. D., et al., "Sound Absorption Properties of Porous Composites Fabricated by a Hydrogel Templating Technique", *Journal of Materials Research*, 28, 2409-14, **2013**.
40. Guillermic, R.-M., Lanoy, M., Strybulevych, A., Page, J. H., "A PDMS-Based Broadband Acoustic Impedance Matched Material for Underwater Applications", *Ultrasonics*, 94, 152-7, **2019**.
41. Camino, G., Lomakin, S., Lazzari, M., "Polydimethylsiloxane Thermal Degradation Part 1. Kinetic Aspects", *Polymer*, 42, 2395-402, **2001**.
42. Diaz Lantada, A., Alarcon Iniesta, H., Pareja Sanchez, B., García-Ruiz, J. P., "Free-Form Rapid Prototyped Porous PDMS Scaffolds Incorporating Growth Factors Promote Chondrogenesis", *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 612976, **2014**.
43. Abshirini, M., Saha, M. C., Altan, M. C., Liu, Y., "Synthesis and Characterization of Hierarchical Porous Structure of Polydimethylsiloxane (PDMS) Sheets via Two-step Phase separation Method", *Materials & Design*, 212, 110194, **2021**.
44. Szabó, P., Németh, Z., Szabó, R., Lázár, I., Pirger, Z., Gáspár, A., "Removal of Octinoxate, a UV-filter Compound, from Aquatic Environment Using Polydimethylsiloxane Sponge", *Water*, 17, 2306, **2025**.
45. Liao, W., Wang, P., Xu, Z., Huang, X., "Microfluidic Foaming of Polydimethylsiloxane (PDMS)", *Materials Letters*, 379, 137653, **2025**.
46. Choi, S.-J., Kwon, T.-H., Im, H., Moon, D.-I., Baek, D. J., Seol, M.-L., et al., "A Polydimethylsiloxane (PDMS) Sponge for the Selective Absorption of Oil From Water", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3, 4552-6, **2011**.
47. Karimi-Chaleshtori, R., Nassajpour-Esfahani, A., Saeri, M., Rezai, P., Doostmohammadi, A., "Silver Nanowire-Embedded PDMS with High Electrical Conductivity: Nanowires Synthesis, Composite Processing and Electrical Analysis", *Materials*

Today Chemistry, 21, 100496, 2021.

48. Zhang, C., Qu, L., Wang, Y., Xu, T., Zhang, C., "Thermal Insulation and Stability of Polysiloxane Foams Containing Hydroxyl-Terminated Polydimethylsiloxanes", *RSC Advances*, 8, 9901-9, 2018.

49. Wang, S., Feng, D., Guan, H., Guo, Y., Liu, X., Yan, C., et al., "Highly Efficient Thermal Conductivity of Polydimethylsiloxane Composites via Introducing "Line-Plane"-like Hetero-Structured Fillers", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 157, 106911, 2022.

50. Tan, X., Zheng, J., "A novel porous PDMS-AgNWs-PDMS (PAP)-Sponge-Based Capacitive Pressure Sensor", *Polymers*, 14, 1495, 2022.

51. Xia, H., Wang, L., Zhang, H., Wang, Z., Zhu, L., Cai, H., et al., "MXene/PPy@ PDMS Sponge-Based Flexible Pressure Sensor for Human Posture Recognition with the Assistance of

a Convolutional Neural Network in Deep Learning", *Microsystems & Nanoengineering*, 9, 155, 2023.

52. Shin, J. H., Heo, J.-H., Jeon, S., Park, J. H., Kim, S., Kang, H.-W., "Bio-Inspired Hollow PDMS Sponge for Enhanced Oil-Water Separation", *Journal of Hazardous Materials*, 365, 494-501, 2019.

53. Menge, H. G., Kim, J. O., Park, Y. T., "Enhanced Triboelectric Performance of Modified PDMS Nanocomposite Multilayered Nanogenerators", *Materials*, 13, 4156, 2020.

54. Fujii, T., "PDMS-Based Microfluidic Devices for Biomedical Applications", *Microelectronic Engineering*, 61, 907-14, 2002.

55. Chen, F., Chai, H., Song, Z., Yu, L., Fang, C., "Hydrophilic Porous Polydimethylsiloxane Sponge as a Novel 3d Matrix Mimicking Heterogeneous Pores in Soil for Plant Cultivation", *Polymers*, 12, 140, 2020.



فصلنامه علمی
سال دهم، شماره ۳، شماره پیاپی ۳۹، پاییز ۱۴۰۴
Vol. 10, No. 3 Issue No. 39
Autumn 2025, Quarterly
صفحه ۴۱-۵۳

Iran Polymer Technology;
Research and Development

واژه‌های کلیدی:

فوق‌روان‌کننده‌های
پلی‌کربوکسیلات‌اتری،
کاهش آب،
بتن،
حفظ اسلامپ،
ساختار شیمیایی

مروری بر سازوکارهای عملکرد فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌اتر در رفتار رئولوژیکی و فرایند آب‌پوشی سیمان

محمدحسین باقری، عاطفه نژاد ابراهیم^{*}، محسن نجفی
دانشگاه صنعتی قم، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی صنعتی قم، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌اتری به‌عنوان نسل پیشرفته‌ای از افزودنی‌های شیمیایی بتن، نقش بسیار مهمی در بهبود ویژگی‌های رئولوژیکی، افزایش سیالیت، کاهش نسبت آب به سیمان و در نهایت ارتقای مقاومت مکانیکی و دوام بتن دارند. طی سال‌های اخیر، استفاده از این ترکیبات به‌دلیل امکان کنترل دقیق ساختار مولکولی و تنظیم خواص عملکردی، رشد قابل‌توجهی داشته است. مطالعات متعدد نشان داده‌اند که عملکرد این فوق‌روان‌کننده‌ها به عواملی همچون نوع مونومرهای مورد استفاده، نسبت آن‌ها، وزن مولکولی نهایی، طول و چگالی زنجیره‌های جانبی و شرایط واکنش وابسته است. در این مقاله، پیشرفت‌های اخیر در زمینه طراحی و سنتز این پلیمرها، تأثیر آن‌ها بر ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و رئولوژیکی سامانه‌های سیمانی و نقششان در فرایند آب‌پوشی مورد بررسی جامع قرار گرفته است. از مهم‌ترین سازوکارهای عملکرد این مواد می‌توان به دافعه الکترواستاتیکی، ممانعت فضایی، تخلیه فشاری، افزایش ترشوندگی و پراکندگی یکنواخت ذرات سیمان اشاره کرد. حضور گروه‌های عاملی نظیر کربوکسیلات و زنجیره‌های پلی‌اتری در ساختار پلیمر باعث ایجاد تعادل بهینه میان جذب سطحی و پایداری پراکندگی می‌شود. همچنین، تغییر در طول و چگالی زنجیره‌های جانبی، تنظیم توزیع وزن مولکولی، افزایش بار منفی و بهبود سازگاری با انواع سیمان از مهم‌ترین روش‌های ارتقای عملکرد این افزودنی‌ها محسوب می‌شود. در مجموع، درک ارتباط بین ساختار شیمیایی و رفتار رئولوژیکی بتن، راه را برای توسعه افزودنی‌های کارآمدتر و پایدارتر هموار می‌کند.

۱ مقدمه

به شکلی نامنظم دارند. این ساختار خاص به طور پیچیده‌ای با عواملی مانند سطح پوشش داده شده، ضخامت لایه جذب و نیروی بازدارندگی فضایی ارتباط دارد. این عوامل در نهایت بر ویژگی‌های پراکندگی خمیر سیمان تأثیر می‌گذارند [۶]. ژنگ و همکاران تحقیقی در مورد قابلیت زتا فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌تری انجام دادند و نشان دادند که پراکندگی روان‌کننده بیشتر به ساختار مولکولی آن، تا اندازه بار سطحی مولکولی بستگی دارد. آن‌ها همچنین دریافتند که فوق‌روان‌کننده اثر بازدارندگی فضایی قابل توجهی از خود نشان می‌دهد که به وجود زنجیره‌های بلند و کوتاه شاخه‌ای مکمل مربوط است. در این ساختار مولکولی پیچیده، گروه‌های آنیونی (Anionic) کربوکسیلات به طور مؤثری روی سطوح ذرات سیمان و محصولات آب‌پوشی آن‌ها جذب می‌شوند. زنجیره‌های جانبی این فوق‌روان‌کننده به سمت فاز مایع گسترش یافته و لایه‌ای از جذب مولکولی پلیمری روی سطح سیمان ایجاد می‌کنند. هنگامی که ذرات سیمان به یکدیگر نزدیک می‌شوند، این لایه‌های جذب به طور پیچیده‌ای هم‌پوشانی کرده و نیروهای دافعه فضایی میان ذرات سیمان مجاور ایجاد می‌کنند. این اثر بازدارندگی فضایی به عنوان یک سازوکار کلیدی عمل کرده و مانع تجمع ذرات سیمان می‌شود، در حالی که به طور هم‌زمان پراکندگی ذرات سیمان را افزایش می‌دهد [۷]. ساکای، چوانگ و همکاران به بررسی خواص پراکندگی پلی‌کربوکسیلات‌تر با طول‌های متفاوت زنجیره جانبی پرداختند. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که رابطه مستقیم میان اثر ممانعت فضایی و طول زنجیره‌های جانبی وجود دارد (شکل ۱). این رابطه بر نیروهای بین مولکولی و سیالیت ذرات سیمان تأثیرگذار است [۸،۹].

۲-۱ زنجیره‌های جانبی PEG

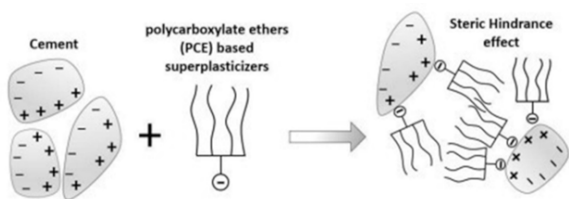
زنجیره‌های جانبی پلی‌کربوکسیلات‌تر ممانعت فضایی ایجاد می‌کنند که باعث می‌شود ذرات سیمان از یکدیگر فاصله بگیرند. از دیدگاه نظری، زنجیره‌های جانبی بلندتر قادرند ممانعت

فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌تری به عنوان یکی از اجزای کلیدی در بتن، نقش حیاتی در ارتقای کارایی و بهبود فرایند آب‌پوشی سیمان دارند. در سال‌های اخیر، انواع مختلفی از فوق‌روان‌کننده‌ها معرفی شده‌اند. در این راستا، لیگنوسولفونات و نفتالین سولفونات فرمالدهید به عنوان نسل‌های قدیمی‌تر و پلی‌کربوکسیلات‌تر (PCE) (Polycarboxylate Ether) به عنوان نسل جدید شناخته می‌شوند [۱]. فوق‌روان‌کننده پلی‌کربوکسیلات‌تر از طریق استفاده از مونومرهای غیراشباع اسیدکربوکسیلیک، درشت‌مونومرهای آلکانی با زنجیره‌های بلند سنتز می‌شود. این ماده به عنوان پخش‌کننده مؤثر برای سیمان شناخته شده و در بتن عملکرد بسیار مطلوبی دارد [۲]. این مواد از کوپلیمرهای شانه‌ای ساخته شده‌اند که شامل ساختار اصلی جاذب و زنجیره‌های جانبی غیرجاذب هستند. پلی‌کربوکسیلات‌تر با جذب بر روی ذرات سیمان، مانع فضایی ایجاد می‌کند که در جایگاه خود، باعث کاهش نیروهای جاذبه میان ذرات می‌شود [۳]. ستون فقرات (زنجیره اصلی) از پلیمرهای وینیلی با امکان طراحی ساختاری تشکیل شده و زنجیره‌های جانبی معمولاً شامل بخش‌هایی از پلی‌اکسی‌اتیلن (PEO) و گروه‌های عاملی مانند کربوکسیل، هیدروکسیل، گروه‌های اسید سولفونیک هستند. این گروه‌های عاملی نقش اساسی در تأخیر آب‌پوشی (Hydration) سیمان، حباب‌زایی، کاهش مصرف آب و حفظ پایداری پراکندگی حتی در مقادیر پایین دارند [۴].

۲ ممانعت فضایی

برخی از محققان بر این باورند که پایداری تعلیقی سیمانی به تعادل میان نیروهای جاذب و دافع بین ذرات وابسته است، اما به دلیل قدرت یونی بالای این محیط‌ها، نقش دافعه الکترواستاتیکی (Electrostatic Repulsion) در این فرایند ناچیز است. برخلاف باور پیشین، شواهد نشان می‌دهند که پراکندگی مؤثر ذرات عمدتاً از طریق دافعه فضایی (Steric Hindrance) ناشی از پلیمرها در زمانی که سطح ذرات به طور کامل پوشیده شده باشد، حاصل می‌شود [۵].

یانگ و همکاران نیز معتقد بودند که سازوکار اصلی برهم‌کنش پلی‌کربوکسیلات‌تر و سیمان به اثر ممانعت فضایی مرتبط است. از دیدگاه نظری، دافعه فضایی با افزایش طول زنجیره‌های جانبی افزایش می‌یابد، ویژگی‌ای که موجب بهبود پراکندگی می‌شود. با این حال، باید توجه داشت که زنجیره‌های پلیمری در خمیر سیمان تمایل به جمع شدگی (Shrinkage) یا پیچ‌خوردن



شکل ۱ طرح‌واره‌ای از سازوکار ممانعت فضایی فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌تری [۱۰].

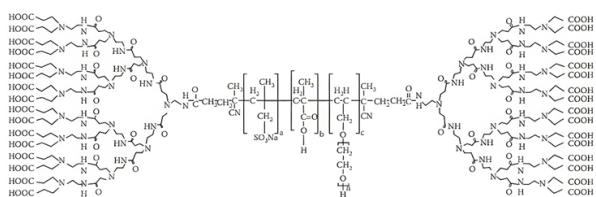
شیمیایی این دو گروه، تفاوت محسوسی در عملکرد آن‌ها مشاهده نمی‌شود. به بیان دیگر، این گروه‌های انتهایی قابلیت جایگزینی با یکدیگر را دارند [۱۹].

۲-۲ ساختار شاخه‌ای

فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌تری با ساختار شاخه‌ای، اگرچه قدرت پراکندگی کمتری نسبت به انواع خطی دارند، اما در کاهش گرانروی و مهار غلیظ شوندگی برشی (Shear Thickening) خمیر سیمان بسیار مؤثرند. این ساختار موجب تشکیل محلولی با گرانروی پایین و پایدار درون خمیر می‌شود که حتی در نرخ‌های برشی بالا نیز عملکرد مناسبی دارد. کاهش پراکندگی ممکن است ناشی از پوشش سطحی کمتر توسط هر مولکول باشد که نیاز به مصرف بیشتر ماده را ایجاد می‌کند [۲۰]. مطالعه‌ی میاثو و همکاران نشان داد که گروه‌های استر موجود در ساختارهای شاخه‌ای شده حاصل از درشت‌مونومری شامل گروه‌های استری و سولفینیلی، در محیط قلیایی منافذ سیمان به تدریج آب‌کافت (Hydrolysis) می‌شوند. این فرایند موجب آزادسازی مرحله‌ای کوپلیمرها شده که می‌تواند جایگزین پلیمرهای ازدست‌رفته در اثر آب‌پوشی شود و در نتیجه به حفظ اسلامپ بتن در طول زمان کمک کند [۲۱]. هوانگ و همکاران مطابق با شکل ۲ نوعی پلی‌کربوکسیلات‌تری با ساختار شاخه‌ای را با روش پلیمری‌شدن اکسایش-کاهش (Redox Polymerization) درجا سنتز کردند که در آن یکی از مونومرها نقش آغازگر را نیز ایفا می‌کند. این پلیمر در مقایسه با نوع شانه‌ای، شعاع هیدرودینامیکی (Hydrodynamic Radius) کمتری دارد، اما پوشش ضخیم‌تری روی ذرات سیمان ایجاد می‌کند [۲۰].

۲-۳ ساختار ستاره‌ای

پلی‌کربوکسیلات‌تری ستاره‌ای (SPC) (Star-shaped PC) همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است دارای درشت‌مولکول با ساختار ستاره‌ای به‌عنوان «هسته» و درشت‌مولکول‌های خطی به‌عنوان بازو است، به‌طوری که از دیدگاه نظری می‌تواند مانع



شکل ۲ نمونه‌ای از ساختار مولکولی پلی‌کربوکسیلات‌تری پرشاخه (نوع آمید) [۱۵].

فضایی موثرتری ایجاد کنند و به همین دلیل باعث افزایش روانی خمیر سیمان می‌شوند [۱۱، ۱۲].

نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیره در فوق‌روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی، پراکندگی ذرات سیمان بهبود می‌یابد؛ اما هم‌زمان، سیالیت مخلوط کاهش پیدا می‌کند. بنابراین، برای کاهش افت جریان، افزودن شاخه‌هایی با زنجیره‌های کوتاه به ساختار پلیمر ضروری به نظر می‌رسد [۱۳]. کینوشیتا و همکاران مطرح کردند که به‌کارگیری پلی‌اتیلن‌گلیکول با طول زنجیره‌های متفاوت در فرایند سنتز فوق‌روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی می‌تواند موجب دستیابی به محصولات با تحرک و سیالیت بالا شود [۱۴].

مطالعات تکمیلی نشان دادند که با افزایش درجه پلیمری‌شدن زنجیره جانبی PEG از ۱۰ تا ۱۳۰، میزان جذب پلی‌کربوکسیلات‌تری به تدریج کاهش یافته و نوع جذب آن از حالت سطحی به شکل عمودی تغییر پیدا می‌کند. بر این اساس، بهترین عملکرد پراکندگی فوق‌روان‌کننده کربوکسیلاتی زمانی به‌دست می‌آید که از زنجیره‌های جانبی کوتاه‌تر با درجه پلیمری‌شدن کمتر از ۳۴ استفاده شود [۱۵]. وینفلد و همکاران نیز پژوهش‌های مشابهی را انجام دادند. آن‌ها بیان کردند که زنجیره‌های اصلی فوق‌روان‌کننده کربوکسیلاتی، بدون حضور زنجیره‌های جانبی، تأثیر قابل‌توجهی بر افزایش کارایی سیمان ندارند. همچنین، زمانی که زنجیره‌های PEG بسیار کوتاه بودند، رابطه بین چگالی زنجیره‌های جانبی و کارایی قابل مشاهده نبود. تنها در حالتی که طول زنجیره‌های جانبی در بازه مناسبی (با درجه پلیمری‌شدن بین ۲۳ تا ۴۵) قرار داشت، افزایش سیالیت سیمان با چگالی کم زنجیره‌های جانبی PEG امکان‌پذیر بود [۱۶]. چونگ و همکاران نیز به بررسی تأثیر PEG در عملکرد فوق‌روان‌کننده پرداختند و دریافتند که بیشترین میزان کاهش آب مصرفی، همراه با بالاترین استحکام خمشی و فشاری، زمانی به دست می‌آید که درجه پلیمری‌شدن PEG برابر با ۲۳ باشد [۱۷]. ویکرز و همکاران معتقد بودند که فوق‌روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی با چگالی بار بالا و تعداد پیوند کم، با سرعت بیشتری مصرف می‌شوند. از این‌رو، چگالی پیوند نیز به‌عنوان یکی از عوامل کلیدی در عملکرد این افزودنی شناخته می‌شود. علاوه بر طول و چگالی پیوندهای زنجیره‌های جانبی، نوع زنجیره‌ها و نحوه اتصال آن‌ها به ساختار اصلی نیز نقش مهمی در کارایی فوق‌روان‌کننده کربوکسیلاتی ایفا می‌کنند [۱۸].

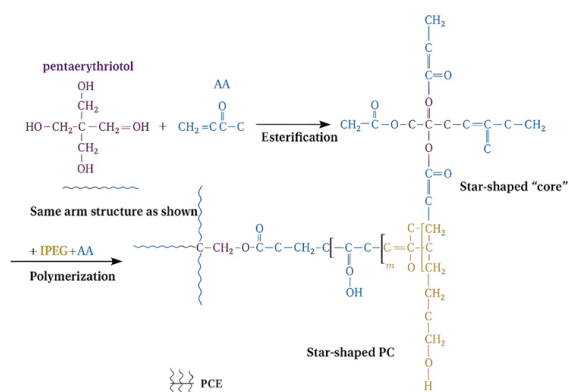
پلنک و همکاران عملکرد فوق‌روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی با زنجیره‌های جانبی انتهایی -OH و -CH₃O- را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که به‌دلیل شباهت ساختار

شود، چگالی بالای زنجیره‌های جانبی در ساختار فوق‌روان‌کننده پلی‌کربوکسیلات‌تر حاصل می‌شود و زمان کافی برای واکنش نیز باعث افزایش نرخ تبدیل مونومر خواهد شد [۲۳].

۳ دافعه الکترواستاتیک

آنیون‌های موجود در فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌تر از طریق پیوندهای کووالانسی، یونی، هیدروژنی و نیروهای واندروالس بر روی سطح ذرات سیمان جذب می‌شوند و یک‌لایه دوگانه الکتریکی شکل می‌دهند. زمانی که ذرات سیمان به هم نزدیک می‌شوند، دافعه الکترواستاتیکی ایجاد می‌شود که موجب دفع ذرات از یکدیگر می‌شود و در نتیجه پراکندگی ذرات سیمان بهبود می‌یابد [۱۱]. خوزه و همکارانش نیز معتقد بودند که فوق‌روان‌کننده‌های دارای بار الکتریکی بالا، بیشترین تأخیر را در فرایند گیرش ایجاد کرده‌اند، اما در عوض، موجب تشکیل مخلوط‌هایی با پایداری بیشتر شده‌اند [۲۴].

پلانک و همکاران با بررسی عوامل ترمودینامیکی جذب، نشان دادند که این عوامل به شدت تحت تأثیر ساختار مولکولی فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌تری قرار دارند. بر اساس نتایج آن‌ها، چگالی بار آنیونی پلیمر نقش تعیین‌کننده‌ای در میزان مشارکت آنتالپی و آنتروپی دارد؛ به‌طوری‌که با افزایش چگالی بار آنیونی، سهم آنتالپی در فرایند جذب افزایش می‌یابد، در حالی‌که کاهش چگالی بار (-) که معمولاً ناشی از افزایش طول زنجیره‌های جانبی در ساختار پلی‌کربوکسیلات‌تر است منجر به افزایش سهم آنتروپی در سازوکار جذب می‌شود [۲۵].



شکل ۳ طرح‌واره سنتز پلی‌کربوکسیلات‌تر ستاره‌ای [۲۲].

فضایی قوی‌تری ایجاد کند. این ویژگی به‌طور قابل‌توجهی به بهبود اثربخشی و عملکرد SPC کمک کند [۲۲].

۲-۴ زمان‌های مختلف تزریق و زمان واکنش

با توجه به جدول ۱ زمانی که سرعت تزریق مونومر بالا باشد و مدت‌زمان واکنش کوتاه، میزان تبدیل مونومر کاهش‌یافته و در نتیجه سیالیت خمیر سیمان نیز کاهش می‌یابد.

در مقابل، اگر تزریق مونومر با سرعت کم انجام شود؛ ولی زمان واکنش طولانی باشد، نرخ تبدیل مونومر افزایش می‌یابد. با این‌حال، به دلیل تزریق بسیار آهسته مونومر، چگالی زنجیره‌های جانبی پلیمر پایین خواهد بود که مانع از ایجاد اثر بازدارندگی فضایی مؤثر می‌شود و در نتیجه سیالیت خمیر همچنان پایین باقی می‌ماند. در حالتی که سرعت تزریق به‌صورت بهینه تنظیم

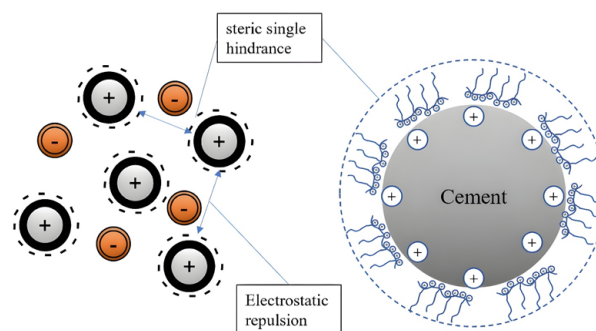
جدول ۱ تحقیقات انجام‌شده در حوزه اثر زمان تزریق و دمای ثابت بر نرخ تبدیل مونومر [۲۳].

شماره	زمان تزریق (دقیقه)	زمان دمای ثابت (دقیقه)	زمان کل واکنش (دقیقه)	نرخ تبدیل (%)
۱	۳۰	۳۰	۶۰	۶۹٫۹۴
۲	۳۰	۴۵	۷۵	۷۵٫۷۲
۳	۳۰	۶۰	۹۰	۷۶٫۴۷
۴	۶۰	۳۰	۹۰	۷۹٫۰۵
۵	۶۰	۴۵	۱۰۵	۸۳٫۲۶
۶	۶۰	۶۰	۱۲۰	۸۵٫۰۱
۷	۹۰	۳۰	۱۲۰	۸۴٫۰۶
۸	۹۰	۴۵	۱۳۵	۸۵٫۰۸
۹	۹۰	۶۰	۱۵۰	۸۵٫۱۲

پلیمر با بالاترین وزن مولکولی، قابلیت بیشتری در جلوگیری از تجمع ذرات سیمان از خود نشان می‌دهد [۳۲]. برای بهبود نگهداری روانی بتن، مونومرهایی که در اثر آب‌کافت به گروه‌های کربوکسیلی (Carboxylic Groups) تبدیل می‌شوند به روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌تر با رهاش تدریجی اضافه شدند. این روان‌کننده‌ها با وزن مولکولی‌های مختلف از طریق پلیمری‌شدن رادیکال آزاد (Free Radical Polym-erization) در محیط آبی سنتز شدند. تأثیر وزن مولکولی بر عملکرد پخش‌کنندگی، آب‌کافت، جذب و آب‌پوشی سیمان بررسی شد. با افزایش وزن مولکولی، میزان جذب روان‌کننده‌ها بر سطح ذرات سیمان بیشتر شد و تأخیر در آب‌پوشی کاهش یافت. روان‌کننده با وزن مولکولی متوسط بهترین عملکرد پخش‌کنندگی را داشت، در حالی‌که روان‌کننده با وزن مولکولی بالا ضعیف‌ترین عملکرد در نگهداری روانی و بیشترین تأثیر بر شتاب آب‌پوشی داشت. انتخاب وزن مولکولی مناسب می‌تواند به‌طور مؤثری با نیاز به حفظ روانی تطبیق یابد [۳۱].

۴ تخلیه فشاری (Extrusion Emptying)

لوئیس و همکارانش در مطالعه‌ای که به بررسی اثر فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلاتی بر ویژگی‌های رئولوژیکی دوغاب سیمان اختصاص داشت، تفاوت‌هایی میان رفتار رئولوژیکی اندازه‌گیری‌شده و نتایج پیش‌بینی‌شده خمیر سیمان مشاهده کردند. آن‌ها علت این اختلاف را به نقش بازدارندگی فضایی نسبت دادند، به‌ویژه در مورد ذراتی با اندازه کمتر از یک



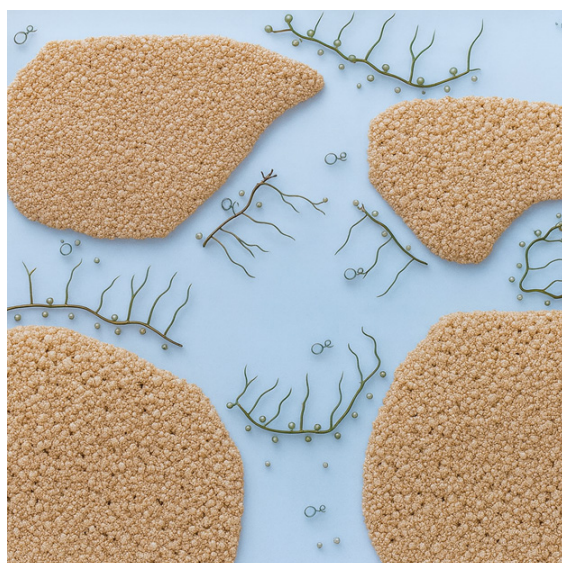
شکل ۴ طرح‌واره‌ی برهم‌کنش بین پلی‌کربوکسیلات‌تر و سیمان [۲۹].

بیورنستروم و همکارانش مطالعه‌ای را انجام دادند که در آن تأثیر انواع مختلف فوق‌روان‌کننده‌ها بر عملکرد سیمان از طریق آزمایش پتانسیل زتا (Zeta Potential) ذرات سیمان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد که استفاده از فوق‌روان‌کننده‌های حاوی گروه اسیدسولفونیک (Sulfonic)، لیگنوسولفونات (Lignosulfonate)، نفتالین (Naphthalene) و ملامین (Melamine) باعث افزایش پتانسیل منفی زتا می‌شود. بنابراین، آن‌ها نتیجه‌گیری کردند که این فوق‌روان‌کننده‌ها بر سطح ذرات سیمان جذب شده و بار الکترواستاتیکی ایجاد می‌کنند که در نهایت باعث بهبود پراکندگی ذرات سیمان می‌شود [۲۶].

ما، ون و همکاران تغییر پتانسیل زتا سیمان را از مثبت به منفی پس از افزودن روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌تر مشاهده کردند. همچنین، آن‌ها طبق شکل ۴ اشاره کردند که با افزایش مقدار روان‌کننده کربوکسیلات، قدر مطلق پتانسیل زتا افزایش یافته و این امر به‌طور چشمگیری اثر پراکندگی را تقویت می‌کند [۲۷، ۲۸].

۳-۱ وزن مولکولی متفاوت

در فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌تر با وزن مولکولی بالا، مطابق با شکل ۵ به دلیل افزایش نیروهای دافعه الکترواستاتیک کوتاه‌برد، تمایل این ترکیبات به جذب بر سطح ذرات سیمان بیشتر می‌شود و با افزایش وزن مولکولی، میزان جذب نیز افزایش می‌یابد [۳۰]. بنابراین، پلی‌کربوکسیلات‌ترهای با وزن مولکولی بالا معمولاً ویژگی روانی مناسبی از خود نشان می‌دهند [۳۱]. در مقابل، پلیمرهای با وزن مولکولی پایین معمولاً دارای روانی کمتری بوده و توانایی کمتری در حفظ روانی در طول زمان دارند [۳۲]. آندرسن و همکاران تأثیر پلی‌کربوکسیلات‌ترهایی با وزن‌های مولکولی ۴۰۰۰، ۱۶۰۰۰، ۳۱۰۰۰ و ۷۰۰۰۰ گرم بر مول را بر روی بتن مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که



شکل ۵ پلی‌کربوکسیلات‌تر با وزن‌های مولکولی متفاوت که روی ذرات سیمان جذب می‌شوند [۳۳].

قابلیت ترشوندگی ذرات سیمان می‌شود [۳۶]. ما و همکارانش سازوکار کندکنندگی فوق‌روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی را بررسی کرده و مطرح کردند که گروه‌های آب‌دوست موجود در این روان‌کننده‌ها از طریق پیوندهای هیدروژنی با مولکول‌های آب واکنش می‌دهند. این تعامل باعث تشکیل لایه نازک محافظ از آب می‌شود که ضخامت لایه آب‌پوشی را افزایش داده و در نهایت موجب کندشدن فرایند آب‌پوشی سیمان می‌شود [۳۷].

کیان و همکارانش نوع جدیدی از روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی با ویژگی کاهش گرانروی را سنتز کرده و سازوکار کاهش گرانروی آن را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها بیان کردند که گرانروی دوغاب سیمان بیشتر به خود ذرات سیمان تا لایه نازک آب موجود روی سطح ذرات سیمان بستگی دارد. زنجیره‌های جانبی روان‌کننده‌های کاهش‌دهنده گرانروی معمولاً کوتاه‌تر و با وزن مولکولی کمتری هستند که باعث تشکیل لایه‌ای نازک‌تر از آب در خمیر سیمان می‌شود. این لایه نازک‌تر آب، اجازه می‌دهد تا مقدار بیشتری از آب آزاد شود، که این امر حرکت راحت‌تر ذرات سیمان را تسهیل کرده و اثر روان‌کنندگی لایه آب نازک را افزایش می‌دهد، به‌طوری که مقاومت اصطکاکی بین ذرات سیمان کاهش می‌یابد. در نتیجه، گرانروی سیمان به حداقل می‌رسد [۳۸].

شوی و همکاران در بررسی ارتباط بین انواع فوق‌روان‌کننده‌ها و مقدار آب اختلاط، به این نتیجه رسیدند که اثر ترکندگی فوق‌روان‌کننده‌ها تأثیر کمی بر پراکندگی سیمان دارد [۳۹].

یائو و همکاران در تحقیق خود به بررسی فوق‌روان‌کننده دوشاخه با ساختار پرشاخه‌ای پرداختند و نشان دادند که کوتاه کردن طول زنجیره‌های جانبی و افزایش چگالی آن، به‌طور مؤثر باعث بهبود اثر ترکندگی و ایجاد خواص پراکندگی بهتر می‌شود. به‌طور خلاصه، پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های پلی‌کربوکسیلات‌تر و آب باعث تشکیل لایه نازک آب روی سطح ذرات سیمان می‌شوند. این فرایند موجب افزایش قابلیت پراکندگی سیمان و تا حدی تأخیر در آب‌پوشی ذرات سیمان می‌شود، همان‌طور که در شکل نشان داده شده است [۴۰].

۶ اثر گروه‌های عاملی

در فرایند آب‌پوشی سیمان، حضور گروه‌های سولفات (Sulfate Groups) حاصل از سولفات‌های قلیایی محلول و سولفات‌های کلسیم (Calcium Sulfates) تأثیر زیادی بر قابلیت پخش پلی‌کربوکسیلات‌تر دارد. این تأثیر به دلیل رقابت جذب بین سولفات و پلی‌کربوکسیلات‌تر بر روی سطح ذرات سیمان است، به‌طوری که معمولاً احتمال جذب سولفات

میکرومتر که مولکول‌های روان‌کننده را جذب کرده بودند. با این حال، نتایج پژوهش آن‌ها تنها با این توضیح سنتی قابل توجیه نبود. از این‌رو، لویس و همکاران مفهومی نوآورانه با عنوان «اثر تخلیه فشاری» را برای تحلیل پایداری سامانه در دوغاب سیمان مطرح کردند. بر اساس دیدگاه آن‌ها، ذرات بسیار ریز کلوئیدی (Colloidal) و مولکول‌های روان‌کننده‌ای که به سطح ذرات سیمان نچسبیده‌اند، قادرند از طریق این سازوکار، ذرات سیمانی بزرگ‌تر را تثبیت کنند. این رویکرد جدید، کاربردی پیشرو از اثر تخلیه فشاری در تبیین پایداری سامانه‌های سیمانی ارائه می‌دهد و درک عمیق‌تری از عملکرد فوق‌روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی فراهم می‌آورد [۳۴].

شوی و همکارانش بیان کردند که در طول فرایند تخلیه فشاری، فوق‌روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی که به ذرات سیمان متصل نشده‌اند، به همراه ذرات ریز مرتبط با روان‌کننده مانند محصولات اولیه آب‌پوشی نظیر اتریینگیت (Ettringite)، می‌توانند نیروی دافعه قابل توجهی میان ذرات مجاور ایجاد کنند. این نیروهای دافعه نقش کلیدی در حفظ پایداری ساختار سامانه سیمانی تا حدود مشخصی ایفا می‌کنند [۳۵].

در این فرایند پویا، مقدار زیادی از فوق‌روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی جذب‌نشده و ذرات ریز آزاد سیمان که با مولکول‌های روان‌کننده جذب شده‌اند، بین ذرات بزرگ‌تر سیمان مجاور قرار می‌گیرند. با نزدیک شدن این ذرات به یکدیگر، فضاهای بین‌ذره‌ای فشرده می‌شوند و به دلیل توقف جذب، در نهایت تنها آب در این فضاهای خالی باقی می‌ماند. نکته حائز اهمیت این است که فرایند تخلیه فشاری و خالی شدن به‌طور خودکار رخ نمی‌دهد، بلکه تحت کنترل قرار دارد. در نتیجه، در طول این فرایند، نیروهای دافعه‌ای بین ذرات فعال می‌شوند [۳۵].

۵ ترکندگی و روان‌کنندگی

زنجیره‌های جانبی پلی‌کربوکسیلات‌تر به دلیل داشتن گروه‌های آب‌دوست (Hydrophilic Groups) متعدد شناخته شده‌اند. زمانی که این زنجیره‌ها با ذرات سیمان تماس پیدا می‌کنند، یک سر از گروه‌های آب‌دوست به فاز مایع نفوذ کرده و از طریق پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب تعامل می‌کند. در عین حال، سر دیگر که شامل گروه‌های آب‌گریز (Hydrophobic Groups) پلی‌کربوکسیلات‌ترها است، بر سطح ذرات سیمان جذب می‌شود. این ساختار خاص، نقش کلیدی در تغییر ساختار لخته‌شده خمیر سیمان ایفا کرده و به آزادسازی مولکول‌های آب محبوس‌شده کمک می‌کند، که در نهایت موجب بهبود

در خمیر سیمان تازه می‌شود [۴۶، ۴۷]. مطالعه پورشه و همکاران نشان داد که چگالی گروه‌های کربوکسیلیک در روان‌کننده نقش مهمی در کاهش سرعت آب‌پوشی خمیر سیمان دارد [۴۸]. زینگ و همکاران نیز اشاره کردند که توزیع گروه‌های کربوکسیلیک اسید در زنجیره اصلی تأثیر زیادی بر الگوی جذب روان‌کننده‌ها دارد [۴۹]. پژوهش‌های انجام‌شده توسط زینگ و همکاران و پورشه و همکاران نشان می‌دهند که اثر تأخیری روان‌کننده به چگالی بار الکتریکی زنجیره اصلی و تعداد گروه‌های کربوکسیلات (COO^-) جذب‌شده وابسته است [۴۹، ۵۰].

کلودیا چامین و یوهان پلانک همچنین اشاره کردند که هر چه میزان بار آنیونی روان‌کننده بیشتر باشد، اثربخشی و کارایی روان‌کننده نیز افزایش می‌یابد [۵۱]. پلانک، همچنین بورگت و همکاران معتقدند که روان‌کننده‌های حاوی گروه‌های کربوکسیلیک اسید قادرند با یون‌های کلسیم واکنش داده و کمپلکس‌هایی تشکیل دهند که از فرایند هسته‌زایی و رسوب محصولات آب‌پوشی جلوگیری کرده و آن را به تأخیر می‌اندازند [۵۲، ۵۳].

۶-۱-۱ مونومر انیدریدمالئیک

انیدریدمالئیک (Maleic Anhydride) (MA) یکی از مونومرهای پرکاربرد در سنتز پلی‌کربوکسیلات‌اترها است، زیرا حلالیت بالایی در آب دارد و حاوی گروه‌های دی‌کربوکسیلیک است. اصلاح پلی‌کربوکسیلات‌اتر با اسیدمالئیک به افزایش آب‌دوستی منجر می‌شود، زیرا زنجیره‌های جانبی کوتاه‌تر شده و چگالی گروه‌های کربوکسیلیک افزایش می‌یابد. این تغییرات باعث کندتر شدن فرایند آب‌پوشی می‌شود. تحقیقات نشان داده‌اند که چگالی بالای گروه‌های کربوکسیلیک در روان‌کننده‌های اصلاح‌شده با انیدریدمالئیک موجب بهبود سیالیت خمیر سیمان می‌شود [۴].

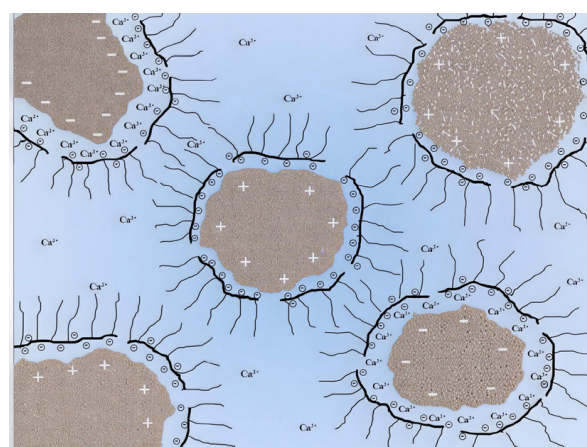
۶-۲ گروه‌های استر

تان و همکاران با استفاده از اسیداکریلیک و هیدروکسی اتیل آکریلات (Hydroxyethyl Acrylate) (HEA) به‌عنوان مواد اولیه، یک پلی‌کربوکسیلات‌اتر با گروه‌های استر در زنجیره جانبی سنتز کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که حضور گروه‌های استری (Ester Groups) منجر به کاهش پراکندگی مولکول‌های فوق‌روان‌کننده می‌شود، اگرچه این گروه‌ها باعث افزایش حفظ پراکندگی آن‌ها می‌شوند. در طول فرایند آب‌پوشی سیمان، این گروه‌های استری تجزیه شده و گروه‌های کربوکسیل آزاد می‌شوند،

بیشتر از پلی‌کربوکسیلات‌اتر است [۴۱]. تحقیقات جامع‌هی و همکاران در مورد تأثیر سولفات بر عملکرد روان‌کننده پلی‌کربوکسیلات‌اتری نشان‌دهنده روند قابل‌توجهی بود. آن‌ها دریافتند که افزایش محتوای سولفات با کاهش هر دو ویژگی پراکندگی و جذب فوق‌روان‌کننده همراه است [۴۳، ۴۲]. این یافته‌ها توسط هان و همکاران تأیید شد که به نتایج مشابهی رسیدند [۴۴]. علاوه بر این، نوع سولفات تأثیر بیشتری بر عملکرد روان‌کننده دارد. به‌طور کلی مشخص شده است که گروه‌های آنیونی مختلف در زنجیره مولکولی پلی‌کربوکسیلات‌اتر تمایل به جذب بارهای مثبت روی ذرات سیمان دارند و در نتیجه، اثر قلاب انداختن (Anchoring Effect) را ایجاد می‌کنند. قدرت این اثر قلاب به‌طور مستقیم با قطبیت و چگالی گروه‌های آنیونی مرتبط است. بنابراین، قطبیت و چگالی بالاتر موجب افزایش اثر قلاب انداختن روان‌کننده بر روی سطح ذرات سیمان، تقویت جذب آن و در نهایت بهبود پراکندگی سیمان می‌شود. با توجه به این پیچیدگی‌ها، واضح است که برای بهبود عملکرد، نیاز به تغییر راهبردی در ساختار مولکولی فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌اتر وجود دارد [۴۵].

۶-۱ گروه کربوکسیل

چگالی گروه‌های کربوکسیلیک و عاملی در مولکول‌های پلی‌کربوکسیلات‌اتر تأثیر زیادی بر رفتار جذب و عملکرد پخش‌کنندگی روان‌کننده دارند. با افزایش چگالی گروه‌های کربوکسیلیک یا جایگزینی گروه‌های سولفونیک با کربوکسیلیک در ساختار اصلی روان‌کننده، پلی‌کربوکسیلات‌اترهای سنتز شده طبق شکل ۶ تمایل بیشتری به جذب بر روی سطح دانه‌های سیمان پیدا می‌کنند، که این امر موجب بهبود عملکرد پراکندگی



شکل ۶ پلی‌کربوکسیلات‌اتر با چگالی مختلف گروه‌های کربوکسیلیک جذب شده روی ذرات سیمان [۳۳].

سیمان جلوگیری می‌کند. علاوه بر این، جذب گروه‌های فسفات بر سطح ذرات سیمان باعث می‌شود تا روان‌کننده حاوی فسفات قادر به تأخیرانداختن فرایند تبلور (Crystallization) شده و در نتیجه آب‌پوشی سیمان را کند کرده و زمان گیرش آن را افزایش دهد [۵۹]. استیچر و همکاران فوق‌روان‌کننده کربوکسیلاتی مبتنی بر فسفات ساخته و آزمایش اسلامپ را انجام دادند. نتایج نشان داد که این روان‌کننده کربوکسیلاتی اصلاح‌شده با فسفات به‌طور مؤثری آب‌پوشی سیمان را به تأخیر می‌اندازد و در عین حال خواص پراکندگی بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد [۶۰].

۶-۵ گروه‌های سولفونیک

گروه سولفونیک (Sulfonic Groups) در بهبود عملکرد فوق‌روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی در مواد سیمانی، به‌ویژه در زمینه توانایی پراکندگی و کاهش آب، بسیار مؤثر است. گوان و همکاران به‌طور نوآورانه روان‌کننده کربوکسیلاتی جدید مبتنی بر سولفونیک را از طریق کوپلیمری شدن اسیداکریلیک و پلی‌آلیل سولفونات (Polyallyl Sulfonate) طراحی کردند. بررسی‌های آن‌ها نشان داد که اصلاح سولفونات در زنجیره‌های جانبی روان‌کننده، موجب کاهش فشرده‌سازی ساختار فضایی مولکولی و افزایش گروه‌های یونی آب‌دوست نسبت به روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی معمولی می‌شود. این تغییرات به افزایش پیوندهای هیدروژنی منجر می‌شود و در نتیجه، به تشکیل فیلم پایدار بر سطح سیمان کمک کرده و عملکرد بهتری در حفظ پراکندگی و تحمل سولفات در دوغاب سیمان ایجاد می‌کند [۶۱].

۷ مقادیر مختلف pH پلی‌کربوکسیلات‌اتر

تأثیر محلول‌های اسیدی و خنثی‌شده فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌اتر بر تشکیل زودهنگام اترینگیت در خمیر سیمان به‌عنوان دلیلی برای وابستگی اثربخشی پراکندگی به pH شناسایی شده است. مطالعه کلودیا چامین و یوهان پلانک نشان داد که فوق‌روان‌کننده‌های اسیدی به‌عنوان عوامل مؤثرتری در اصلاح تبلور نسبت به نمونه‌های خنثی عمل می‌کنند و این منجر به کاهش مقدار اترینگیت نانومتری اولیه می‌شود؛ بنابراین، سطح مثبت کمتری در دوغاب سیمان باقی می‌ماند که باید توسط پلیمر پوشش داده شود و در نتیجه، نیاز به مقدار کمتری از روان‌کننده خواهد بود. با این حال، تأثیر pH تنها در صورتی می‌تواند بر عملکرد پراکندگی در آزمایش کوچک اسلامپ تأثیر بگذارد که تأثیر روان‌کننده بر مورفولوژی اترینگیت به‌اندازه کافی قوی باشد. این مطالعه نشان می‌دهد که سامانه‌های سیمانی می‌توانند نسبت به افزودنی‌ها بسیار حساس باشند و تغییرات در

که در نتیجه ظرفیت جذب فوق‌روان‌کننده کربوکسیلاتی افزایش می‌یابد [۴۵]. در مطالعه دیگر، سان و همکاران با جایگزینی بخشی از اسید اکریلیک با هیدروکسی اتیل آکریلات از طریق پلیمری‌شدن رادیکال آزاد در محیط آبی، فوق‌روان‌کننده جدید کربوکسیلاتی با گروه‌های استری سنتز کردند. بررسی تأثیر آزادسازی تدریجی این فوق‌روان‌کننده بر ذرات سیمان نشان داد که گروه‌های استری به‌طور قابل‌توجهی میزان جذب اولیه آن را بر روی سطح ذرات سیمان کاهش می‌دهند [۵۵].

۶-۳ گروه‌های سیلوکسان

گروه سیلوکسان (Siloxane Group) می‌تواند از طریق پیوند کووالانسی Si-O-Si به سطح کلسیم سیلیکات (Calcium Silicate) هیدرات متصل شود و فرایند جذب غیرقابل برگشتی ایجاد کند. به همین دلیل، فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌اتری که با گروه‌های سیلوکسان اصلاح شده‌اند، افزایش جذب بر روی سیمان را نشان می‌دهند و در نتیجه سیالیت اولیه دوغاب سیمان را بهبود می‌بخشند [۴۱، ۵۶]. از این رو، افزودن گروه‌های سیلانول به پلی‌کربوکسیلات‌اترها موجب افزایش میزان جذب آن‌ها بر سطح ذرات سیمان و بهبود روانی اولیه خمیر سیمان می‌شود، اما در مقابل، توانایی این مواد در حفظ روانی خمیر در گذر زمان کاهش می‌یابد [۵۶].

پژوهش‌های هی و همکاران نشان داد که فوق‌روان‌کننده پلی‌کربوکسیلات‌اتر اصلاح‌شده با گروه‌های سیلوکسان، توانایی جذب بیشتری بر روی سیمان از خود نشان می‌دهد [۵۷]. هوانگ و همکاران از عامل جفت‌کننده وینیل سیلان (Vinyl Si-lane) به جای اسیداکریلیک به میزان مولی برابر استفاده کردند و گروه‌های Si-OH را به ساختار مولکولی روان‌کننده اضافه کردند تا روان‌کننده حاوی سیلوکسان تولید کنند. این تغییرات باعث بهبود روانی و افزایش مقاومت فشاری خمیر سیمان شد [۵۸].

۶-۴ گروه‌های فسفات

چی و همکاران از کوپلیمری‌شدن رادیکال آزاد برای سنتز فوق‌روان‌کننده پلی‌کربوکسیلات‌اتر مبتنی بر فسفات استفاده کردند که در آن فسفات ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات به‌عنوان زنجیره‌های جانبی وارد شد. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد که گروه‌های فسفات (Phosphate Groups) به‌طور قابل‌توجهی توانایی کمپلکس‌سازی بین روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی مبتنی بر فسفات و ذرات سیمان را تقویت می‌کنند که در پی آن اثر ممانعت فضایی مؤثرتری ایجاد می‌شود. این ویژگی عملکرد پخش‌کنندگی روان‌کننده را بهبود بخشیده و از تجمع ذرات

تری‌فنیل‌متان در انتهای زنجیره یا زنجیره‌های جانبی کوتاه بدون گروه‌های اتوکسیله انجام شده است اما تاکنون موفقیت محدودی داشته‌اند [۷۲، ۷۳]. علاوه بر این، آزمایش‌های ابتدایی با پلیمرهای شانه‌ای که دارای زنجیره‌های جانبی پلی‌آمین بودند، با شکست روبه‌رو شدند، زیرا جفت‌الکترون تنها موجود در اتم نیتروژن گروه آمین قادر است به‌طور مشابه با گروه‌های اکسیژن در زنجیره‌های جانبی PEG پیوند هیدروژنی با صفحات آلومینوسیلیکاتی تشکیل دهد [۷۴].

نتیجه‌گیری

فوق‌روان‌کننده‌های پلی‌کربوکسیلات‌اتری (PCE) به‌عنوان یکی از پیشرفته‌ترین افزودنی‌ها در بتن، نقش حیاتی در بهبود ویژگی‌های رئولوژیکی، کاهش نیاز به آب و افزایش مقاومت مکانیکی بتن ایفا می‌کنند. این مواد با استفاده از سازوکارهای مختلفی همچون دافعه الکترواستاتیکی، ممانعت فضایی، تخلیه فشاری و ترکندگی، موجب پراکندگی ذرات سیمان و افزایش کارایی بتن تازه می‌شوند. تحقیقات نشان داده‌اند که عملکرد پلی‌کربوکسیلات‌اترها به‌طور قابل‌توجهی تحت‌تأثیر ساختار مولکولی، وزن مولکولی، طول و چگالی زنجیره‌های جانبی، نوع گروه‌های عاملی و شرایط سنتز قرار دارد.

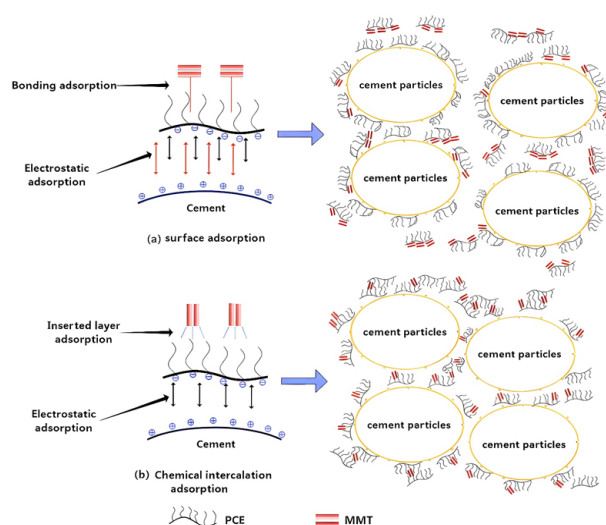
تغییرات در ساختار زنجیره‌های جانبی (برای مثال، استفاده از پلی‌اتیلن گلیکول با طول‌های مختلف) و اصلاح گروه‌های عاملی (مانند کربوکسیلات، سولفونات، فسفات و سیلوکسان) می‌تواند پایداری پراکندگی، کاهش نیاز به آب و تأخیر در آب‌پوشی را بهبود بخشد. علاوه بر این، طراحی ساختارهای شاخه‌ای و ستاره‌ای در پلی‌کربوکسیلات‌اترها موجب افزایش مقاومت در برابر غلظت‌های بالای سولفات و خاک رس می‌شود.

یکی از چالش‌های اصلی، حساسیت PCE ها به ناخالصی‌های خاک رس (خصوصاً مونتموریلونیت) است که می‌تواند عملکرد این مواد را تحت‌تأثیر قرار دهد. برای حل این مشکل، راهکارهایی نظیر استفاده از زنجیره‌های جانبی حجیم‌تر، افزودن گروه‌های فسفات و سیلوکسان یا ترکیب با پلی‌آمین‌ها پیشنهاد شده است. در آینده، توسعه نسل جدید PCE های مقاوم به خاک رس و بهینه‌سازی ساختار آن‌ها برای سازگاری بهتر با انواع سیمان‌ها، از جمله زمینه‌های تحقیقاتی امیدوارکننده خواهد بود. همچنین، مطالعات بیشتر در زمینه تأثیر pH و رفتار هیدرودینامیکی PCE ها می‌تواند به طراحی افزودنی‌های کارآمدتر منجر شود. در نهایت، این فناوری با کاهش مصرف آب و انرژی، گامی مهم در راستای دستیابی به بتن پایدار و دوستدار محیط‌زیست خواهد بود.

آب‌پوشی اولیه سیمان، به‌ویژه در تشکیل زودهنگام اترینگیت، می‌تواند تنها با تغییر ساده‌ای در pH فوق‌روان‌کننده اتفاق بیفتد. این پژوهش بر اهمیت درک تعامل دقیق میان افزودنی‌ها و سیمان تأکید دارد تا از بروز اثرات منفی جلوگیری شود. همچنین، از نظر عملکردی، استفاده از محلول اسیدی پلیمر بدون ختنی‌سازی بیشتر در زمان استفاده از روان‌کننده‌های قوی آنیونی مزیت دارد [۵۱].

۸ معرفی نسل جدید فوق‌روان‌کننده های پلی‌کربوکسیلات‌اتری مقاوم به خاک رس

استفاده‌کنندگان از افزودنی‌های روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی به خوبی آگاه هستند که آلاینده‌های خاک رس یا سیلت، که به‌طور معمول در شن و ماسه‌های مورد استفاده در ساخت بتن یافت می‌شوند، می‌توانند به‌طور قابل‌توجهی کارایی روان‌کننده‌ها را کاهش دهند (شکل ۷)، به‌طوری‌که در برخی موارد، خاصیت سیال‌کنندگی آن‌ها به‌طور کامل از بین می‌رود. تحقیقات نشان داده‌اند که از میان تمامی خاک‌ها و کانی‌های رسی، مونتموریلونیت بیشترین آسیب را به روان‌کننده‌های کربوکسیلاتی وارد می‌کند [۶۲، ۶۳]. محققان تلاش‌های فراوانی را برای کاهش مشکل ناشی از خاک رس انجام داده‌اند [۶۸-۶۴]. برخی از راهکارها شامل استفاده از عوامل قربانی‌شونده مانند نمک‌های پتاسیم یا مخلوط کردن پلی‌(اتیلن گلیکول) با محلول روان‌کننده بوده است [۶۹، ۷۰]. همچنین، روان‌کننده‌هایی با زنجیره‌های جانبی حجیم‌تر می‌توانند عملکرد بهتری داشته باشند [۷۱]، بررسی‌هایی در مورد روان‌کننده‌هایی با گروه‌های



شکل ۷ طرح‌واره‌ی برهم‌کنش بین پلی‌کربوکسیلات‌اتر، MMT و ذرات سیمان [۳۴].

مراجع

1. Tian, H., Kong, X., Miao, X., Jiang, L., Pang, X., A New Insight into the Working Mechanism of PCE Emphasizing the Interaction Between PCE and Ca^{2+} in Fresh Cement Paste. *Construction and Building Materials*, 275, 122133 (2021).
2. Miao, C. W., High Performance Admixture for Concrete. *Chemical Industry Press*, 4(5), 1–14, 2009.
3. Qian, Y., Lesage, K., El Cheikh, K., De Schutter, G., Effect of Polycarboxylate Ether Superplasticizer (PCE) on Dynamic Yield Stress, Thixotropy and Flocculation State of Fresh Cement Pastes in Consideration of the Critical Micelle Concentration (CMC). *Cement and Concrete Research*, 107, 75–84, 2018.
4. Chen, X., Liu, Z., Fu, X., Xie, X., Wang, T., Rong, Z., Lu, Z., Enhanced Adsorption and Properties of TPEG-Type Superplasticizers Modified by Maleic Anhydride: A Perspective From Molecular Architecture and Conformation. *Materials and Structures*, 57(1), 4, 2024.
5. Gelardi, G., Flatt, R. J., Working Mechanisms of Water Reducers and Superplasticizers. In *Science and Technology of Concrete Admixtures*, pp. 257–278. *Woodhead Publishing*, 2016.
6. Yang, Y., Tan, Y., Li, Z., Zhou, G., Yu, X., Xu, D., Xie, Z., Interaction Mechanisms Between Polycarboxylate Superplasticizers and Cement, and the Influence of Functional Groups on Superplasticizer Performance: A Review. *Polymer Bulletin*, 81(12), 10415–10438, 2024.
7. Zheng, T., Zheng, D., Qiu, X., Yang, D., Fan, L., Zheng, J., A Novel Branched Claw-Shape Lignin-Based Polycarboxylate Superplasticizer: Preparation, Performance and Mechanism. *Cement and Concrete Research*, 119, 89–101, 2019.
8. Sakai, E., Kawakami, A., Daimon, M., Dispersion Mechanisms of Comb-Type Superplasticizers Containing Grafted Poly(ethylene Oxide) Chains. In *Macromolecular Symposia*, 175(1), 367–376. *WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim*, 2001.
9. Chuang, P. H., Tseng, Y. H., Fang, Y., Gui, M., Ma, X., Luo, J., Effect of Side Chain Length on Polycarboxylate Superplasticizer in Aqueous Solution: A Computational Study. *Polymers*, 11(2), 346, 2019.
10. Al-Neshawy, F., Ojala, T., Punkki, J., Stability of Air Content in Fresh Concretes With PCE-Based Superplasticizers. *Nordic Concrete Research*, 60, 145–158, 2019.
11. Yamada, K., Takahashi, T., Hanehara, S., Matsuhisa, M., Effects of the Chemical Structure on the Properties of Polycarboxylate-Type Superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, 30(2), 197–207, 2000.
12. Plank, J., Schroeßl, C., Gruber, M., Lesti, M., Sieber, R., Effectiveness of Polycarboxylate Superplasticizers in Ultra-High Strength Concrete: The Importance of PCE Compatibility With Silica Fume. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 7(1), 5–12, 2009.
13. Sakai, E., Kang, J. K., Daimon, M., Action Mechanisms of Comb-Type Superplasticizers Containing Grafted Polyethylene Oxide Chains. *Special Publication*, 195, 75–90, 2000.
14. Kinoshita, M., Nawa, T., Effect of Chemical Structure on Fluidizing Mechanism of Concrete Superplasticizer Containing Polyethylene Oxide Graft Chains. 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. *Special Publication*, 195, 163–180, 2000.
15. Xiang, S., Gao, Y., Shi, C., Progresses in Synthesis of Polycarboxylate Superplasticizer. *Advances in Civil Engineering*, 2020(1), 8810443, 2020.
16. Winnefeld, F., Becker, S., Pakusch, J., Götz, T., Effects of the Molecular Architecture of Comb-Shaped Superplasticizers on Their Performance in Cementitious Systems. *Cement and Concrete Composites*, 29(4), 251–262, 2007.
17. Li, C. Z., Feng, N. Q., Chen, R. J., Effects of Polyethylene Oxide Chains on the Performance of Polycarboxylate-Type Water-Reducers. *Cement and Concrete Research*, 35(5), 867–873, 2005.
18. Vickers, T. M. Jr., Farrington, S. A., Bury, J. R., Brower, L. E., Influence of Dispersant Structure and Mixing Speed on Concrete Slump Retention. *Cement and Concrete Research*, 35(10), 1882–1890, 2005.
19. Plank, J., Pöllmann, K., Zouaoui, N., Andres, P. R., Schaefer, C., Synthesis and Performance of Methacrylic Ester Based Polycarboxylate Superplasticizers Possessing Hydroxy Terminated Poly(ethylene Glycol) Side Chains. *Cement and Concrete Research*, 38(10), 1210–1216, 2008.
20. Huang, Z., Yang, Y., Ran, Q., Liu, J., Preparing Hyperbranched Polycarboxylate Superplasticizers Possessing Excellent Viscosity-Reducing Performance Through In Situ Redox Initialized Polymerization Method. *Cement and Concrete Composites*, 93, 323–330, 2018.
21. Miao, C., Qiao, M., Ran, Q., Liu, J., Zhou, D., Yang, Y., Mao, Y. U.S., Patent No. 9,175,122. Washington, DC: U.S.

- Patent and Trademark Office, **2015**.
22. Liu, X.; Guan, J., Lai, G., Zheng, Y., Wang, Z., Cui, S., Li, H., Novel Designs of Polycarboxylate Superplasticizers for Improving Resistance in Clay-Contaminated Concrete. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 55, 80–90, **2017**.
 23. Shao, Y., Lai, G.; Fang, Y., Guo, Y., Process Design and Optimization of VPEG-PCEs. In IOP Conference Series: *Earth and Environmental Science*, 358(3), 032014. *IOP Publishing*, **2019**.
 24. de Carvalho, J. M. F., Schmidt, W., Kuchne, H. C., Peixoto, R. A. F., Influence of High-Charge and Low-Charge PCE-Based Superplasticizers on Portland Cement Pastes Containing Particle-Size Designed Recycled Mineral Admixtures. *Journal of Building Engineering*, 32, 101515, **2020**.
 25. Plank, J., Sachsenhauser, B., De Reese, J., Experimental Determination of the Thermodynamic Parameters Affecting the Adsorption Behaviour and Dispersion Effectiveness of PCE Superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 40(5), 699–709, **2010**.
 26. Björnström, J., Chandra, S., Effect of Superplasticizers on the Rheological Properties of Cements. *Materials and Structures*, 36(10), 685–692, **2003**.
 27. Ma, B., Peng, Y., Cao, X., Tan, H., Guo, Y., Gu, N., Deng, X., Influence of Small Molecular Carboxylic Acid Polymer on Adsorption Mechanism of Polycarboxylate Superplasticizer. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 37(7), 2130–2135, **2018**.
 28. Shuaitao, W., Kai, K., Study on Molecular Structure and Action Mechanism of Different Polycarboxylate Superplasticizer. *New Building Materials / Xinxing Jianzhu Cailiao*, 47(2), **2020**.
 29. Fang, Y., Chen, Z., Yan, D., Ke, Y., Ma, X., Lai, J., Wang, Z., Study on the Effect of Main Chain Molecular Structure on Adsorption, Dispersion, and Hydration of Polycarboxylate Superplasticizers. *Materials*, 16(13), 4823, **2023**.
 30. Erzengin, S. G., Bodur, A., Özkorucuklu, S. P., Yıldırım, G., Coban, Ö., Applications of Sulfonate–Carboxylate Copolymers in Cement. *Advances in Cement Research*, 28(10), 630–642 (**2016**).
 31. Liu, J., Yang, Y., Zhang, Q., Shu, X., Ran, Q., Liu, J., Effect of Molecular Weight of Slow-Release Polycarboxylate Superplasticizer on the Properties of Cementitious System. *Advances in Cement Research*, 30(7), 285–292 (**2018**).
 32. Andersen, P. J., Roy, D. M., Gaidis, J. M., The Effect of Superplasticizer Molecular Weight on Its Adsorption on, and Dispersion of, Cement. *Cement and Concrete Research*, 18(6), 980–986, **1988**.
 33. Kong, F. R., Pan, L. S., Wang, C. M., Zhang, D. L., Xu, N., Effects of Polycarboxylate Superplasticizers With Different Molecular Structure on the Hydration Behavior of Cement Paste. *Construction and Building Materials*, 105, 545–553, **2016**.
 34. Lewis, J. A., Matsuyama, H., Kirby, G., Morissette, S., Young, J. F., Polyelectrolyte Effects on the Rheological Properties of Concentrated Cement Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(8), 1905–1913, **2000**.
 35. Shui, L. L., Yang, H. J., Sun, Z. P., He, Y., Zeng, W. B., Research Progress on Working Mechanism of Polycarboxylate Superplasticizer. *Journal of Building Materials*, 23, 64–69, **2020**.
 36. Jing, C., Changhui, Y., Yuxin, G., Futao, Y., Futao, W., Ming, L., Chao, Z., Synthesis of Slightly Cross-Linked Viscosity-Reducing Polycarboxylate Superplasticizer and Its Influence on Cement Paste With Low Water-Binder Ratio. *Materials Reports*, 36(09), 219–226, **2022**.
 37. Ma, B. G., Tan, H. B., Dong, R. Z., Li, L., Zhang, M., Retarding Mechanism of Polycarboxylic Acid Type Water Reducing Agent. *Journal of Changjiang River Scientific Research Institute*, 25(6), 93, **2008**.
 38. Qian, S., Yao, Y., Wang, Z., Cui, S., Liu, X., Jiang, H., Guan, J., Synthesis, Characterization and Working Mechanism of a Novel Polycarboxylate Superplasticizer for Concrete Possessing Reduced Viscosity. *Construction and Building Materials*, 169, 452–461, **2018**.
 39. Shui, L., Yang, H., Sun, Z., He, Y., Zeng, W., Study on Influence Factors and Dispersion Rate of Different Types of Superplasticizer. *Journal of Building Materials*, 22(6), 853–859, **2019**.
 40. Yao, F., Yuan, J., Shun, Y., Pan, L., Xu, N., Pang, S., Synthesis, Characterization and Properties of Two-Arm Hyperbranched Polycarboxylate Acid Water-Reducing Agent. *Polymer Materials Science and Engineering*, 38(2), 46–55, **2022**.
 41. Fan, W., Stoffelbach, F., Rieger, J., Regnaud, L., Vichot, A., Bresson, B., Lequeux, N., A New Class of Organosilane-Modified Polycarboxylate Superplasticizers With Low Sulfate Sensitivity. *Cement and Concrete Research*, 42(1), 166–172, **2012**.
 42. He, Y., Zhang, X., Liu, S., Hooton, R. D., Ji, T., Kong, Y., Impacts of Sulphates on Rheological Property and Hydration Performance of Cement Paste in the Function of Polycarboxylate Superplasticizer. *Construction and Building Materials*, 256, 119428, **2020**.
 43. He, Y., Zhang, X., Ji, T., Shui, L., Effect of Carboxylic Density on Sulfate Sensitivity of Polycarboxylate Superplasticizers. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 23(12), 5163–5172 (**2019**).
 44. Han, S., Plank, J., Mechanistic Study on the Effect of

Sulfate Ions on Polycarboxylate Superplasticisers in Cement. *Advances in Cement Research*, 25(4), 200–207 (2013).

45. Wu, H., Guo, H., Lei, J., Zhang, R., Liu, Y., Research on Synthesis and Action Mechanism of Polycarboxylate Superplasticizer. *Frontiers of Chemistry in China*, 2(3), 322–325, 2007.

46. He, Y., Zhang, X., Shui, L., Wang, Y., Gu, M., Wang, X., Peng, L., Effects of PCEs With Various Carboxylic Densities and Functional Groups on the Fluidity and Hydration Performances of Cement Paste. *Construction and Building Materials*, 202, 656–668, 2019.

47. Shu, X., Ran, Q., Liu, J., Zhao, H., Zhang, Q., Wang, X., Liu, J., Tailoring the Solution Conformation of Polycarboxylate Superplasticizer Toward the Improvement of Dispersing Performance in Cement Paste. *Construction and Building Materials*, 116, 289–298, 2016.

48. Pourchet, S., Liautaud, S., Rinaldi, D., Pochard, I., Effect of the Repartition of the PEG Side Chains on the Adsorption and Dispersion Behaviors of PCP in Presence of Sulfate. *Cement and Concrete Research*, 42(2), 431–439, 2012.

49. Zingg, A., Winnefeld, F., Holzer, L., Pakusch, J., Becker, S., Figi, R., Gauckler, L., Interaction of Polycarboxylate-Based Superplasticizers With Cements Containing Different C3A Amounts. *Cement and Concrete Composites*, 31(3), 153–162, 2009.

50. Pourchet, S., Comparet, C., Nicoleau, L., Nonat, A., Influence of PC Superplasticizers on Tricalcium Silicate Hydration. In *12th International Congress on the Chemistry of Cement – ICCC*, p. 000, 2007.

51. Chomyn, C., Plank, J., Impact of Different pH-Values of Polycarboxylate (PCE) Superplasticizer Solutions on Their Dispersing Effectiveness. *Construction and Building Materials*, 246, 118440, 2020.

52. Plank, J., Sachsenhauser, B., Experimental Determination of the Effective Anionic Charge Density of Polycarboxylate Superplasticizers in Cement Pore Solution. *Cement and Concrete Research*, 39(1), 1–5, 2009.

53. Borget, P., Galmiche, L., Le Meins, J. F., Lafuma, F., Microstructural Characterisation and Behaviour in Different Salt Solutions of Sodium Polymethacrylate-g-PEO Comb Copolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 260(1-3), 173–182, 2005.

54. Tan, H., Guo, Y., Ma, B., Li, X., Gu, B., Adsorbing Behavior of Polycarboxylate Superplasticizer in the Presence of the Ester Group in Side Chain. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(5), 743–749, 2017.

55. Sun, Z., Li, Z., Pang, M., Wu, L., Ge, H., Slow-Release

Effect of Polycarboxylate Superplasticizers With Various Functional Groups. *Journal of Building Materials*, 25(3), 263–269, 2022.

56. Witt, J., Plank, J., A Novel Type of PCE Possessing Silyl Functionalities. *ACI Special Publication*, 288, 1–14, 2012.

57. He, Y., Zhang, X., Hooton, R. D., Effects of Organosilane-Modified Polycarboxylate Superplasticizer on the Fluidity and Hydration Properties of Cement Paste. *Construction and Building Materials*, 132, 112–123, 2017.

58. Huang, J., Zhao, Y., Wang, X., Manuka, M., Hu, H., Ding, Z., Ma, B., Dispersing Silica Fume in Cementitious Materials by Silane Copolymerized Polycarboxylate Superplasticizer: On the Role of Dispersion Effectiveness as a Function of Silane Concentration. *Construction and Building Materials*, 326, 126832, 2022.

59. Qi, H., Ma, B., Tan, H., Su, Y., Jin, Z., Li, C., Luo, Z., Polycarboxylate Superplasticizer Modified by Phosphate Ester in Side Chain and Its Basic Properties in Gypsum Plaster. *Construction and Building Materials*, 271, 121566 (2021).

60. Stecher, J., Plank, J., Novel Concrete Superplasticizers Based on Phosphate Esters. *Cement and Concrete Research*, 119, 36–43 (2019).

61. Guan, J., Liu, X., Lai, G., Luo, Q., Qian, S., Zhan, J., Cui, S., Effect of Sulfonation Modification of Polycarboxylate Superplasticizer on Tolerance Enhancement in Sulfate. *Construction and Building Materials*, 273, 122095 (2021).

62. Sakai, E., Atarashi, D., Daimon, M., Interaction Between Superplasticizers and Clay Minerals. In *Proceedings of the 6th International Symposium on Cement & Concrete*, Vol. 2, pp. 1560–1566, 2006.

63. Jeknavorian, A. A., Jardine, L.; Ou, C. C., Koyata, H., Folliard, K., Interaction of Superplasticizers With Clay-Bearing Aggregates. *ACI Special Publication*, 217, 143–160, 2003.

64. Borralleras, P., Segura, I., Aranda, M. A., Aguado, A., Absorption Conformations in the Intercalation Process of Polycarboxylate Ether Based Superplasticizers Into Montmorillonite Clay. *Construction and Building Materials*, 236, 116657, 2020.

65. Tan, H., Gu, B., Ma, B., Li, X., Lin, C., Li, X., Mechanism of Intercalation of Polycarboxylate Superplasticizer Into Montmorillonite. *Applied Clay Science*, 129, 40–46, 2016.

66. Werani, M., Lei, L., Influence of Side Chain Length of MPEG-Based Polycarboxylate Superplasticizers on Their Resistance Towards Intercalation Into Clay Structures. *Construction and Building Materials*, 281, 122621, 2021.

67. Lei, L., Zhang, Y., Li, R., Specific Molecular Design of Polycarboxylate Polymers Exhibiting Optimal Compatibility With Clay Contaminants in Concrete. *Cement and Concrete Research*, 147, 106504, **2021**.
68. Chen, G., Lei, J., Du, Y.; Du, X., Chen, X., A Polycarboxylate as a Superplasticizer for Montmorillonite Clay in Cement: Adsorption and Tolerance Studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(6), 747–755, **2018**.
69. Tan, H., Gu, B.; Jian, S., Ma, B.; Guo, Y., Zhi, Z., Improvement of Polyethylene Glycol in Compatibility With Polycarboxylate Superplasticizer and Poor-Quality Aggregates Containing Montmorillonite. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 29(9), 04017131, **2017**.
70. Li, X. K., Zheng, D. F., Zheng, T., Lin, X. L., Lou, H. M., Qiu, X. Q., Enhancement Clay Tolerance of PCE by Lignin-Based Polyoxyethylene Ether in Montmorillonite-Contained Paste. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 49, 168–175, **2017**.
71. Xu, H., Sun, S., Wei, J., Yu, Q., Shao, Q., Lin, C., β -Cyclodextrin as Pendant Groups of a Polycarboxylate Superplasticizer for Enhancing Clay Tolerance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(37), 9081–9088, **2015**.
72. Lei, L.; Plank, J., A Concept for a Polycarboxylate Superplasticizer Possessing Enhanced Clay Tolerance. *Cement and Concrete Research*, 42(10), 1299–1306, **2012**.
73. Lei, L., Palacios, M., Plank, J., Jeknavorian, A. A., Interaction Between Polycarboxylate Superplasticizers and Non-Calcined Clays and Calcined Clays: A Review. *Cement and Concrete Research*, 154, 106717, **2022**.

مروری بر ویتیرمها: ساختار، خواص، کاربردها و چشم‌اندازهای آینده

محمدجواد فطرس^۱، جعفر خادم‌زاده یگانه^{۲*}

۱. تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر

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

چکیده ...

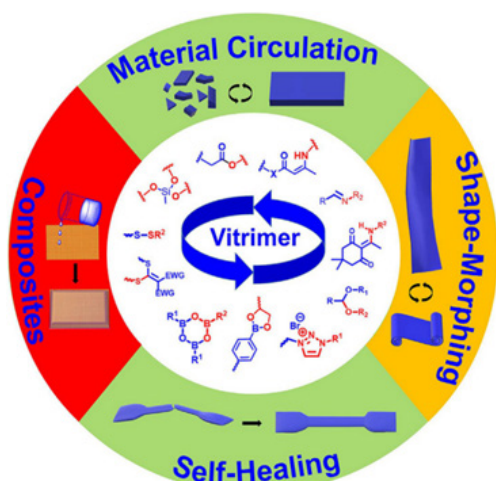
ویتیرمها به عنوان نسل نوینی از شبکه‌های کووالانسی دینامیک، ترکیبی منحصر به فرد از ویژگی‌های گرماسخت‌ها و گرمانرم‌ها را در خود جای داده‌اند. برخلاف گرماسخت‌های سنتی که پس از پخت، غیرقابل بازیافت و غیرقابل فرآوری هستند، ویتیرمها از طریق واکنش‌های تبادلی پیوند در دماهای بالا قادر به بازآرایی توپولوژیک شبکه هستند، در حالی که پایداری مکانیکی خود را حفظ می‌کنند. این ویژگی موجب شده است که ویتیرمها گزینه‌ای ارزشمند برای تحقق اقتصاد چرخشی پلیمرها، بازیافت مکانیکی و شیمیایی، فرآوری مجدد، خودترمیمی و تولید کامپوزیت‌های پیشرفته باشند. در دهه اخیر، دامنه شیمی ویتیرمها فراتر از سامانه‌های اپوکسی گسترش یافته و شبکه‌های پلی‌استری، پلی‌یورتانی و زیست‌پایه نیز معرفی شده‌اند. این تنوع ساختاری، فرصت‌های جدیدی در کاربردهایی نظیر چسب‌ها، پوشش‌ها، الکترونیک انعطاف‌پذیر و مهندسی پزشکی فراهم ساخته است. با این وجود، چالش‌هایی همچون وابستگی به کاتالیزورهای فلزی، دمای بالای تعویض توپولوژیک (Tv)، محدودیت در خواص مکانیکی، خزش و مقیاس‌پذیری صنعتی همچنان مانع از تجاری‌سازی گسترده این مواد شده است. این مقاله مروری با هدف ارائه تصویری جامع از اصول شیمیایی و سازوکارهای تبادلی پیوند، انواع ویتیرمها و خواص مشخصه آن‌ها تدوین شده است. همچنین آخرین دستاوردهای تحقیقاتی، کاربردهای نوظهور و چالش‌های کلیدی مطرح می‌شوند. در نهایت، چشم‌انداز آینده با تأکید بر توسعه سامانه‌های کاتالیزور آزاد، طراحی مونومرهای زیست‌پایه و بهره‌گیری از نانوپرکننده‌ها برای ارتقای عملکرد مکانیکی و پایداری محیط‌زیستی ترسیم شده است. این افق نویدبخش به کارگیری گسترده ویتیرمها در صنایع پیشرفته و پایدار آینده خواهد بود.

واژه‌های کلیدی:

ویتیرمر،
شبکه کووالانسی دینامیک،
خودترمیمی،
بازیافت پلیمرها،
مواد زیست‌پایه

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

khademzadeh@qut.ac.ir



شکل ۱ خواص و قابلیت‌های ارزشمند ویتریمرها [۴].

مرور جامع پیشرفت‌های اخیر در زمینه ویتریمرها برای جامعه علمی و صنایع کاربردی ضروری است.

۲ مبانی و سازوکار ویتریمرها

ویتریمرها به‌عنوان زیرمجموعه‌ای از شبکه‌های کووالانسی دینامیک معرفی شده‌اند که در آن‌ها پیوندهای کووالانسی امکان بازآرایی در دماهای بالا را دارند. برخلاف گرماسخت‌های کلاسیک که دارای ساختار صلب و غیرقابل تغییر هستند، ویتریمرها می‌توانند در شرایط حرارتی مناسب توپولوژی شبکه خود را بازآرایی کنند، بدون آنکه چگالی اتصالات عرضی کاهش یابد. این ویژگی منحصر به فرد موجب می‌شود که ویتریمرها در دماهای پایین خواص مکانیکی مشابه گرماسخت‌ها را داشته باشند، در حالی که در دماهای بالا مانند ماده گرانش‌کشسان جریان‌پذیر عمل کنند. نخستین بار محققان در سال ۲۰۱۱ این مفهوم را معرفی کردند و نشان دادند که یک شبکه اپوکسی-انیدریدی می‌تواند از طریق واکنش‌های تبادل استری در حضور کاتالیزگر فلزی بازآرایی شده و رفتار گرانش‌روی آن شباهتی چشمگیر به تغییر گرانش‌روی شیشه سیلیکایی داشته باشد [۳]. شبکه‌های کووالانسی دینامیک به‌طور کلی بر اساس نوع سازوکار تبادل پیوند به دو دسته تجزیه‌کننده و مشارکتی تقسیم می‌شوند که در شکل ۲ طرح‌واره آن قابل مشاهده است.

۲-۱ سازوکار تجزیه‌کننده

در سازوکار تجزیه‌کننده، پیوندها ابتدا شکسته و سپس دوباره تشکیل می‌شوند. این فرایند باعث کاهش موقت در چگالی اتصالات عرضی و در نتیجه افت ناگهانی خواص مکانیکی می‌شود. نمونه‌ای از این سامانه‌ها واکنش‌های برگشت‌پذیر دیلر-

۱ مقدمه

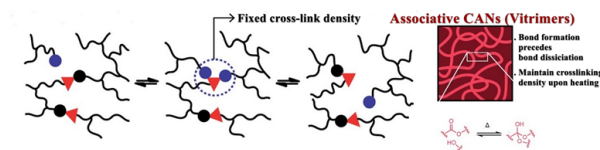
پلیمرهای شبکه‌ای یا گرماسخت به دلیل استحکام مکانیکی بالا، مقاومت حرارتی و مقاومت شیمیایی، نقش حیاتی در صنایع پیشرفته دارند. با این حال، خاصیت غیرقابل ذوب و غیرقابل انحلال این مواد پس از فرایند پخت چالش‌هایی در زمینه بازیافت، فرایندپذیری مجدد و پایداری زیست‌محیطی ایجاد می‌کند؛ به‌طوری‌که در پایان عمر، این گرماسخت‌ها غالباً به زباله‌های غیرقابل استفاده تبدیل می‌شوند و امکان بازفرآوری آن‌ها مانند گرمانرم‌ها وجود ندارد.

در پاسخ به این چالش‌ها، طی یک دهه اخیر توجه بسیاری به توسعه شبکه‌های کووالانسی دینامیک (Covalent Adaptable Networks (CANs)) جلب شده است. برخلاف گرماسخت‌های کلاسیک، در این شبکه‌ها پیوندهای کووالانسی توانایی بازآرایی در شرایط خاص مانند گرما یا حضور کاتالیزگر را دارند. بسته به سازوکار تبادل، این شبکه‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند: شبکه‌های تجزیه‌کننده (Dissociative): پیوندها ابتدا شکسته و سپس دوباره تشکیل می‌شوند [۱].

شبکه‌های مشارکتی (Associative): پیوندها از طریق واکنش‌های تبادل پیوند (Bond Exchange Reaction) بازآرایی می‌شوند بدون اینکه ساختار کلی شبکه تغییری کند [۲].

در سال ۲۰۱۱، گروه لیبلر اصطلاح ویتریمر (Vitrimer) را در مقاله‌ای معرفی کرد. آن‌ها شبکه‌ای اپوکسی-انیدریدی را با حضور کاتالیزگر Zn^{2+} توسعه دادند که در دماهای پایین مثل گرماسخت صلب می‌ماند، اما در دماهای بالا به‌واسطه فعال‌شدن واکنش تبادل استری، رفتار گرانش‌کشسان مشابه شیشه دارد [۳]. از آن زمان تاکنون، ویتریمرها در گستره‌ای از شیمی‌های دینامیک مانند تبادل استری در شبکه‌های اپوکسی و پلی‌استر، تبادل دی‌سولفید، ایمین، اورتان و بُرونیک‌استر توسعه یافته‌اند که هرکدام خصوصیات متفاوتی از نظر سرعت تبادل، پایداری حرارتی و مقاومت به خزش ارائه می‌کنند [۴ و ۵].

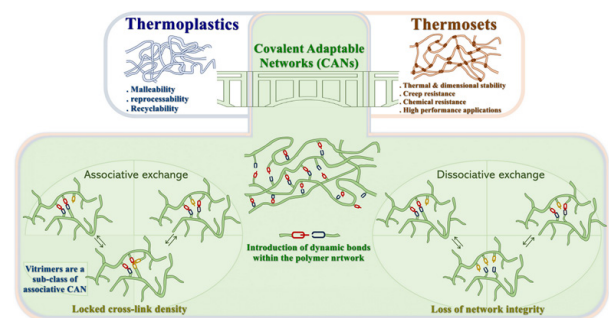
اهمیت ویژه ویتریمرها در توانایی آن‌ها برای پاسخ به چالش‌های اقتصاد چرخشی است. این مواد قابلیت‌های ارزشمندی مانند بازیافت مکانیکی، بازیافت شیمیایی، خودترمیمی و شکل‌دهی مجدد را در کنار ویژگی‌های ساختاری گرماسخت‌ها ارائه می‌دهند که طرح‌واره‌ی آن در شکل ۱ قابل مشاهده است. بنابراین، برای کاربردهای مانند چسب‌ها، پوشش‌ها، کامپوزیت‌های الیاف کربن، چاپ سه‌بعدی و مواد زیست‌پایه بسیار جذابند [۴ و ۵]. با وجود این پیشرفت‌ها، مواردی مانند کنترل سرعت واکنش‌های تبادل، مبارزه با خزش در دمای کاربری و مقیاس‌پذیری صنعتی (Industrial Scalability) هنوز چالش‌برانگیزند. از این رو،



شکل ۴ شبکه کووالانسی اشتراکی که با حفظ چگالی اتصالات عرضی همراه است [۷ و ۸].

این دما مرزی میان رفتار جامد مانند گرماسخت‌ها و حالت جریان‌پذیر گرانوکشسان است. زیر T_v ، سرعت واکنش‌های تبادل پیوند بسیار پایین بوده و شبکه به صورت ساختار ثابت باقی می‌ماند، اما بالای T_v ، واکنش‌ها به اندازه کافی سریع هستند تا بازآرایی توپولوژیک در مقیاس زمانی آزمایش مشاهده شود. اندازه‌گیری T_v معمولاً از طریق آزمون‌های رئولوژیکی مانند آزمایش آسایش تنش یا بررسی تغییرات گرانیوی با دما انجام می‌شود. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، با افزایش دما گرانیوی ماده کاهش یافته و منحنی‌های رئولوژیکی رفتار آرنیوسی مشخصی را نشان می‌دهند [۷].

به‌طور کلی، تمایز میان سازوکارهای تجزیه‌کننده و اشتراکی نقشی بنیادی در تعیین خواص و ویتیرمها دارد. در حالی که



شکل ۲ شبکه‌های کووالانسی دینامیک (CAN) با برخورداری از سازوکارهای تبادل پیوند مشارکتی و تجزیه‌کننده، ترکیبی از مزایای گرمانرم‌ها و گرماسخت‌ها را ارائه می‌دهند [۶].

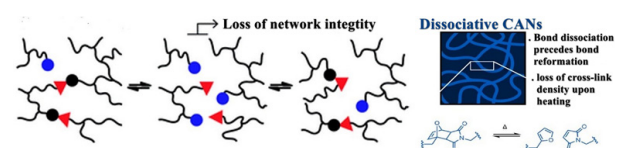
آدلر (Diels-Alder) هستند که در آن‌ها پیوندهای تشکیل شده در دماهای بالا شکسته شده و سپس در هنگام سرد شدن دوباره تشکیل می‌شوند. همان‌طور که در شکل ۳ مربوط به مقاله دینیسن و همکاران نشان داده شده است [۷]، در طول فرایند تجزیه‌کننده، شبکه برای مدتی از حالت سه‌بعدی به حالت آزادتر تبدیل می‌شود و همین موضوع منجر به کاهش مقاومت مکانیکی می‌شود.

۲-۲ سازوکار اشتراکی

در مقابل، سازوکار اشتراکی که اساس ویتیرمها را تشکیل می‌دهد، به این صورت عمل می‌کند که پیوند جدید پیش از شکستن پیوند قبلی شکل می‌گیرد. در نتیجه، چگالی شبکه ثابت باقی مانده و ماده خواص مکانیکی خود را در حین بازآرایی حفظ می‌کند. این سازوکار با عنوان واکنش تبادل پیوند شناخته می‌شود و می‌تواند شامل شیمی‌های متنوعی نظیر تبادل استری، تبادل دی‌سولفید یا واکنش‌های ایمنی باشد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، در فرایند اشتراکی همواره پیوندی جدید جایگزین پیوندی قدیمی می‌شود و بنابراین ساختار شبکه پایدار باقی می‌ماند [۸].

۲-۳ انتقال انجماد توپولوژی

یکی از مفاهیم کلیدی در توصیف رفتار ویتیرمها، انتقال انجماد توپولوژی (Topology Freezing Transition (T_v)) است.



شکل ۳ شبکه کووالانسی تجزیه‌کننده که با کاهش موقت در چگالی اتصالات عرضی همراه است [۷ و ۸].

شکل ۵ نمایش رفتار گرانوکشسان ویتیرمها:

با $T_g < T_v$ (a): با افزایش دما، ماده از حالت جامد شیشه‌ای ($T < T_g$) به الاستومر ($T_g < T < T_v$) و سپس به مایع گرانوکشسان ($T > T_v$) با سینتیک آرنیوسی تغییر می‌کند ($T_v < T_g$); با گرم کردن، ماده از جامد شیشه‌ای به مایع گرانوکشسان تبدیل می‌شود؛ گرانیوی ابتدا تحت کنترل انتشار (WLF) و سپس تحت کنترل سینتیک تبادل آرنیوس قرار می‌گیرد [۷].

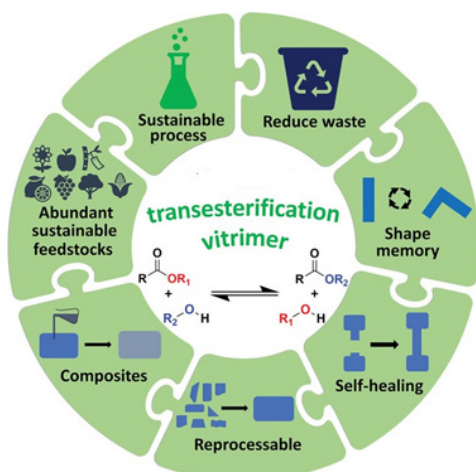
انعطاف پذیری حرارتی بالاتر و کاهش سختی شبکه، امکان شکل دهی در دماهای پایین تر را فراهم می کنند.

سازوکار غالب در این سامانه ها، واکنش تبادل استری است که در حضور حرارت و اغلب با کمک کاتالیزگرهای فلزی مانند Zn^{2+} یا Ti^{4+} فعال می شود. این واکنش دینامیک به شبکه اجازه می دهد تا تحت بار مکانیکی، پیوندهای کووالانسی به طور موقت جابه جا شوند و سپس دوباره تشکیل شوند. بدین ترتیب، ماده قادر است تنش های اعمال شده را به صورت مؤثر در سراسر شبکه توزیع کند و تغییر شکل های قابل توجهی را بدون شکست یا تخریب دائمی ساختار تجربه کند.

به واسطه این ویژگی ها، ویتریمرهای پلی استری گزینه ای بسیار مناسب برای قالب گیری حرارتی، تولید کامپوزیت های سبک، پوشش های مقاوم در برابر حرارت و قطعات قابل بازیافت محسوب می شوند. همچنین پتانسیل استفاده آن ها در صنایع حمل و نقل، بسته بندی و مهندسی پزشکی در حال گسترش است، چرا که ترکیب فرایند پذیری حرارتی بالا با پایداری مکانیکی مطلوب می تواند محدودیت های گرماسخت های کلاسیک را برطرف کند [۱۰]. در شکل ۶ برخی از خواص و کاربردهای ویتریمرهای استری قابل مشاهده است.

۳-۳ ویتریمرهای پلی یورتانی

ویتریمرهای پلی یورتانی بر پایه شبکه های اورتانی ساخته می شوند که توانایی تبادل پیوندهای کربامات یا اوره را دارند. حضور این پیوندهای کووالانسی دینامیک موجب می شود که این مواد ترکیبی منحصربه فرد از خواص مکانیکی برجسته، انعطاف پذیری و خودترمیمی را ارائه دهند.



شکل ۶ تبادل پیوندهای استری در سامانه های ویتریمری استری از طریق سازوکار تبادل استری و مزایای آن [۱۱].

شبکه های تجزیه کننده قابلیت بازآرایی سریع اما با افت موقتی در چگالی شبکه را دارند، ویتریمرهای اشتراکی توانسته اند با حفظ پایداری مکانیکی و در عین حال قابلیت پردازش مجدد، جایگاه ویژه ای در میان مواد نوظهور پلیمری به دست آورند.

۳ انواع ویتریمرها

ویتریمرها، به عنوان پلیمرهای شبکه ای با پیوندهای کووالانسی دینامیک، توانایی منحصربه فرد تغییر شکل و جریان پذیری در حالت جامد را دارند، بدون اینکه ساختار شبکه اصلی از بین برود. این ویژگی ها آن ها را به گزینه ای ایده آل برای کاربردهای بازیافت پذیر، خودترمیمی و مواد شکل پذیر تبدیل کرده است. انواع ویتریمرها را می توان بر اساس ماتریس پلیمری و سازوکار تبادل پیوند به دسته های زیر تقسیم کرد.

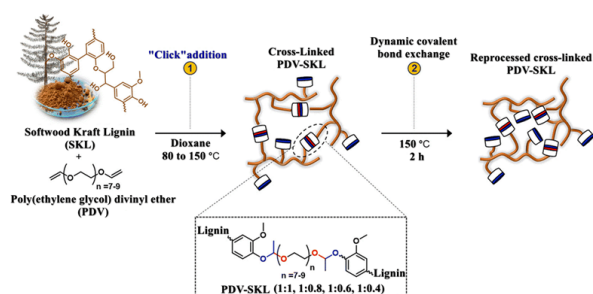
۳-۱ ویتریمرهای پایه اپوکسی

ویتریمرهای اپوکسی از رزین های اپوکسی در ترکیب با سخت کننده های (Curing Agent) مناسب ساخته می شوند و به واسطه ساختار شبکه ای سه بعدی محکم خود، دارای استحکام مکانیکی بالا و مقاومت حرارتی قابل توجه هستند. ویژگی متمایز این سامانه ها، حضور پیوندهای کووالانسی مانند پیوندهای استری یا اورتانی است که امکان تبادل شیمیایی را در دماهای بالاتر از دمای تعویض توپولوژیک فراهم می سازد. در محدوده دمایی پایین تر از T_v ، این مواد رفتاری جامد و الاستیک مشابه گرماسخت های کلاسیک دارند. اما با افزایش دما و فعال شدن واکنش های تبادل، شبکه به تدریج قادر به بازآرایی توپولوژیک می شود و ماده رفتار گرانشان از خود نشان می دهد. این گذار دمایی، کلید اصلی در تمایز ویتریمرهای اپوکسی از دیگر گرماسخت هاست و قابلیت های منحصربه فردی را برای آن ها ایجاد می کند.

از جمله مهم ترین پیامدهای این ویژگی می توان به بازیافت پذیری مکانیکی و شیمیایی، شکل دهی مجدد و قابلیت خودترمیمی اشاره کرد. به همین دلیل، ویتریمرهای اپوکسی در حوزه های متنوعی همچون پوشش های مقاوم، چسب های صنعتی و کامپوزیت های تقویت شده با الیاف به عنوان موادی نوظهور و امیدبخش مطرح شده اند [۹].

۳-۲ ویتریمرهای پلی استری

ویتریمرهای پلی استری از شبکه های پلیمری بر پایه پلی استر تشکیل می شوند که قابلیت تبادل پیوندهای استری را دارند. این دسته از ویتریمرها در مقایسه با ویتریمرهای اپوکسی، به دلیل



شکل ۸ نمونه‌هایی از ویتیرمهای زیست‌پایه (روغن سویا و لیگنین) [۱۶].

زیست‌پایه می‌توانند بسته به شرایط محیطی، هم قابلیت دوام بالا و هم تخریب سازگار با محیط را از خود نشان دهند [۱۴]. این ویژگی‌های منحصربه‌فرد، ویتیرمهای زیست‌پایه را به گزینه‌ای امیدبخش برای کاربردهای متنوع تبدیل کرده است؛ از جمله بسته‌بندی‌های زیست‌تخریب‌پذیر، کاشتنه‌ها و داربست‌های پزشکی و سایر محصولات پایدار محیطی. در نتیجه، توسعه این دسته از ویتیرمها می‌تواند گامی مهم در راستای تحقق اقتصاد چرخشی پلیمرها و کاهش اثرات زیست‌محیطی ناشی از مصرف گسترده پلاستیک‌های سنتزی باشد [۱۵ و ۱۶]. در شکل ۸ نمونه‌های از ویتیرمهای زیست‌پایه قابل مشاهده هستند.

۴ کاربردها و خواص ویتیرمها

ویتیرمها به‌عنوان نسلی نوین از شبکه‌های پلیمری دینامیک، به‌دلیل ترکیب منحصربه‌فردی از خواص گرماسخت‌ها و گرمانرم‌ها، پتانسیل وسیعی در حوزه‌های مختلف صنعتی و علمی دارند. در ادامه، مهم‌ترین دسته‌های کاربردی آن‌ها بررسی می‌شود.

۴-۱ باز یافت و اقتصاد چرخشی پلیمرها

یکی از برجسته‌ترین ویژگی‌های ویتیرمها، قابلیت باز یافت و پردازش مجدد آن‌هاست. برخلاف گرماسخت‌های کلاسیک که پس از مصرف غیرقابل باز یافت هستند و به ضایعات غیرقابل استفاده تبدیل می‌شوند، ویتیرمها با اتکا به واکنش‌های تبادل پیوند می‌توانند در دماهای بالا دوباره باز آرایشی شده و به ساختاری تازه تبدیل شوند. این خاصیت جایگاه ویتیرمها را در تحقق اقتصاد چرخشی پلیمرها بسیار مهم ساخته است. به‌عنوان نمونه، شبکه‌های اپوکسی-انیدریدی پس از باز یافت و قالبگیری حرارتی مجدد، یکپارچگی مکانیکی خود را بازیافتند و حتی پس از چندین چرخه، کاهش محسوسی در خواص مکانیکی مشاهده نشد. همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده

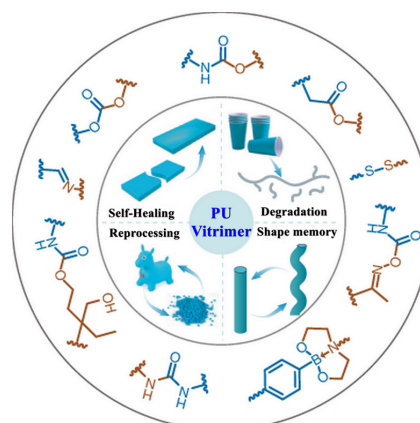
سازوکار تبادل در این سامانه‌ها عمدتاً از طریق واکنش‌های حرارتی و کاتالیزوری صورت می‌گیرد. در دماهای بالاتر از دمای تعویض توپولوژیک شبکه قادر است پیوندهای کووالانسی خود را بدون کاهش چگالی اتصالات عرضی باز آرایشی کند. این پدیده موجب می‌شود که ماده در دماهای بالا ویژگی‌های شکل‌پذیری و جریان‌پذیری به دست آورد، در حالی که استحکام و یکپارچگی شبکه حفظ می‌شود [۱۲].

به‌واسطه این خصوصیات، ویتیرمهای پلی‌یورتانی برای طیف وسیعی از کاربردهای صنعتی مورد توجه قرار گرفته‌اند. از جمله می‌توان به پوشش‌های مقاوم، چسب‌های پیشرفته، قطعات صنعتی انعطاف‌پذیر، کف‌پوش‌ها و المان‌های مهندسی مکانیکی اشاره کرد. ترکیب مقاومت، انعطاف‌پذیری و خودترمیمی این سامانه‌ها، آن‌ها را به گزینه‌ای جذاب برای صنایع ساختمانی، خودروسازی و الکترونیک تبدیل کرده است. در شکل ۷ برخی از خواص و کاربردهای ویتیرمهای استری قابل مشاهده است [۱۳].

۳-۴ ویتیرمهای زیست‌پایه

ویتیرمهای زیست‌پایه از منابع تجدیدپذیر طبیعی مانند قندها، لیگنین، روغن‌های گیاهی و پلیمرهای زیست‌تجدیدپذیر نظیر پلی‌لاکتیک اسید ساخته می‌شوند. این دسته از مواد علاوه بر حفظ بسیاری از خواص مکانیکی و گرانش‌کشان مشابه هم‌تایان سنتزی خود، مزیت مهمی چون پایداری زیست‌محیطی را نیز ارائه می‌دهند و در کاهش وابستگی به منابع فسیلی نقش کلیدی ایفا می‌کنند.

شبکه‌های کووالانسی این ویتیرمها غالباً از طریق تبادل پیوندهای استری یا اوره قادر به باز آرایشی هستند. این فرایندها امکان بازیافت مکانیکی و شیمیایی را در کنار زیست‌تخریب‌پذیری کنترل‌شده فراهم می‌سازند. بدین ترتیب، ویتیرمهای

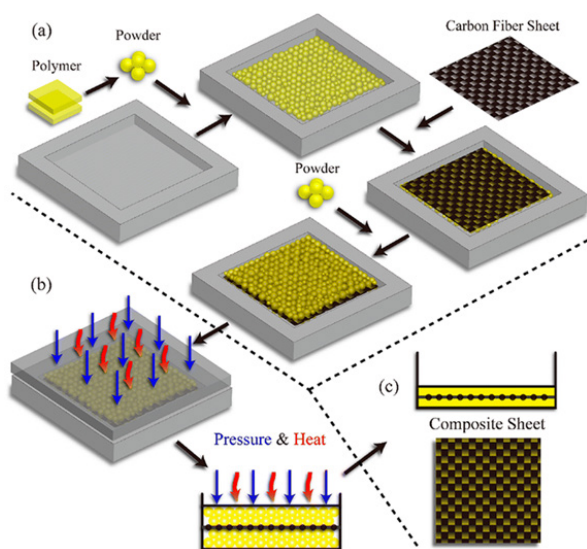


شکل ۷ ویتیرمهای پلی‌یورتانی و برخی خواص آن‌ها [۱۳].

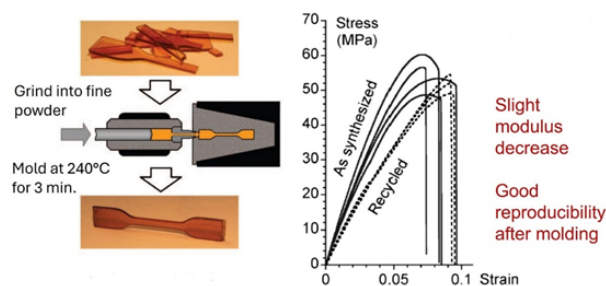
بسته‌بندی است. افزودن نانوذرات تقویت‌کننده مانند نانوسیلیکا، گرافن یا نانوالیاف کربن به شبکه‌های ویتیرمر موجب افزایش مدول، استحکام کششی و مقاومت حرارتی می‌شود، در حالی که قابلیت فرایند مجدد و بازیافت آن‌ها همچنان حفظ می‌شود. توسعه کامپوزیت‌های پیشرفته مبتنی بر ماتریس ویتیرمر، به‌ویژه کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف کربن و نانوپرکننده‌ها، یکی از جهت‌گیری‌های کلیدی تحقیقات اخیر است؛ زیرا ویتیرمرها در عین حفظ خواص مکانیکی بالا امکان فرایند مجدد و بازیافت را نیز فراهم می‌کنند. مرور جامع اخیر تصویری از چشم‌انداز و چالش‌های این حوزه ارائه می‌دهد و مسیرهای طراحی ماتریس، اصلاح سطح لیف، و راهبردهای ادغام نانوپرکننده‌ها را برای حصول تعادل میان توان مکانیکی و قابلیت تبادل پیوند تشریح می‌کند. مطالعات تجربی نشان داده‌اند که با طراحی مناسب رابط لیف-زمنه می‌توان پس از چرخه‌های مکانیکی یا حرارتی، بازسازی اتصال بین لایه‌ها را فراهم کرد و بخش قابل توجهی از خواص مکانیکی اولیه را بازیابی کرد که نمونه‌ای از این طراحی در شکل قابل مشاهده است [۱۸]. شکل ۱۱ نمونه‌ای از فرایند ساخت کامپوزیت ویتیرمری را نشان می‌دهد.

۴-۴ مهندسی پزشکی و زیست‌پزشکی

در سال‌های اخیر، ویتیرمرهای زیست‌پایه به‌عنوان یکی از امیدبخش‌ترین نسل‌های پلیمرهای هوشمند برای کاربردهای



شکل ۱۱ فرایند ساخت کامپوزیت ویتیرمری: (a) قرارگیری پودر ویتیرمر و الیاف کربن در قالب؛ (b) اعمال فشار و حرارت برای ذوب و ادغام؛ (c) جداسازی نمونه کامپوزیت از قالب [۱۸].



شکل ۹ خواص مکانیکی قابل قبول ویتیرمر اپوکسی-انیدریدی پس از بازیافت و قالب‌گیری مجدد [۳].

می‌شود، قطعات خردشده ویتیرمر تحت قالب‌گیری دوباره به نمونه منسجمی تبدیل شدند [۳].

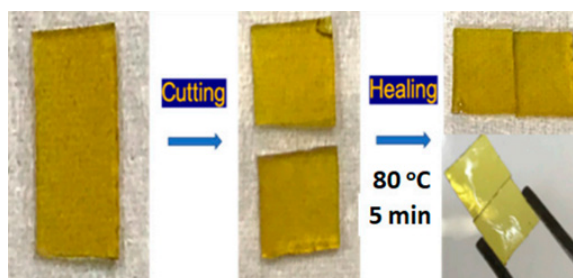
۴-۲ خودترمیمی و کاربرد در پوشش‌ها و چسب‌ها

ویژگی دیگر ویتیرمرها، قابلیت خودترمیمی است که ناشی از بازآرایی پیوندهای کووالانسی دینامیک است. این قابلیت باعث می‌شود ترک‌ها یا خراش‌های ایجادشده در سطح مواد تحت شرایط حرارتی مناسب ترمیم شوند، بدون آنکه نیاز به افزودنی یا عامل خارجی باشد. چنین رفتاری به‌ویژه در حوزه پوشش‌ها و چسب‌ها اهمیت دارد، زیرا افزایش طول عمر، کاهش هزینه‌های تعمیر و حفظ عملکرد را تضمین می‌کند.

به‌طور مثال، رانا و همکاران در مرور جامع گزارش کردند که ویتیرمرهای بر پایه‌های مختلف از جمله ویتیرمرهای بر پایه اپوکسی، پس از آسیب سطحی یا حتی پاره‌شدن کامل، با عملیات حرارتی ساده می‌توانند ساختار خود را ترمیم کنند و هر چه این آسیب سطحی تر باشد، ترمیم ساختار عمیق‌تر خواهد بود. شکل ۱۰ بیانگر خاصیت خودترمیم‌شوندگی نمونه‌ی ویتیرمری بر پایه اپوکسی در اثر حرارت است [۱۷].

۴-۳ کامپوزیت‌های پیشرفته

توسعه کامپوزیت‌های پیشرفته مبتنی بر ویتیرمر یکی از زمینه‌های روبه‌رشد در صنایع مختلف از جمله هوافضا، خودرو و



شکل ۱۰ خاصیت خودترمیم‌شوندگی نمونه‌ای از ویتیرمر پایه اپوکسی [۱۷].

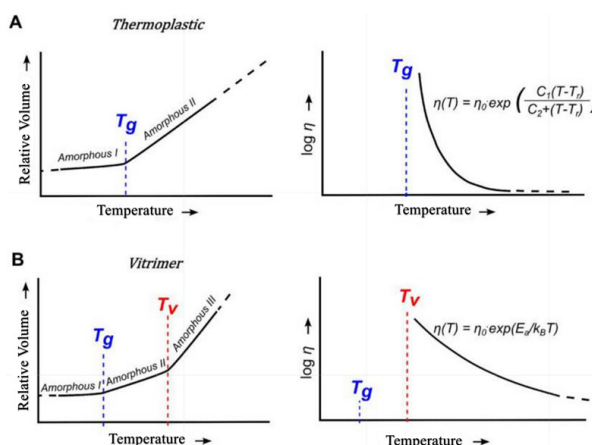
حرارتی و آزمون‌های شبکه معمولاً لازم است. جمع‌بندی‌های بنیادی و تعریف‌های کلیدی مانند دمای تعویض توپولوژیکی و تمایز آن از دمای انتقال شیشه‌ای در مرورهای مراجع آمده و چارچوبی برای انتخاب آزمون‌ها فراهم می‌کند [۷ و ۲۰].

۵-۱ رئولوژی خطی و غیر خطی

در ویتریمرها، نرخ تبادل پیوندها عامل کلیدی در تعیین زمان‌های آسایش (τ^*) و در نتیجه گرانیوی مؤثر شبکه است. بررسی رفتار دینامیکی این مواد در ناحیه خطی معمولاً از طریق آزمون‌های آسایش تنش و نوسانی با دامنه کوچک (SAOS) انجام می‌گیرد. نتایج این آزمون‌ها نشان می‌دهد که زمان مشخصه آسایش (τ^*) در ویتریمرها از رابطه آرنیوس تبعیت می‌کند.

این رفتار، امضای متمایزکننده‌ای برای ویتریمرها محسوب می‌شود؛ چراکه در پلیمرهای گرمانرم کلاسیک، وابستگی گرانیوی به دما بر اساس معادله Williams-Landel-Ferry Equation (WLF) توصیف می‌شود. به عبارت دیگر، در حالی که گرمانرم‌ها در دماهای بالاتر از T_g گرانیوی با رفتار WLF از خود نشان می‌دهند، ویتریمرها در دماهای بالاتر از T_v رفتار گرانیوی آرنیوسی دارند [۲۰].

همان‌طور که در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود، افزایش دما موجب تفاوت آشکار در پاسخ گرانیوی میان ویتریمرها و مواد گرمانرم می‌شود. در ویتریمرها، فعال شدن واکنش‌های تبادل کووالانسی منجر به کاهش نمایی گرانیوی با دما می‌شود، در حالی که در گرمانرم‌ها این تغییرات با الگوی WLF دنبال می‌شود [۲۱].



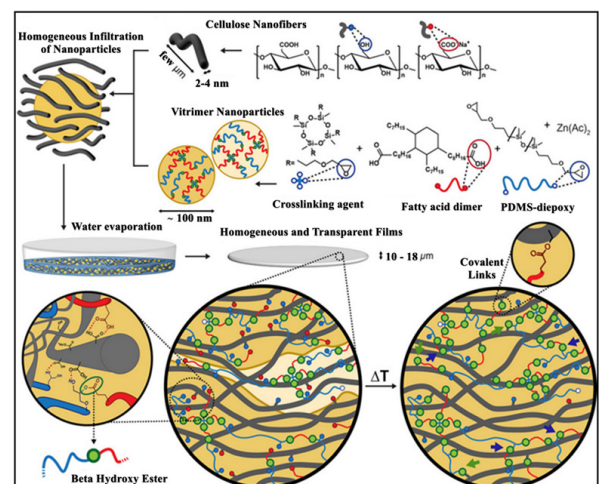
شکل ۱۳ مقایسه رفتار گرانیوی-دما در گرمانرم آمورف و ویتریمر: در $T > T_g$ ، گرانیوی از معادله WLF پیروی می‌کند، در حالی که در $T > T_v$ برای ویتریمرها تبادل پیوند جریان‌پذیری را ممکن ساخته و گرانیوی از معادله آرنیوس تبعیت می‌کند [۲۱].

زیست‌پزشکی مطرح شده‌اند. این مواد ترکیبی منحصربه‌فرد از پایداری مکانیکی بالا، زیست‌سازگاری و توانایی بازآرایی توپولوژیک را ارائه می‌دهند. همان‌طور که در طرح‌واره‌های گزارش شده توسط کائور و همکاران مشاهده می‌شود، راهبردهای مختلف طراحی ویتریمرهای زیست‌پایه شامل انتخاب مونومرهای زیست‌تجدیدپذیر و معرفی گروه‌های دینامیک کووالانسی است که امکان خودترمیمی، بازیابی شکل و تخریب کنترل‌شده را فراهم می‌کنند.

این توانایی‌ها سبب می‌شوند ویتریمرهای زیست‌پایه به گزینه‌ای ایده‌آل برای داربست‌های مهندسی بافت و کاشتینه‌های زیست‌تخریب‌پذیر تبدیل شوند. به عنوان مثال، داربست‌های ساخته‌شده از این ویتریمرها پس از اعمال تنش مکانیکی یا تغییر شکل، می‌توانند با اعمال تیمار حرارتی به حالت اولیه بازگردند و ساختار خود را ترمیم کنند. این ویژگی در کنار قابلیت تجزیه در محیط زیست، موجب می‌شود که چنین داربست‌هایی ضمن حمایت مکانیکی از بافت در حال ترمیم، در طول زمان به صورت طبیعی تخریب شده و جای خود را به بافت بازسازی شده بدهند. شکل ۱۲ نمونه‌ای ویتریمرهای زیست‌پایه و زیست‌تخریب‌پذیر و مناسب برای مهندسی پزشکی و مهندسی بافت را نشان می‌دهد [۱۹].

۵ روش‌های شناسایی ویتریمرها

ارزیابی تجربی ویتریمرها باید هم‌زمان دو جنبه را پوشش دهد: (۱) شیمی تبادل پیوند (۲) پیامدهای رئولوژیکی-مکانیکی ناشی از بازآرایی توپولوژیک. از این رو، صفحه‌ای چندروشی شامل رئولوژی، تحلیل مکانیکی-دینامیکی، طیف‌سنجی، آزمون



شکل ۱۲ نمونه‌ی ویتریمرهای زیست‌پایه و زیست‌تخریب‌پذیر مناسب برای مهندسی پزشکی و مهندسی بافت [۱۹].

می شوند. به عنوان مثال، طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه و رامان برای ردیابی شیمی تبادل مانند تبادل استری در شبکه های اپوکسی-انیدرید بسیار کارآمد هستند. در این آزمون ها، کاهش شدت پیوندهای مربوط به گروه های هیدروکسیل (OH) و هم زمان جابه جایی یا افزایش پیوندهای مشخصه استر (C=O) به وضوح نشان دهنده پیشرفت واکنش های تبادل است. علاوه بر این، طیف سنجی تشدید مغناطیسی هسته ای حالت جامد $\text{Solid-state Nuclear Magnetic Resonance (ssNMR)}$ به ویژه در ترکیب با آزمایش های تبادل (Exchange Spectroscopy, EXSY) یا ردیابی هسته های خاص (مانند ^{31}P در سامانه های فسفات)، امکان آشکارسازی مستقیم فرایند تبادل پیوندی را فراهم می کند. این قابلیت موجب شده ssNMR یکی از محدود روش هایی باشد که می تواند اطلاعات مکانیکی-شیمیایی و ساختاری را هم زمان آشکار سازد و به درک سازوکارهای بازآرایی توپولوژیک کمک کند [۲۴].

۴-۵ آزمون های شبکه: تورم/ژل/جزء محلول و چگالی اتصالات عرضی

به دلیل سازوکار تبادل مشارکتی، ویتیرمها در هنگام جریان پذیری در دماهای بالا، چگالی اتصالات عرضی خود را حفظ می کنند. این ویژگی یکی از تفاوت های کلیدی ویتیرمها با شبکه های تجزیه کننده است که در آن ها چگالی شبکه به طور موقت کاهش می یابد. برای بررسی این خاصیت، معمولاً از آزمون های تورم همراه با محاسبات فلوری-رنر و همچنین سنجش جزء محلول/ژل استفاده می شود. نتایج این آزمون ها نشان می دهد که حتی پس از چرخه های حرارتی یا فرایندی متعدد، میزان اتصالات عرضی در ویتیرمها ثابت باقی می ماند و ماده در برابر زوال ساختاری مقاوم است.

مطالعات کلاسیک و تحقیقات ارتقایافته، به ویژه بر روی پلی اولفین های تبدیل شده به ویتیرم، این رفتار را به خوبی مستند کرده اند. این پژوهش ها نشان داده اند که «حفظ اتصال» نه تنها در شرایط تعادل، بلکه حتی تحت تنش مکانیکی نیز قابل مشاهده است [۳].

۶ چالش ها و مسیرهای آینده ویتیرمها

با وجود پیشرفت های چشمگیر در توسعه ویتیرمها و معرفی آن ها به عنوان نسل جدیدی از شبکه های کووالانسی دینامیک، هنوز چالش های بنیادی و کاربردی متعددی باقی مانده که مسیر تحقیقات آینده را تعیین می کنند.

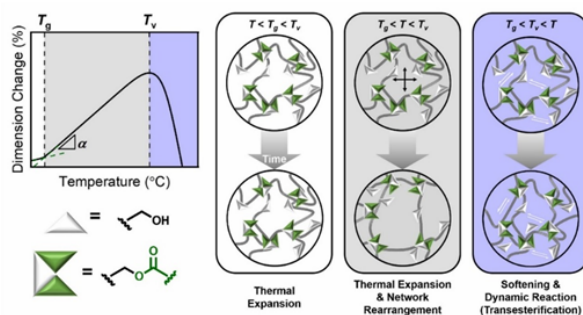
۵-۲ تحلیل مکانیکی دینامیکی و تعمیم زمان-دما (Time-Temperature Superposition, TTS)

اندازه گیری مدول ذخیره (E')، مدول اتلاف (E'') و نهایتاً تانژانت دلتا ($\tan \delta = E''/E'$) معمولاً برای تعیین دمای گذار شیشه ای (T_g) و میزان اتلاف پلیمرها مورد استفاده قرار می گیرد. با این حال، در مورد ویتیرمها، نکته کلیدی تر جداسازی دمای گذار شیشه ای (T_g) از دمای تعویض توپولوژیک (T_v) است. برای تخمین T_v ، می توان از رابطه گرانیوی ماکسولی به صورت $\eta^* = G_p \tau$ استفاده کرد، که در آن G_p نشان دهنده مدول پلاتو و τ زمان آسایش است. با قراردادن مقدار مرجع $\eta = 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (معادل تعریف کلاسیک شیشه)، دمای T_v به طور تقریبی تعیین می شود. این معیار و کاربرد عملی آن، به ویژه در مطالعات مکانیکی-دینامیکی و در چارچوب اصل تعمیم زمان-دما گزارش شده است. نمونه های بارز این رویکرد در سامانه های اپوکسی-انیدرید و پلی یورتان مشاهده می شود [۲۲].

علاوه بر این، آزمون های تحلیل ترمومکانیکی نیز برای شناسایی T_v کاربرد دارند. به عنوان مثال، بررسی کرنش حرارتی تحت بار ثابت می تواند نشانه گذاری دقیقی از دمای T_v ارائه دهد. همان طور که در شکل ۱۴ مشاهده می شود، این نتایج با روندهای پذیرفته شده در مطالعات مرجع هم خوانی داشته و صحت تعیین T_v در ویتیرمها را تأیید می کند [۲۳].

۵-۳ طیف سنجی ارتعاشی (FTIR-Raman) و هسته ای (NMR)

روش های طیف سنجی ابزار قدرتمندی برای شناسایی ویتیرمها و بررسی واکنش های تبادل دینامیک در شبکه های پلیمری محسوب



شکل ۱۴ طرحواره T_g ، ناحیه α و T_v در نمونه ویتیرم طی آزمون فشاری (TMA). نواحی سفید، خاکستری و آبی روشن (از چپ به راست در تصویر) به ترتیب بیانگر رژیم شیشه ای، لاستیکی و دینامیک ویتیرم هستند. اشکال سفید و سبز گروه های عاملی درگیر در واکنش تبادل استری دینامیک در $T \geq T_v$ را نشان می دهند [۲۳].

۶-۱ چالش‌های مربوط به کاتالیزرها و واکنش‌ها

بخش بزرگی از سامانه‌های ویتیرم موجود بر پایه واکنش‌های تبادل طراحی شده‌اند که غالباً نیازمند کاتالیزگرهای فلزی مانند Zn(II) یا Sn(II) هستند. این موضوع چند مشکل ایجاد می‌کند (i) باقی‌ماندن کاتالیزگر در شبکه می‌تواند منجر به نگرانی‌های زیست‌سازگاری در کاربردهای پزشکی شود، (ii) هزینه بالای کاتالیزگرها مانع از تجاری‌سازی گسترده است و (iii) جداسازی آن‌ها از ماتریس تقریباً غیرممکن است. بنابراین آینده این حوزه به سمت توسعه شبکه‌های کاتالیزگر-آزاد یا مبتنی بر کاتالیزگرهای زیست‌پایه و غیرسمی پیش خواهد رفت. تحقیقات اخیر نشان داده‌اند که استفاده از گروه‌های ایمینی یا دی‌سولفیدی می‌تواند بدون نیاز به کاتالیزگر خارجی تبادل پیوند را فعال کند [۷].

۶-۲ کنترل انتقال انجماد توپولوژی (Tv)

یکی دیگر از چالش‌های کلیدی، بالا بودن دمای Tv در بسیاری از ویتیرمهاست. این موضوع سبب می‌شود که مواد تنها در دماهای بالا قابلیت بازآرایی داشته باشند و بنابراین در کاربردهای حساس مانند کاشتنه‌های زیستی یا الکترونیک انعطاف‌پذیر محدودیت ایجاد شود. کاهش Tv نیازمند طراحی گروه‌های تبدلی با انرژی فعال‌سازی پایین‌تر و افزایش تحرک زنجیرها در دماهای پایین‌تر است. مسیر آینده احتمالاً بر پایه سنتز مونومرهای زیست‌پایه با انعطاف‌پذیری بالاتر و استفاده از افزودنی‌های نرم‌کننده یا نانوپرکننده‌های خاص خواهد بود [۷].

۶-۳ ارتقای خواص مکانیکی و مقاومت به خستگی

هرچند ویتیرمها قابلیت بازآرایی شبکه‌ای دارند، اما در بسیاری از کاربردهای ساختاری، چقرمگی و مقاومت در برابر خستگی آن‌ها کافی نیست. یکی از مسیرهای آینده، تقویت ویتیرمها با نانوپرکننده‌ها است. افزودن نانولوله‌های کربنی، نانوسلولز یا گرافن علاوه بر افزایش مدول و استحکام، از طریق ایجاد پیوندهای فداشونده (Sacrificial Bonds) و انتقال مؤثر تنش، به بهبود چقرمگی و مقاومت در برابر شکست کمک می‌کند. در مرور اخیر، لو و همکاران نشان دادند که ویتیرمهای تقویت‌شده با نانوپرکننده‌ها می‌توانند برای کامپوزیت‌های پیشرفته در هوافضا و خودرو مناسب باشند [۲۵].

۴-۶ باز یافت و اقتصاد چرخشی

یکی از مهم‌ترین مزایای ویتیرمها نسبت به گرماسخت‌های کلاسیک، قابلیت باز یافت و بازفرآوری است. با این حال، چالش‌هایی همچنان باقی است: افزایش تدریجی گرانی در

طی چرخه‌های بازفرآوری، کاهش جزئی خواص مکانیکی و نیاز به دما و انرژی بالا برای باز یافت. آینده این حوزه بر توسعه فرایندهای باز یافت کم‌انرژی، و همچنین ترکیب ویتیرمها با پلیمرهای پرمصرف صنعتی برای استفاده در مقیاس صنعتی متمرکز خواهد بود. به‌عنوان مثال، ژانگ و همکاران نشان دادند که ویتیرمهای اپوکسی قابل باز یافت می‌توانند پس از چندین چرخه پردازش مجدد همچنان استحکام و انعطاف‌پذیری خود را حفظ کنند [۲۶].

۷ چشم‌انداز نهایی و مسیرهای نوظهور

چشم‌انداز آینده ویتیرمها بسیار درخشان و چندبعدی است و به‌طور هم‌زمان علوم مواد، پزشکی، انرژی و الکترونیک را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

در پزشکی بازساختی، این مواد می‌توانند به‌عنوان داربست‌های زیست‌تخریب‌پذیر با قابلیت بازآرایی توپولوژیک مورد استفاده قرار گیرند. چنین داربست‌هایی نه تنها امکان انطباق با تغییرات بافت در حال رشد را فراهم می‌کنند، بلکه به‌واسطه پیوندهای دینامیک، قابلیت بازسازی و خودترمیمی در محیط زیستی را نیز دارند. این ویژگی‌ها راه را برای درمان‌های شخصی‌سازی شده و بازسازی بافت‌های پیچیده هموار می‌سازد.

در الکترونیک انعطاف‌پذیر و نسل جدید ادوات هوشمند، توانایی فرایند مجدد و باز یافت حرارتی ویتیرمها بدون افت محسوس در خواص مکانیکی، امکان طراحی مدارها و حسگرهایی با دوام و قابلیت تعمیر را فراهم می‌آورد. این موضوع می‌تواند تولید انبوه دستگاه‌های پوشیدنی (Wearables) و سامانه‌های ذخیره انرژی انعطاف‌پذیر را متحول کند.

در حوزه پوشش‌های هوشمند و محافظتی، خاصیت خودترمیمی، مقاومت در برابر خراش و پایداری شیمیایی ویتیرمها، عمر مفید محصولات را به شکل چشمگیری افزایش می‌دهد. این موضوع به‌ویژه در صنایع هوافضا، خودروسازی و زیرساخت‌های انرژی اهمیت بالایی دارد، جایی که هزینه تعمیر و نگهداری بسیار سنگین است.

از منظر پایداری و توسعه سبز، همان‌طور که در مقاله مروری کائور و همکاران نشان داده شده است، هم‌افزایی بین شیمی دینامیک و طراحی زیست‌پایه می‌تواند افق تازه‌ای بگشاید؛ آینده‌ای که در آن پلیمرها نه تنها دارای عملکرد مکانیکی و حرارتی ممتاز هستند، بلکه سازگار با محیط‌زیست، قابل باز یافت و بخشی از اقتصاد چرخشی به شمار می‌روند.

در نهایت، مسیرهای نوظهور تحقیقاتی بر ترکیب ویتیرمها با نانوپرکننده‌ها و مواد هیبریدی متمرکز است؛ راهکاری که

ویژه یافته‌اند. با این حال، چالش‌هایی همچون وابستگی به کاتالیزگرهای فلزی، دمای بالای تعویض توپولوژیک (Tv) و نیاز به بهبود خواص مکانیکی و مقاومت به خستگی، همچنان مانعی در مسیر تجاری‌سازی گسترده آن‌ها محسوب می‌شود. چشم‌انداز آینده این حوزه بر توسعه سامانه‌های کاتالیزگر-آزاد یا زیست‌پایه، طراحی مونومرها و پیوندهای با انرژی فعال‌سازی پایین و استفاده از نانوپرکننده‌ها برای ارتقای خواص مکانیکی استوار خواهد بود. هم‌افزایی میان شیمی دینامیک، فناوری نانو و رویکردهای زیست‌پایه می‌تواند نسل جدیدی از ویتریمرها را خلق کند که نه تنها در مقیاس صنعتی پایدار و مقرون به صرفه باشند، بلکه در حوزه‌های پیشرفته‌ای چون پزشکی بازساختی، هوافضا، خودرو و پوشش‌های هوشمند نیز کاربرد پیدا کنند. در مجموع، ویتریمرها در حال شکل‌دهی به رویکردی نوین در طراحی و مهندسی پلیمرها هستند؛ الگویی که مرز میان گرماسخت‌ها و گرمانرم‌ها را کمرنگ کرده و آینده‌ای پایدارتر و کارآمدتر را برای علم و صنعت پلیمر رقم خواهد زد.

می‌تواند چقرمگی، مقاومت در برابر خستگی و رسانایی الکتریکی را بهبود بخشد و بدین ترتیب ویتریمرها را از ماده‌ی نوظهور به پایگاهی کلیدی در مهندسی مواد آینده ارتقا دهد [۱۹].

۸ نتیجه‌گیری

ویتریمرها به عنوان نسل نوینی از شبکه‌های کووالانسی دینامیک، افقی تازه در علم پلیمر و مهندسی مواد گشوده‌اند. این سامانه‌ها با ترکیب ویژگی‌های گرماسخت‌های کلاسیک و گرمانرم‌ها، راه‌حلی برای یکی از اساسی‌ترین چالش‌های دنیای پلیمر یعنی غیرقابل بازیافت بودن گرماسخت‌ها ارائه کرده‌اند. قابلیت بازآرایی توپولوژیک، بازیافت، بازفرآوری و خودترمیمی، ویتریمرها را به موادی هوشمند و پایدار تبدیل کرده است که می‌توانند مسیر تحقق اقتصاد چرخشی در صنایع پلیمری را هموار سازند. مرور پیشرفت‌های اخیر نشان می‌دهد که ویتریمرها در حوزه‌های متنوعی از جمله چسب‌ها و پوشش‌ها، کامپوزیت‌های پیشرفته، مهندسی پزشکی و الکترونیک انعطاف‌پذیر جایگاهی

مراجع

1. Elling, B. R.; Dichtel, W. R. Reprocessable Cross-Linked Polymer Networks: Are Associative Exchange Mechanisms Desirable?. *ACS Central Science*, 9, 1488–1496, **2020**.
2. Gregg, J. B. D.; Wilson, J. A.; Brown, S. L.; Slark, A. T. Dissociative Covalent Adaptable Networks from Unsaturated Polyesters. *European Polymer Journal*, 215, 113195, **2024**.
3. Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science*, 334, 965–968, **2011**.
4. Zhao, B. et al. Biobased Vitrimers: A Sustainable Future. *Sustainable Polymer Energy*, 3, 10007, **2024**.
5. Kamarulzaman, S.; Png, Z. M.; Lim, E. Q.; Lim, I. Z. S.; Li, Z.; Goh, S. S. Covalent Adaptable Networks from Renewable Resources: Crosslinked Polymers for a Sustainable Future. *Chem*, 10, 2771–2816, **2023**.
6. Karatrantos, A. V.; Couture, O.; Hesse, C.; Schmidt, D. F. Molecular Simulation of Covalent Adaptable Networks and Vitrimers: A Review. *Polymers*, 10, 1–36, **2024**.
7. Denissen, W.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Vitrimers: Permanent Organic Networks with Glass-Like Fluidity. *Chemical Science*, 13, 30–38, **2015**.
8. van Hurne, S.; Kisters, M.; Smulders, M. M. J. Covalent Adaptable Networks Using Boronate Linkages by Incorporating Tetraazaadamantanes. *Front. Chem.*, 11, 1148629, **2023**.
9. Varganici, C.-D.; Rosu, L.; Rosu, D.; Malucelli, G. From Epoxy Vitrimers to DOPO-Based (Bio-)Epoxy Vitrimers: Current State-of-the-Art and Perspectives. *Chemical Engineering Journal*, 522, 167635, **2025**.
10. Shimizu, Y.; Hayashi, M. Impact of Pre-Crosslinks on the Self-Transformation Performance of Thermoplastic Polyesters into Vitrimers via Intermolecular Transesterification. *RSC Advances*, 13, 524–530, **2025**.
11. Kumar, A.; Connal, L. A. Biobased Transesterification Vitrimers. *Macromolecular Rapid Communications*, 44, 2200892, **2023**.
12. Capelot, M.; Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 7664–7667, **2012**.
13. Tao, Y.; Liang, X.; Zhang, J.; Lei, I. M.; Liu, J. Polyurethane Vitrimers: Chemistry, Properties and Applications. *Journal of Polymer Science*, 61, 2233–2253, **2023**.
14. Mariani, A.; Malucelli, G. Biobased Vitrimers: Towards Sustainability and Circularity. *Chemical Communications*, 57, 2173–2189, **2025**.
15. Manarin, E.; Da Via, F.; Rigatelli, B.; Turri, S.; Griffini, G. Bio-Based Vitrimers from 2,5-Furandicarboxylic Acid as Repairable, Reusable, and Recyclable Epoxy Systems. *ACS Applied Polymer Materials*, 5, 828–838, **2023**.
16. Enayati-Gerdroodbar, A.; Khayati, A.; Zolfagharian, A.; Salami-Kalajahi, M.; Bodaghi, M. Vitrimers for Sustainable Electronics and Control of E-Waste. *Smart Materials & Methods*, 1, 251–293, **2024**.
17. Rana, S.; Solanki, M.; Sahoo, N. G.; Krishnakumar, B. Bio-Vitrimers for Sustainable Circular Bio-Economy. *Polymers*, 20, 4338, **2022**.
18. Schenk, V.; Labastie, K.; Destarac, M.; Olivier, P.; Guerre, M. Vitriimer Composites: Current Status and Future Challenges. *Materials Advances*, 22, 8012–8029, **2022**.
19. Kaur, G.; Kumar, P.; Sonne, C. Synthesis, Properties and Biomedical Perspective on Vitrimers – Challenges & Opportunities. *RSC Applied Interfaces*, 5, 846–867, **2024**.
20. Meng, F.; Saeed, M. O.; Terentjev, E. M. Rheology of Vitrimers. *Nature Communications*, 13, 1–10, **2022**.
21. Altuna, F. I.; Hoppe, C. E.; Williams, R. J. J. Epoxy Vitrimers: The Effect of Transesterification Reactions on the Network Structure. *Polymers*, 1, 43, **2018**.
22. Azcune, I.; Elorza, E.; Ruiz de Luzuriaga, A.; Huegun, A.; Rekondo, A.; Grande, H. J. Analysis of the Effect of Network Structure and Disulfide Concentration on Vitriimer Properties. *Polymers*, 20, 4123, **2023**.
23. Hubbard, A. M.; Ren, Y.; Sarvestani, A.; Picu, C. R.; Varshney, V.; Nepal, D. Thermomechanical Analysis (TMA) of Vitrimers. *Polymer Testing*, 118, 107877, **2023**.
24. Guerre, M.; Taplan, C.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Vitrimers: Directing Chemical Reactivity to Control Material Properties. *Chemical Science*, 11, 4855–4871, **2020**.
25. Lossada, F. et al. Vitriimer Chemistry Meets Cellulose Nanofibrils: Bioinspired Nanopapers with High Water Resistance and Strong Adhesion. *Biomacromolecules*, 20, 1045–1055, **2019**.
26. Calvez, I.; Szczepanski, C. R.; Landry, V. Hybrid Free-Radical/Cationic Phase-Separated UV Curable System: Impact of Photoinitiator Content and Monomer Fraction on Surface Morphologies and Gloss Appearance. *Macromolecules*, 55, 3129–3139, **2022**.

مروری بر جاذب‌های امواج الکترو مغناطیس مبتنی بر پلیمر

محمود حیدری

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

چکیده ...

سازوکارهای اصلی جذب امواج الکترومغناطیسی شامل اتلاف دی‌الکتریک (قطبش دوقطبی، قطبش بین‌سطحی، اتلاف رسانایی) و اتلاف مغناطیسی (رزونانس طبیعی و تبادل، جریان‌های گردابی) و اتلاف ساختاری (پراکندگی، بازتاب‌های داخلی و اثرات حفره‌ای) هستند که به ترکیب، مورفولوژی و معماری مولکولی وابسته است. پلیمرها به دلیل چگالی پایین، فرایندپذیری مناسب، ایجاد پایداری شیمیایی و امکان مهندسی ساختار به گزینه‌ای کارآمد برای استفاده در جاذب امواج الکترومغناطیسی تبدیل شده‌اند. با این حال، ماهیت عایق و غیرمغناطیسی بیشتر پلیمرها به‌کارگیری پرکننده‌های رسانا و مغناطیسی را برای ایجاد سازوکارهای اتلاف دی‌الکتریک و مغناطیسی ضروری می‌سازد. پلیمرهای متداول به دلیل ایجاد مقاومت در برابر شرایط محیطی، امکان ایجاد چسبندگی مناسب بین اجزا و سایر سطوح، ایجاد ساختارهای متخلخل و اسفنجی و امکان توزیع و پخش یکنواخت پرکننده‌ها، بستر و چسب‌های بسیار مناسبی برای توسعه جاذب‌های امواج الکترومغناطیسی محسوب می‌شوند. پلیمرهای رسانا مانند پلی‌آنیلین و پلی‌پیرول نیز با فراهم کردن مسیرهای رسانای قابل تنظیم، نقش فعالی در افزایش اتلاف دی‌الکتریک ایفا می‌کنند. مرور پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد پلیمرها بسترهای مناسبی برای تهیه کامپوزیت‌های با جذب‌های عمیق‌تر از ۴۰- تا ۷۰- دسی‌بل و پهنای باند جذب موثر بیش از ۱۰ گیگاهرتز در ضخامت‌های بسیار کم هستند. در نتیجه، این مواد گزینه‌هایی ایده‌آل برای کاربردهای پیشرفته در حوزه مخابرات و هوافضا محسوب می‌شوند.

واژه‌های کلیدی:

جاذب امواج
الکترومغناطیسی،
کامپوزیت‌های پلیمری،
اتلاف دی‌الکتریک،
اتلاف مغناطیسی،
پلیمرهای رسانا.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Mahmoud.heydari@ihu.ac.ir

۱ مقدمه

گسترش سریع فناوری‌های ارتباطات بی‌سیم، علاقه به موادی با قابلیت کنترل تابش الکترومغناطیسی به‌ویژه در ناحیه مایکروویو (۲-۴۰ گیگاهرتز) را افزایش داده است [۱]. جاذب‌های کارآمد باید امکان نفوذ موج الکترومغناطیسی را فراهم کرده و متعاقباً انرژی را از طریق اتلاف دی‌الکتریک یا مغناطیسی تضعیف کنند. در کنار مفهوم جاذب امواج الکترومغناطیسی، مفهوم محافظت در برابر امواج الکترومغناطیسی (Electromagnetic Interference Shielding) نیز مورد توجه دانشمندان است. هدف از محافظت در برابر امواج الکترومغناطیسی مسدود کردن برای نفوذ یا بازتاب تابش بیشینه است. مواد محافظ در برابر امواج الکترومغناطیسی می‌بایست رسانایی مناسب و نفوذپذیری مغناطیسی پایینی داشته باشند [۲، ۳]. با این حال، جذب امواج الکترومغناطیسی بر تبدیل انرژی تابشی به اتلاف حرارتی در توده ماده تمرکز دارد. پلیمرها به دلیل چگالی کم، مقاومت در برابر خوردگی و عوامل محیطی، انعطاف‌پذیری مکانیکی و سهولت شکل‌دهی از مواد مورد توجه در طراحی جاذب‌ها هستند [۴]. پلیمرها و رزین‌های پلیمری را می‌توان به صورت پوشش، اسفنج یا به صورت ورق و لایه استفاده کرد. با این حال، اکثر پلیمرهای خالص از نظر الکتریکی عایق و از نظر مغناطیسی غیرفعال هستند. بنابراین، استفاده از پرکننده‌ها و افزودنی‌های مناسب عملکردی برای ایجاد رفتار جذب امواج الکترومغناطیسی ضروری است. اخیراً تهیه کامپوزیت‌های مبتنی بر پلیمر با افت بازتاب بیش از ۴۰- دسی‌بل و پهنای باند جذب مؤثر بیش از ۵ گیگاهرتز را در ضخامت‌های کمتر از ۵ میلی‌متر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۵]. در این مقاله مروری در ابتدا به سازوکارهای جذب انرژی الکترومغناطیسی پرداخته شد. در ادامه، بسترهای پلیمری پرکاربرد در این حوزه با تمرکز بر پلیمرهای رسانا بررسی شده و خواص کامپوزیت‌های با کارایی بالا بحث شد. در نهایت پرکننده‌های عمده و اصلی مورد استفاده در کامپوزیت‌های جاذب امواج الکترومغناطیسی برپایه پلیمر بررسی شدند.

"

سازوکار جذب امواج الکترومغناطیسی

هنگام برخورد موج الکترومغناطیسی با ماده جاذب دو شرط برای جذب بالا مورد نیاز است: (۱) تطابق امپدانس سطح ماده با فضای آزاد (هوا): که موجب عدم بازتاب از سطح آن و ورود به درون جاذب می‌شود. (۲) ماده خاصیت اتلاف مغناطیسی یا دی‌الکتریک از خود نشان دهد. در واقع جذب امواج الکترومغناطیسی شامل تبدیل انرژی الکترومغناطیسی

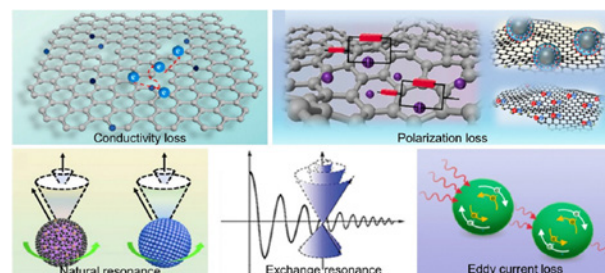
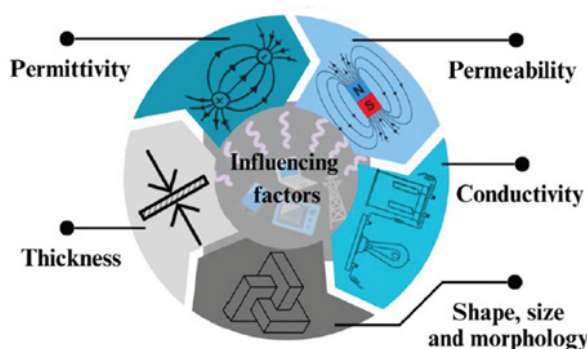
تابشی به گرما از طریق سازوکارهای اتلاف دی‌الکتریک و اتلاف مغناطیسی است. افت بازتاب (Reflection Loss) معمولاً بر حسب دسی‌بل بیان شده و بازده جذب را کمی می‌کند [۶].

$$RL(dB) = -20 \log \left(\frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right) \quad (1)$$

در این معادله Z_0 امپدانس فضای آزاد بوده و Z_{in} برابر است با:

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \cdot \tanh \left[j \left(\frac{2\pi}{c} \right) \omega d (\mu_r \epsilon_r) \right] \quad (2)$$

متغیرهای ω ، c و d به ترتیب سرعت نور، بسامد و ضخامت جاذب هستند. متغیرهای μ_r و ϵ_r به ترتیب نفوذپذیری مختلط و گذردهی مختلط هستند. متغیرهای μ_r و ϵ_r دارای دو بخش حقیقی (μ' و ϵ') و موهومی (μ'' و ϵ'') هستند. بخش حقیقی نشان‌دهنده امکان ذخیره‌سازی انرژی مغناطیسی و الکتریکی و بخش موهومی نشان‌دهنده امکان اتلاف انرژی مغناطیسی و الکتریکی است [۷]. افت بازتاب کمتر از ۱۰- دسی‌بل نشان دهنده جذب بیش از ۹۰٪ است، افت بازتاب‌های بیشتر همچون ۴۰- دسی‌بل مربوط به میرایی بیش از ۹۹/۹۹٪ امواج الکترومغناطیسی است. اگر ماده‌ای افت بازتاب ۱۰- دسی‌بل و یا کمتر از آن داشته باشد به‌عنوان ماده جاذب مؤثر طبقه‌بندی می‌شود [۸]. اتلاف دی‌الکتریک (Dielectric Loss) $\tan \delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$ ناشی از اتلاف رسانایی (Conductive Loss) و آسودگی قطبش (Dipolar Relaxation) است. الکترون‌ها از مسیرها رسانای پیوسته مهاجرت و از مسیرهای ناپیوسته عبور می‌کنند. اتلاف آسودگی قطبش مربوط به الکترون‌ها، یون‌ها، دوقطبی‌ها و بین سطوح است. قطبش الکترونی و یونی در بسامدهای بسیار بالا رخ می‌دهد. بنابراین دو سازوکار آسودگی دوقطبی‌ها و بین سطحی مربوط به بسامدهای پایین (۱۸-۲ GHz) هستند. آسودگی دوقطبی ناشی از اتم‌های مختلف در کنار یکدیگر، نقص‌های ذاتی و گروه‌های عاملی مختلف است. آسودگی بین‌سطحی (Interfacial Relaxation) در مرزهای ناهمگن مواد با خاصیت دی‌الکتریک متفاوت ایجاد می‌شود. اتلاف مغناطیسی ($\tan \delta_\mu = \mu''/\mu'$) ناشی از اتلاف جریان گردابی (Eddy Current Loss)، اتلاف پسماند مغناطیسی (Magnet-) (ic Hysteresis Loss) و اتلاف باقی‌مانده (Residual Loss) است [۹]. اتلاف پسماند میزان انرژی مورد نیاز برای غلبه بر وادارندگی در طول چرخه‌های مغناطیسی را کمی‌سازی می‌کند. بزرگی این مقدار به‌صورت خطی با وادارندگی ماده تحت میدان‌های الکترومغناطیسی متناسب است. اتلاف جریان



شکل ۱ سازوکارهای اصلی اتلاف دی‌الکتریک و مغناطیسی امواج

الکترومغناطیس [۱۰].

شکل ۲ متغیرهای تأثیرگذار بر بازده جذب امواج الکترومغناطیسی [۱۱].

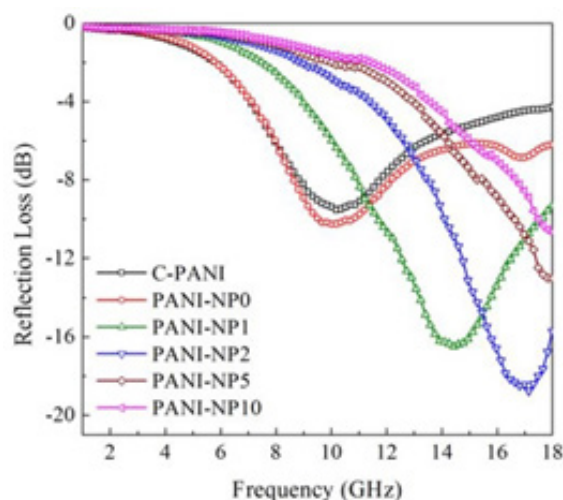
اپوکسی به دلیل خواص مکانیکی مطلوب، چسبندگی عالی، پایداری حرارتی و قابلیت برهم‌کنش مناسب با انواع پرکننده‌ها به‌طور گسترده به‌عنوان زمینه پلیمری استفاده می‌شوند [۱۲]. از رزین اپوکسی می‌توان برای تهیه چسب، پوشش یا قطعات کامپوزیتی ساختاری با قابلیت جذب امواج الکترومغناطیسی استفاده کرد. کامپوزیت‌های اپوکسی با پرکننده‌های گرافن، دوده یا مکسین به دلیل قطبش بین‌سطحی و ایجاد شبکه‌ی رسانا گذردهی مختلط (ϵ' و ϵ'') و بالایی را نشان می‌دهند. زاو و همکاران [۱۳] ساختار ساندویچی با لایه مرکزی رزین اپوکسی دارای ۸۰٪ وزنی از نانوپودر نیکل-آهن و لایه‌های بیرونی الیاف شیشه/رزین اپوکسی و الیاف کربن/رزین اپوکسی تهیه کردند. این ساختار ساندویچی در بسامدهای ۴/۹۳ تا ۵/۷۹ GHz و ۱۴/۹۶ تا ۱۸ GHz دارای جذب موثر بیشتر از ۱۰- دسی‌بل بود. رزین اپوکسی به‌عنوان زمینه و بستر کامپوزیت‌های دارای پلیمرهای رسانا همچون پلی‌آنیلین، ترکیبات کربنی، پرکننده‌های مغناطیسی و ... استفاده شده است [۱۴-۱۶].

پلی‌یورتان‌ها با دارا بودن ساختار قطعه‌های نرم-سخت و امکان انتخاب هر یک از اجزای تشکیل‌دهنده زنجیر، فرصت طراحی زمینه با مشخصات ویژه را فراهم می‌کنند. برحسب نوع پلی‌ال، عامل پخت و گسترش‌دهنده زنجیر می‌توان بسترهای انعطاف‌پذیر، مقاومت بالا در برابر آب و مقاوم در برابر کهولت تهیه کرد. وانگ و همکاران [۱۷] با استفاده از نانوذرات توخالی Fe_3O_4 و الیاف کربن پوشش‌دار شده با ذرات نقره موفق به تهیه جاذب با افت بازتاب ۷۱/۶- دسی‌بل در ۸/۵ GHz با ضخامت ۱/۶ mm شدند. پلی‌یورتان به‌عنوان زمینه و ماتریس با پلی‌ال پلی‌تترامتیلن‌اترگلیکول (PTMEG) و ایزوفورن دی‌ایزوسیانات (IPDI) به‌عنوان عامل پخت و کومونمر دی‌سولفیدی به‌عنوان گسترش‌دهنده زنجیر امکان خودترمیمی ۵۴٪ کامپوزیت را فراهم کرد. مام و همکاران [۱۸] با استفاده

گردابی از تبدیل انرژی میدان مغناطیسی به انرژی الکتریکی ناشی می‌شود. طی این پدیده، حامل‌های بار از مسیرهای رسانا عبور کرده تا میکروجریان‌ها را تحت میدان‌های متناوب الکترومغناطیسی ایجاد شوند. میکروجریان‌های القاشده توسط شار مغناطیسی متناوب، انرژی الکترومغناطیسی را به‌طور مؤثر به‌صورت گرما تلف می‌کنند و در نتیجه میزان جذب امواج الکترومغناطیسی فرودی را افزایش می‌دهند. اتلاف باقی‌مانده مربوط به تمامی سازوکارهای اتلاف انرژی به غیر از اتلاف جریان گردابی و تلفات پسماند است. تحت میدان مغناطیسی با بسامد پایین، اتلاف باقی‌مانده عمدتاً به رزونانس ابعادی، رزونانس دیواره دامنه و رزونانس طبیعی نسبت داده می‌شود. در ناحیه بسامد مایکروویو، تلفات مغناطیسی در ماده مغناطیسی در درجه اول مربوط به رزونانس طبیعی/تبادلی و تلفات جریان گردابی است. این دو متغیر، معیارهایی برای میزان میرایی امواج الکترومغناطیسی هستند. سازوکارهای اتلاف الکتریکی و مغناطیسی در شکل ۱ نشان داده شد.

جذب‌های مؤثر مستلزم امپدانس (Z_{in}) نزدیک به امپدانس فضای آزاد ($Z_0 \approx 377 \Omega$) است. هنگامی که نسبت ϵ/μ به‌طور قابل‌توجهی از یک منحرف شود، حتی اگر میزان میرایی بالا باشد، منجر به افزایش بازتاب می‌شود. بنابراین مواد با رسانایی بالا اغلب به‌جای جذب مایکروویو آن را منعکس می‌کنند. هنگامی که ضخامت جاذب ضریب فردی از یک‌چهارم طول موج ($t = \lambda/4n$) ورودی باشد، منجر به افزایش جذب می‌شود. متغیرهای تأثیرگذار بر بازده میزان جذب امواج الکترومغناطیسی در شکل ۲ نشان داده شد.

ماتریس‌های پلیمری برای جاذب‌های امواج الکترومغناطیسی با در نظر گرفتن عایق بودن ذاتی پلیمرها، رسانایی و اتلاف‌های دی‌الکتریک و مغناطیسی باید از طریق افزودن پرکننده‌ها و آمیزه‌سازی با آن‌ها ایجاد شود. در میان پلیمرها و رزین‌های با قابلیت تشکیل پیوندهای رزین‌های اپوکسی و پلی‌یورتان‌ها به‌عنوان بسترهای گرماسخت موردتوجه هستند. رزین‌های



شکل ۳ مقایسه افت بازتاب پلی آنیلین معمولی (C-PANI) با پلی آنیلین های تهیه شده با روش رها کردن معکوس با زمان [۲۷]

۳/۲ تا ۱۸ GHz شدند. در این روش با کنترل مورفولوژی (تهیه نانوذرات مجزا و جلوگیری از کلوخه شدن) و تغییر ساختار زنجیر پلی آنیلین (کوتاه تر شدن طول مزدوج و افزایش حالت اکسایش) افت بازتاب پلی آنیلین خالص بیشتر از حتی نانوکامپوزیت های پلی آنیلین با پرکننده هایی همچون Fe_3O_4 و $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ شد [۲۸-۳۰]، شکل ۳.

در واقع با کاهش زنجیرهای مزدوج (Conjugated Chains) و افزایش حالت اکسایش (Oxidation States) در زنجیرهای پلی آنیلین رسانایی، بخش واقعی و بخش موهومی گذردگی کاهش یافته و در نتیجه تطابق امپدانس با فضای آزاد تا حدودی افزایش و امکان نفوذ به داخل سطح فراهم شد، شکل ۴.

معمولا از روش پلیمری شدن درجا برای تهیه کامپوزیت های برپایه آنیلین استفاده می شود. ترکیب پلی آنیلین با فریت ها یا نانوساختارهای کربنی، موجب بهبود عملکرد جذب خواهد شد. کامپوزیت های پلی آنیلین-فریت روی با افت بازتاب ۵۲/۸- دسی بل در بسامد ۱۰ GHz توسط رامش و همکاران [۳۱] تهیه شد. نتایج نشان دهنده هم افزایی قابل توجه اتلاف دی الکتریک و مغناطیسی بود و نسبت ترکیب درصد پلی آنیلین و فریت برابر بود. وجود شبکه های پلی آنیلین رسانا موجب بهبود تطبیق امپدانس و ذرات فریت باعث اتلاف رزونانس مغناطیسی شدند. پلی پیرول نیز سازوکار رسانایی مشابه پلی آنیلین داشته و در عین حال فرایندپذیری آن بهتر است. پلی پیرول در چهار اندازه و ساختارهای مختلف تهیه می شود. (۱) نانوذرات صفر بعدی (۲) نانولوله ها و نانوالیاف تک بعدی (۳) نانوصفحات دوبعدی و (۴) هیدروژل های متخلخل سه بعدی. به عبارت روشن تر، تلاش

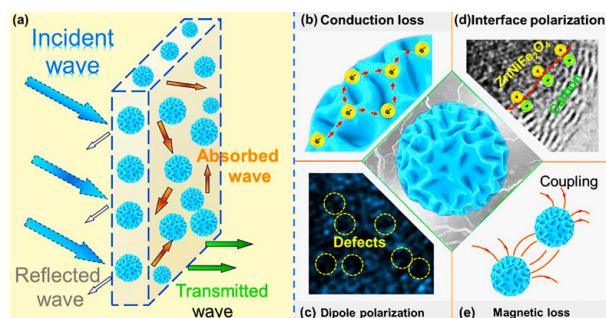
از قابلیت اسفنجی شدن پلی یورتان و بهره برداری از پرکننده های گرافیت و کربونیل آهن موفق به تهیه جاذب امواج رادار با قابلیت کاهش ۸۰٪ سطح مقطع راداری در نواحی X و Ku و ۱۰۰٪ در ناحیه C شدند. کامپوزیت های مبتنی بر پلی یورتان حاوی پرکننده های مغناطیسی یا کربنی می توانند بر روی سطوح منحنی به عنوان پوشش های نامرئی کننده راداری عمل کنند [۲۰، ۱۹]. در واقع بسترهای پلی یورتانی امکان تهیه جاذب های پایه پلیمری نرم و منعطف را فراهم می کند. از بسترهای پلیمری همچون رزین های فنولیک و پلی ایمیدها می توان برای کاربردهای با مقاومت حرارتی بالا استفاده کرد. از رزین های فنولیک به عنوان بستر مناسب با قابلیت کربنی شدن برای تهیه فوم های کربنی با قابلیت جذب امواج الکترومغناطیسی استفاده می شود [۲۱]. پلی ایمیدها پایداری حرارتی بالا) بیشتر از ۳۰۰ درجه سانتی گراد)، مقاومت مناسب در برابر انواع حلال ها و استحکام و خواص مکانیکی مطلوبی داشته و به اشکال چسب، پوشش، الیاف، غشاء و... قابل استفاده هستند [۲۲، ۲۳]. لی و همکاران [۲۴] کامپوزیت های پلی ایمید-گرافن کارایی با پایداری حرارتی ۴۱۵ درجه سانتی گراد و بیشینه افت اتلاف ۷۵/۹- دسی بل تهیه کردند. میزان اکسیدگرافن در این کامپوزیت حدود ۳٪ بود.

جاذب های رسانای پلیمری

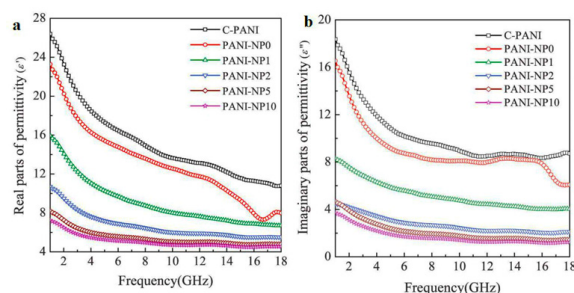
پلی آنیلین (PANI) به دلیل رسانایی قابل تنظیم و پایداری محیطی از جمله پلیمرهای رسانای مورد توجه است [۲۵]. رفتار جذب امواج الکترومغناطیسی پلی آنیلین به ثابت دی الکتریک آن نسبت داده می شود زیرا پلی آنیلین دارای خاصیت مغناطیسی نیست. به عبارت دیگر گذردگی مختلط بالا و نفوذپذیری مختلط پایین منجر به دشواری تطابق امپدانس آن شده و شرط عدم بازتاب سطحی نقض می شود. بنابراین کاربرد آن به منظور استفاده در جاذب ها به صورت خالص محدود است. تهیه کامپوزیت های با پرکننده های مغناطیسی همچون Fe_3O_4 ، $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ و کربونیل های آهن به منظور کاهش گذردگی و افزایش نفوذپذیری منجر به تطابق امپدانس بالاتری خواهد شد. با این وجود، در کامپوزیت های مذکور نیز بخش اعظم سازوکار جذب، اتلاف الکتریکی بوده و اتلاف مغناطیسی سهم کمتری را داراست. سان و همکاران [۲۶] نشان دادند پلی آنیلین تهیه شده با مورفولوژی میله ای، افت بازتاب (۱۴- دسی بل) عمیق تر و پهن تر نسبت به پلی آنیلین تهیه شده با مورفولوژی کروی (۸/۵- دسی بل) داشت. ژانگ و همکاران [۲۷] با استفاده از روش رها کردن معکوس (Reverse Dropping Method) موفق به تهیه پلی آنیلین با افت بازتاب ۴۰/۵- دسی بل در ۵/۸ GHz و پهنای جذب موثر از

تهیه جاذب با افت بازتاب کمینه $56/8\%$ و پهنای باند جذب موثر $4/4\text{ GHz}$ در ضخامت 5 mm تنها $1/10$ میلی‌متر شد [۳۴]. کامپوزیت پلی‌پیرول-فریت کبالت افت بازتاب کمتر از 45% دسی‌بل و پهنای باند جذب موثر 6 GHz نشان داد. هسته‌های فریت نقش اتلاف الکترومغناطیسی و پوشش پلی‌پیرول نقش اتلاف دی‌الکتریک دارند. در این ساختار، هسته چین‌وچروکدار موجب افزایش سطح تماس هسته و پوسته و افزایش قطبش بین‌سطحی می‌شود. نقص‌ها و گروه‌های عاملی بر روی پلی‌پیرول موجب دوقطبی شدن، هسته فریتی موجب اتلاف مغناطیسی (اتلاف جریان گردابی، رزونانس طبیعی و تبادلی) و برقراری تعادل میان گذردهی و نفوذپذیری موجب افزایش تطابق امپدانس با محیط می‌شوند، شکل ۶.

با استفاده از پوشش پلی‌پیرول بر روی میکروذرات مگنتیت (Fe_3O_4) کامپوزیت با پهنای باند جذب موثر کل ناحیه Ku تهیه شد. بیشینه افت بازتاب کامپوزیت مذکور معادل $41/9\%$ دسی‌بل در $13/3\text{ GHz}$ در ضخامت 2 mm بود [۳۵]. از نانوذرات مغناطیسی همچون نیکل، آهن و کبالت و آلیاژهای آن‌ها نیز در بهبود خواص جاذبی پلی‌پیرول استفاده شده است. کمینه افت بازتاب در نسبت وزنی $1/4$ نیکل به پلی‌پیرول برابر با 5 GHz $15/2\%$ مشاهده شده و با کاهش مقدار نسبت نیکل/پلی‌پیرول افت بازتاب نیز کاهش یافت. پهنای باند جذب موثر آن $5/5\text{ GHz}$ بود [۳۶]. با وجود بالا بودن نرخ جذب امواج الکترومغناطیسی مقاومت در برابر خوردگی آن‌ها پایین است. کامپوزیت پلی‌پیرول با پرکننده‌های صفحه‌ای نیز مورد توجه بسیاری از پژوهشگران است. لی و همکاران [۳۷] با پلیمری کردن درجای پلی‌پیرول در حضور صفحات گرافن موفق به تهیه جاذب با کمینه افت بازتاب 50% دسی‌بل و پهنای باند جذب موثر 5 GHz شدند. آبروزل پلی‌پیرول/اکسیدگرافن کاهش یافته (RGO) با پهنای باند جذب موثر $6/76\text{ GHz}$ و کمینه افت بازتاب $54/4\%$ دسی‌بل در $12/76\%$ تا تنها $43/0\%$ وزنی از اکسیدگرافن کاهش یافته (RGO)



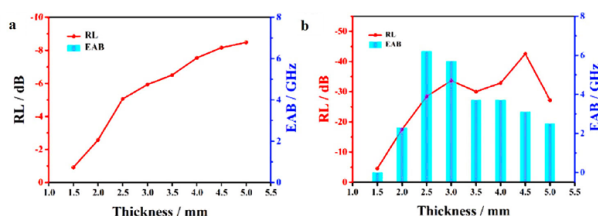
شکل ۶ سازوکارهای اتلاف انرژی الکترومغناطیسی در ساختار هسته-پوسته فریت/پلی‌پیرول [۳۴]



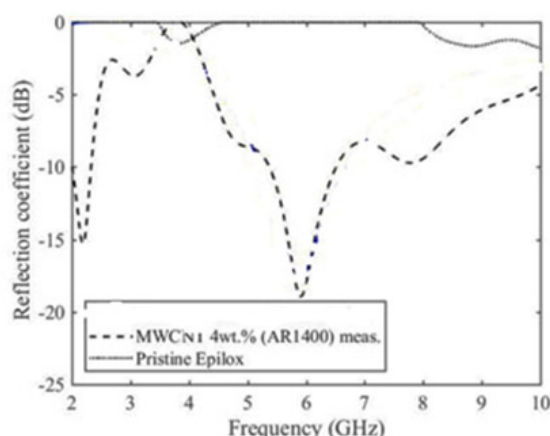
شکل ۴ مقایسه بخش‌های اصلی و موهومی گذردهی پلی‌آنیلین معمولی و پلی‌آنیلین تهیه‌شده با روش رهایش معکوس [۲۷]

برای حرکت از سنتز پلی‌پیرول با ساختار توده‌ای به سوی مورفولوژی‌های ویژه به‌منظور بهبود رفتار جذب از راهبردهای اصلی این حوزه است. مشابه پلی‌آنیلین، مورفولوژی بر روی تطابق امپدانس و میزان میرایی موثر است. زی و همکاران [۳۲] نانولوله‌های توخالی پلی‌پیرول با قطر بیرونی 100 nm و قطر داخلی 60 nm با استفاده از قالب نرم (Soft Template) متیل نارنجی موفق به بهبود افت بازتاب پلی‌پیرول توده‌ای از 7% دسی‌بل به $43/8\%$ دسی‌بل با افزایش پهنای جذب موثر به میزان $6/2\text{ GHz}$ شدند، شکل ۵. این بهبود به تطابق امپدانس بیشتر، بازتاب‌های داخلی چندگانه و 3% بهبود اتلاف رسانایی و 4% بهبود قطبش بین‌سطحی نسبت داده شد.

یو و همکاران [۳۳] با روش خشک‌کردن انجمادی (Freeze Drying) موفق به تهیه آبروزل پلی‌پیرول با افت بازتاب کمینه 55% دسی‌بل در 14 GHz و پهنای باند جذب موثر $5/5\text{ GHz}$ در ضخامت دو میلی‌متر شدند. در ساختار آبروزل سه‌بعدی سازوکارهای مطرح‌شده برای بهبود میزان جذب امواج شدت بیشتری می‌یابند. نتایج این پژوهش از نظر پهنای باند جذب موثر و ضخامت جاذب از کامپوزیت‌های دارای پرکننده‌های مغناطیسی نیز بالاتر بود. پوشش پلی‌پیرول بر روی ذرات مغناطیسی منجر به تهیه ساختارهای هسته-پوسته با قابلیت جذب و چگالی سطحی کنترل‌شده شد. پوشش پلی‌پیرول بر روی ذرات چین و چروکدار فریت ($\text{ZnNiFe}_2\text{O}_4$) منجر به



شکل ۵ (a) مقایسه افت بازتاب و پهنای باند موثر جذب پلی‌پیرول توده‌ای (b) و پلی‌پیرول نانولوله توخالی در ضخامت‌های مختلف [۳۲]



شکل ۷ افت بازتاب رزین اپوکسی خالص و کامپوزیت ۴٪ وزنی آن با نانولوله کربنی با نسبت منظر ۱۴۰۰ و سطح ویژه ۳۰۰ مترمربع بر گرم [۴۲]

بین سطحی بالایی شد. وجود نقص در ساختار نانولوله کربنی موجب تشدید قطبش بین سطحی شد. از طرف دیگر، نسبت منظر و سطح ویژه بالای نانولوله کربنی موجب پراکنش چندگانه و گیرافتادن پرتو داخل جاذب می شود [۴۲]. امروزه از ترکیب نانولوله های کربنی به صورت دوگانه با پرکننده های دیگر در افزایش پهنای جذب و مقدار آن استفاده می شود. در نانوصفات گرافنی نیز سازوکار جذب برپایه اتلاف دی الکتریک است. به سبب حضور نقص در ساختار و گروه های عاملی، گرافن کاهش یافته (RGO) انطباق امپدانس و جذب بالاتری نسبت به گرافیت، گرافن خالص و اکسید گرافن از خود نشان می دهد. اتلاف رسانایی، قطبش دوقطبی، قطبش بین سطحی و پراکنش چندگانه سازوکارهای اتلاف در کامپوزیت های پلیمر/گرافن هستند [۴۳]. استفاده از سایر انواع پرکننده های کربنی اقتصادی همچون انواع دوده نیز به افزایش قابل توجه جذب امواج منجر خواهد شد. سالایانگ و همکاران تأثیر دوده های معمولی همچون N330 و N660 و دوده های رسانا را بر میزان جذب امواج الکترومغناطیسی اسفنج لاستیک طبیعی NR مورد بررسی قرار دادند. نتایج قابل قبول اسفنج دارای ۶۰ phr از دوده رسانا ظاهر شد [۴۴]. فن و همکاران نیز نشان دادند پارچه الیاف کربنی سه بعدی قابلیت افت بازتاب کامپوزیت برپایه رزین اپوکسی در بازه ۱۱ تا ۱۸ GHz نشان داد، شکل ۸. در کامپوزیت الیاف کربن T300 با ۵۰٪ حجمی از الیاف، چنین رفتاری مشاهده نشد [۴۵].

پرکننده های مغناطیسی

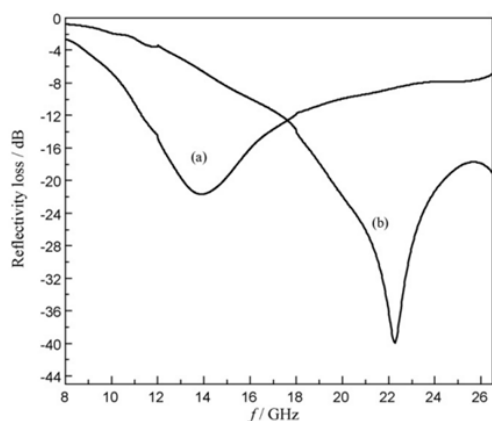
پرکننده های مغناطیسی مولفه "μ لازم برای تطابق امپدانس را

توسط وو و همکاران تهیه شد [۳۸]. از طرف دیگر، پلیمری شدن در جای پلی پیروول در کنار نانوصفات مکسین Ti_3C_2Tx منجر به تهیه جاذب با پوشش کامل باند Ku (۱۲-۱۸ GHz) با جذب موثر بیش از ۹۰٪ شد [۳۹]. امروزه تلاش دانشمندان بر روی کامپوزیت های هیبریدی پلی پیروول متمرکز شده است. در این موارد از خواص مغناطیسی پرکننده هایی همچون Fe_3O_4 در کنار خواص دی الکتریکی پلی پیروول و ترکیبات کربنی همچون گرافن و نانولوله های کربنی یا مکسین ها استفاده می شود.

پلی تیوفن و مشتقات آن نیز کمتر متداول بوده با این حال در کاربردهای با مقاومت شیمیایی یا حرارتی بالا بیشتر مورد توجه هستند [۴۰]. کامپوزیت این پلیمر با نانوالیاف کربنی و صفات مکسین به منظور بهبود پخش دی الکتریک از طریق تنظیم سطح مشترک گزارش شده است. استفاده از کامپوزیت های پلیمرهای رسانا با ذرات کربنی و فریت همچون کامپوزیت پلی آنیلین/گرافن/فریت منجر به ایجاد سازوکارهای هم زمان رسانایی، قطبش و مغناطیسی خواهد شد. در ادامه به پرکننده های بهبوددهنده رفتار جذب پلیمرها اشاره می شود.

پرکننده های کربنی (نانولوله، گرافن، دوده، الیاف کربن، دوده)

استفاده از نانوساختارهای کربنی با رسانایی الکتریکی کنترل پذیر، نسبت منظر بالا و شیمی سطح قابل تنظیم در جاذب های پایه پلیمری اجتناب ناپذیر است. تنظیم رسانایی از طریق میزان نقص و گروه های عاملی سطح امکان پذیر است. از این رهگذر، تنظیم امپدانس و مقدار میرایی امکان پذیر است. با این حال، مقادیر اضافی از ذرات کربنی و رسانایی بالا منجر به بازتابش به جای جذب امواج خواهد شد. نانولوله های کربنی تک دیواره و چند دیواره با دارا بودن مسیرهای رسانایی یک بعدی و سطح ویژه بسیار بالا (بزرگ تر از ۱۰۰۰ مترمربع به گرم) دارای غلظت همپوشی بسیار پایین (کمتر از ۱٪) هستند. فاقد خاصیت مغناطیسی بودن و دشواری پخش در بسترهای پلیمری دو چالش استفاده از نانولوله ها در تهیه جاذب های امواج الکترومغناطیسی است [۴۱]. این نانولوله ها در بسترهای پلیمری همچون رزین اپوکسی، پلی یورتان و ... شبکه ریزهمپوشی تشکیل می دهند. شبکه مذکور منجر به تسهیل اتلاف رسانایی و قطبش بین سطحی می شود. ساوی و همکاران دریافتند افزودن ۴٪ وزنی از نانولوله های کربنی چند دیواره به رزین اپوکسی موجب مشاهده بیشینه افت بازتاب ۱۷- دسی بل در ۶ GHz شد، شکل ۷. در واقع نسبت منظر و سطح ویژه بالای نانولوله کربنی موجب رسانایی بالا و قطبش

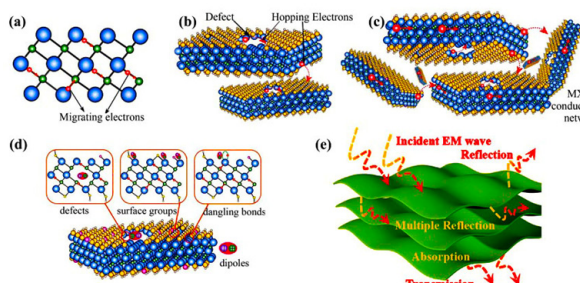


شکل ۹ مقایسه افت بازتاب پلی آنیلین و کامپوزیت فریت $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /پلی آنیلین [۴۸]

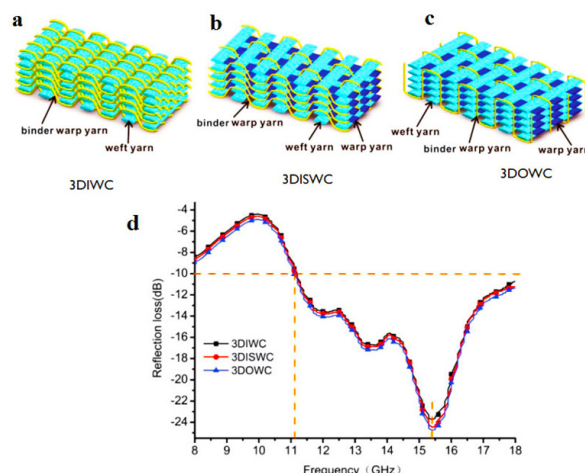
کامپوزیت‌های پلیمری با پرکننده‌های مکسینی

مکسین‌ها مواد با ساختار دوبعدی شبیه به گرافن هستند. مکسین‌ها خانواده‌ای از کربیدها، نیتريد‌ها و کربونیتريد‌های فلزات واسطه بوده و فرمول عمومی آن‌ها را می‌توان به صورت $\text{Mn}+1\text{AXn}$ در نظر گرفت. در فرمول مذکور M فلزات واسطه همچون Ti ، A از عناصر گروه سوم و چهارم و X نیز نشان دهنده نیتروژن یا کربن است. مقادیر n نیز از ۱ تا ۳ است [۴۹]. این ترکیبات با دارا بودن رسانایی فلزی قابل توجه، آب‌دوستی و گروه‌های عاملی انتهایی قابل تغییر انقلاب بزرگی در طراحی جاذب‌ها ایجاد کردند. سطح ویژه بالای آن‌ها قطبش بین سطحی را تقویت کرده و مورفولوژی لایه‌ای موجب بازتاب چندگانه می‌شود. در واقع مهم‌ترین دلیل رفتار جذب امواج الکترومغناطیسی در مکسین‌ها، اتلاف دی‌الکتریک است. سازوکارهای مربوط به این پدیده در شکل ۱۰ نشان داده شد.

وی و همکاران [۵۰] دریافتند کامپوزیت با نسبت وزنی ۲ به ۱ از آنیلین و مکسین $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ به روش درجا بیشترین میزان افت



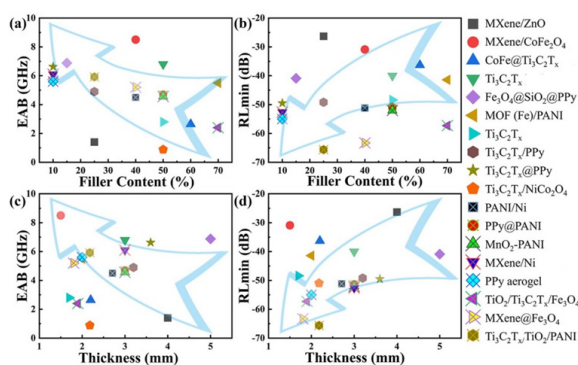
شکل ۱۰ سازوکارهای جذب امواج الکترومغناطیسی توسط نانوصفحات مکسین [۴۹]



شکل ۸ افت بازتاب کامپوزیت سه نوع پارچه سه‌بعدی الیاف کربن/رزمین اپوکسی [۴۵]

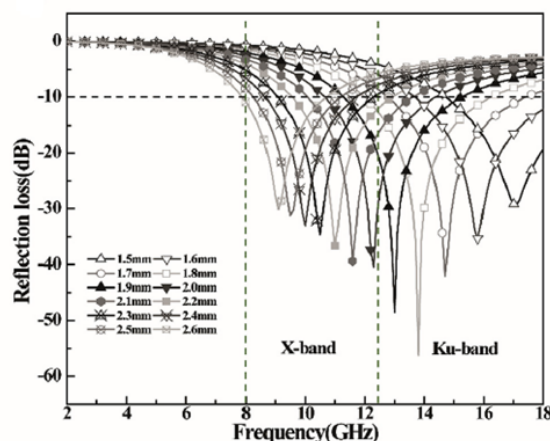
فراهم کرده و با ایجاد سازوکارهایی همچون رزونانس مغناطیسی، رزونانس تبدیلی و اتلاف جریان گردابی، جذب انرژی امواج را امکان‌پذیر می‌سازند. فریت‌ها (با فرمول عمومی MFe_xO_y که در آن M یون فلزاتی همچون کبالت، نیکل، روی، منیزیم یا ترکیب آن‌ها است) مواد سرامیکی به رنگ خاکستری تیره یا سیاه بوده و بسیار سخت و شکننده هستند. این مواد مغناطیسی از اکسیدهایی تشکیل شده‌اند که حاوی یون‌های فریک به‌عنوان ماده اصلی تشکیل‌دهنده هستند (اصطلاح «فریت» از کلمه لاتین «Ferrum» به معنای آهن گرفته شده است). فریت‌های تجاری به سه گروه مجزا تقسیم می‌شوند: (۱) فریت‌های نرم با ساختارهای گارنت، مانند هگرافریت Ba و Sr . هر فریت‌های نرم با ساختارهای اسپینل مکعبی، مانند فریت‌های منیزیم-روی، نیکل-روی و (۳) فریت‌های سخت با ساختارهای مگنتوپلومبیت (شش ضلعی)، مانند هگرافریت Ba و Sr . هر گروه ساختار بلوری خاص خود را دارد [۴۶، ۴۷]. مطالعات گوناگونی پیرامون کامپوزیت‌های فریت/پلیمر به‌منظور جذب امواج الکترومغناطیسی انجام شده است. از بزرگ‌ترین معایب این کامپوزیت‌ها (۱) درصد بالای فریت با چگالی بالا (حدود ۵۰ تا ۸۰٪ وزنی) و (۲) پایین بودن میزان افت بازتاب و پهنای باند جذب موثر است [۴۶]. با این حال کامپوزیت‌های فریت $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /پلی آنیلین (رسانا) حاصل از پلیمری‌شدن درجا منجر به تهیه کامپوزیت با پهنای جذب قابل توجه شد [۴۸، شکل ۹].

ترکیب پرکننده‌های مغناطیسی و دی‌الکتریکی منجر به هم‌افزایی میزان جذب می‌شود.



شکل ۱۲ پهنای باند جذب موثر و بیشینه افت بازتاب برحسب میزان پرکننده و ضخامت برای انواع ترکیبات مکسینی و کامپوزیت آن‌ها با پلیمرهای رسانا [۴۹]

عملکردی مناسب تهیه می‌شود. نقش اصلی ماتریس پلیمری را می‌توان ایجاد پیوندهای یکنواخت برای توزیع پرکننده به صورت یکپارچه، کنترل ریزساختار، تأمین انعطاف‌پذیری در صورت نیاز، محافظت و ممانعت از تأثیر محیط بر روی پرکننده‌های جاذب، ایجاد چسبندگی با سطوح دیگر و یا بستری برای ایجاد حالت اسفنجی در نظر گرفت. بسترهای پلیمری مانند رزین اپوکسی، پلی‌یورتان و پلی‌ایمید با فراهم کردن چسبندگی، پایداری حرارتی و قابلیت شکل‌دهی، امکان ساخت جاذب‌های سخت، انعطاف‌پذیر و یا فومی را فراهم می‌کنند. با این حال، پلیمرهای رسانا همچون پلی‌آنیلین، به‌عنوان فعال دی‌الکترونیک نقش مستقیم در اتلاف داشته و با تنظیم مورفولوژی و ریزساختار آن‌ها می‌توان میزان اتلاف و تطابق امپدانس را به صورت مشهودی افزایش داد. کامپوزیت‌های پلیمری امکان ترکیب مزایای پلیمرها با عملکرد نانو پرکننده‌های رسانا و مغناطیسی را فراهم می‌کنند. وقتی پرکننده‌هایی مانند گرافن، نانولوله کربنی، مکسین‌ها، فریت‌ها یا آلیاژهای فلزی در ماتریس پلیمری توزیع می‌شوند، سازوکارهایی نظیر اتلاف رسانایی، قطبش بین‌سطحی، جریان‌های گردابی و رزونانس‌های مغناطیسی فعال شده و به جذب قابل توجه امواج الکترومغناطیسی منجر می‌شوند. هم‌افزایی حاصل از پرکننده‌های با خاصیت دی‌الکترونیک و مغناطیسی در بسترهای پلیمری منجر به تهیه کامپوزیت‌های با افت بازتاب بیشینه ۴۰- تا ۷۰- دسی‌بل می‌شود. طراحی سامانه کامپوزیتی چندگانه به‌منظور استفاده از انواع سازوکارهای اتلاف برای افزایش میزان افت بازتاب و پهنای باند جذب موثر در حداقل ضخامت را می‌توان آینده این حوزه تصور کرد.



شکل ۱۱ افت بازتاب کامپوزیت پلی‌آنیلین و مکسین با نسبت وزنی ۲ به ۱ با ضخامت‌های متفاوت [۵۰]

بازتاب ۵۶/۳- در بسامد ۱۳/۸ GHz با ضخامت ۱/۸ میلی‌متر نشان داد. کامپوزیت مذکور قابلیت جذب در ناحیه X و Ku با ضخامت‌های از بازه ۱/۵ تا ۲/۶ میلی‌متر از خود نشان داد، شکل ۱۱. همان‌طور که پیش از این بیان شد، پلیمرهای رسانا و پرکننده‌های رسانا همچون مکسین‌ها هر یک دارای افت بازتاب قابل توجهی هستند. با این حال، ضخامت بالا و پهنای باند موثر باریک از مشکلات استفاده از آن‌ها است. امروزه تلاش‌های بسیاری برای رفع این معضل با کامپوزیت‌های دوگانه در حال انجام است، شکل ۱۲ [۴۹]. همان‌طور که جهت پیکان‌ها در شکل ۱۲ نشان می‌دهد، هدف تهیه کامپوزیت با حداکثر افت بازتاب، حداقل ضخامت و بیشینه پهنای باند جذب موثر است.

علاوه بر مکسین‌ها، پرکننده‌های دوبعدی دیگری همچون دیکالکونیدهای فلزات واسطه همچون مولیبدن دی‌سولفید MoS_2 و تنگستن دی‌سولفید WS_2 نیز در تهیه کامپوزیت‌های جاذب امواج به کار می‌روند.

نتیجه‌گیری

پلیمرها و کامپوزیت‌های پلیمری نقشی محوری در توسعه جاذب‌های امواج الکترومغناطیسی ایفا می‌کنند. پلیمرها به‌عنوان بسترهای سبک، قابل‌فرایند و از نظر شیمیایی پایدار، امکان طراحی معماری‌های متنوع و مهندسی‌شده را فراهم می‌سازند. عملکرد ذاتی پلیمرها در جذب امواج محدود است، زیرا بیشتر پلیمرها عایق الکتریکی و غیرمغناطیسی هستند. بنابراین رفتار جذب مطلوب تنها با تهیه کامپوزیت‌های دارای پرکننده‌های

مراجع

1. Akinay Y., Gunes U., Çolak B., and Cetin T., Recent Progress of Electromagnetic Wave Absorbers: A Systematic Review and Bibliometric Approach. *ChemPhysMater*, 2, 197-206, **2023**.
2. Shahapurkar K., Gelaw M., Tirth V., Soudagar M. E. M., Shahapurkar P., Mujtaba M., MC K., and Ahmed G. M. S., Comprehensive Review on Polymer Composites as Electromagnetic Interference Shielding Materials. *Polymers and Polymer Composites*, 30, 1-17, **2022**.
3. Wang Y., Zhao W., Tan L., Li Y., Qin L., and Li S., Review of Polymer-Based Composites for Electromagnetic Shielding Application. *Molecules*, 28, 5628, **2023**.
4. Li Z., Chen X., Liu D., Zhou Y., Pan D., and Shin S., Recent Advances in Polymer-Based Composites for Thermal Management and Electromagnetic Wave Absorption. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 8, 210, **2025**.
5. Yan J., Huang Y., Liu X., Zhao X., Li T., Zhao Y., and Liu P., Polypyrrole-Based Composite Materials for Electromagnetic Wave Absorption. *Polymer Reviews*, 61, 646-687, **2021**.
6. Pai A. R., Puthiyaveetil Azeed N., Thankan B., Gopakumar N., Jaroszewski M., Paoloni C., Kalarikkal N., and Thomas S., Recent Progress in Electromagnetic Interference Shielding Performance of Porous Polymer Nanocomposites—a Review. *Energies*, 15, 3901, **2022**.
7. Zhou Y. and Li H., Mwcnt-Reinforced Polymethacrylimide Foams for Broadband Electromagnetic Wave Absorption. *ACS Applied Nano Materials*, 7, 13625-13635, **2024**.
8. Qi X., Xu J., Zhong W., and Du Y., Synthesis of High Purity Chain-Like Carbon Nanospheres in Ultrahigh Yield, and Their Microwave Absorption Properties. *RSC Advances*, 5, 16010-16016, **2015**.
9. Huo J., Wang L., and Yu H., Polymeric Nanocomposites for Electromagnetic Wave Absorption. *Journal of Materials Science*, 44, 3917-3927, **2009**.
10. Zhang Y., Yu H., Wang L., Jian S., Hu H., Zhu Z., Wang Y., Lu Y., and Ouyang C., Research Progress on Conductive Polymer-Based Microwave Absorption Materials: From Materials Design to Functionalities and Applications. *Materials Horizons*, **2025**.
11. Islam R., Sood Y., Mudila H., Ohlan A., and Kumar A., Microwave Absorbing Properties of Polypyrrole-Based 2d Nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry A*, 12, 31004-31027, **2024**.
12. Rahman M. M. and Akhtarul Islam M., Application of Epoxy Resins in Building Materials: Progress and Prospects. *Polymer Bulletin*, 79, 1949-1975, **2022**.
13. Zhao H., Zhu Z., Xu Y., Wang Z., and Zhou J., Design and Preparation of an Epoxy Resin Matrix Composite Structure with Broadband Wave-Absorbing Properties. *Results in Physics*, 57, 107353, **2024**.
14. Açıklan E., Çoban K., and Sayintı A., Nanosized Hybrid Electromagnetic Wave Absorbing Coatings. *Progress in Organic Coatings*, 98, 2-5, **2016**.
15. Oyharçabal M., Olinga T., Foulc M.-P., Lacomme S., Gontier E., and Vigneras V., Influence of the Morphology of Polyaniline on the Microwave Absorption Properties of Epoxy Polyaniline Composites. *Composites Science and Technology*, 74, 107-112, **2013**.
16. Belaabed B., Wojkiewicz J. L., Lamouri S., El Kamchi N., and Lasri T., Synthesis and Characterization of Hybrid Conducting Composites Based on Polyaniline/Magnetite Fillers with Improved Microwave Absorption Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 527, 137-144, **2012**.
17. Wang H. and Zhou X., An Electromagnetic Wave Absorbing Material with Self-Healing Function. *Journal of Alloys and Compounds*, 968, 171983, **2023**.
18. Hunjra M., Fakhar M., Naveed K., and Subhani T., Polyurethane Foam-Based Radar Absorbing Sandwich Structures to Evade Detection. *Journal of Sandwich Structures & Materials*, 19, 647-658, **2017**.
19. Wang Q., Liu Y., Ma Y., Su E., Su X. J. J. o. A., and Compounds, Preparation and Electromagnetic Property of Ag@Fesial/Polyurethane Resin Flexible Absorption Wave Coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 1021, 179666, **2025**.
20. Duan Y., Liu Y., Cui Y., Ma G., and Tongmin W., Graphene to Tune Microwave Absorption Frequencies and Enhance Absorption Properties of Carbonyl Iron/Polyurethane Coating. *Progress in Organic Coatings*, 125, 89-98, **2018**.
21. Li J., Ji H., Li A., Zhang J., Yan Y., Ren L., and Yu H., Carbonized Foams from Graphene/Phenolic Resin Composite Aerogels for Superior Electromagnetic Wave Absorbers. *Ceramics International*, 47, 26082-26091, **2021**.
22. Sezer Hiciyilmaz A. and Celik Bedeloglu A., Applications of Polyimide Coatings: A Review. *SN Applied Sciences*, 3, 363, **2021**.
23. Gouzman I., Grossman E., Verker R., Atar N., Bolker A., and Eliaz N., Advances in Polyimide-Based Materials for

- Space Applications. *Advanced Materials*, 31, 1807738, **2019**.
24. Li J., Huang M., Gao W., Yao K., and Ma H., Graphene/Polyimide Composite Aerogels for Superior Electromagnetic-Wave-Absorbing Materials with High Thermal Stability and Absorption Effectiveness. *ACS Applied Polymer Materials*, 6, 5662-5673, **2024**.
25. Lin T., Yu H., Wang L., Fahad S., Khan A., Naveed K.-u.-R., Haq F., Nazir A., and Amin B. U., A Review of Recent Advances in the Preparation of Polyaniline-Based Composites and Their Electromagnetic Absorption Properties. *Journal of Materials Science*, 56, 5449-5478, **2021**.
26. Sun Y., Guo G., Yang B., Zhou X., Cui H., Liu Y., and Zhao G., Synthesis of Polyaniline Microrods with High Microwave Absorption Behaviours. *Micro & Nano Letters*, 5, 313-316, **2010**.
27. Zhang P., Han X., Kang L., Qiang R., Liu W., and Du Y., Synthesis and Characterization of Polyaniline Nanoparticles with Enhanced Microwave Absorption. *Rsc Advances*, 3, 12694-12701, **2013**.
28. Yang C., Li H., Xiong D., and Cao Z., Hollow Polyaniline/Fe₃O₄ Microsphere Composites: Preparation, Characterization, and Applications in Microwave Absorption. *Reactive and Functional Polymers*, 69, 137-144, **2009**.
29. Xu P., Han X., Jiang J., Wang X., Li X., and Wen A., Synthesis and Characterization of Novel Coraloid Polyaniline/BaFe₁₂O₁₉ Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 12603-12608, **2007**.
30. Chen K., Xiang C., Li L., Qian H., Xiao Q., and Xu F., A Novel Ternary Composite: Fabrication, Performance and Application of Expanded Graphite/Polyaniline/Co Fe₂O₄ Ferrite. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 6449-6455, **2012**.
31. Ramesh T., Sadhana K., and Praveena K., Enhanced Microwave Absorbing Properties of Manganese Zinc Ferrite: Polyaniline Nanocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34, 1245, **2023**.
32. Xu D., Zhang M., Wang C., Shen Z., Wang M., Zhang J., Han Z., Li L., Xiong X., and Chen P., Hollow Conductive Polypyrrole Microtubes as Microwave Absorbents with Good Seawater Corrosion Resistance. *Polymer*, 317, 127900, **2025**.
33. Yu L., Yu L., Dong Y., Zhu Y., Fu Y., and Ni Q., Compressible Polypyrrole Aerogel as a Lightweight and Wideband Electromagnetic Microwave Absorber. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 5598-5608, **2019**.
34. Wang L., Gao S., Li Z., Shi X., and Qian W., Polymerization Interface Design in Wrinkle Ferrite@ Ppy Core-Shell Composites to Boost the Electromagnetic Wave Absorption. *Journal of Materials Chemistry C*, **2025**.
35. Wu Z., Tan D., Tian K., Hu W., Wang J., Su M., and Li L., Facile Preparation of Core-Shell Fe₃O₄@ Polypyrrole Composites with Superior Electromagnetic Wave Absorption Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121, 15784-15792, **2017**.
36. Xu P., Han X., Wang C., Zhou D., Lv Z., Wen A., Wang X., and Zhang B., Synthesis of Electromagnetic Functionalized Nickel/Polypyrrole Core/Shell Composites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112, 10443-10448, **2008**.
37. Shan L., Chen X., Tian X., Chen J., Zhou Z., Jiang M., Xu X., and Hui D., Fabrication of Polypyrrole/Nano-Exfoliated Graphite Composites by in Situ Intercalation Polymerization and Their Microwave Absorption Properties. *Composites Part B: Engineering*, 73, 181-187, **2015**.
38. Wu F., Xie A., Sun M., Wang Y., and Wang M., Reduced Graphene Oxide (Rgo) Modified Spongelike Polypyrrole (Ppy) Aerogel for Excellent Electromagnetic Absorption. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 14358-14369, **2015**.
39. Lei Y., Ding M., Wu H., Yin D., Li Y., Jiang B., Sun K., Zhang Y., and Du H., A Broadband and Strong Microwave Absorption of Ti₃C₂Tx Mxene/Ppy Composites with a Core-Shell Structure. *Synthetic Metals*, 293, 117254, **2023**.
40. Kulkarni G., Kandesar P., Velhal N., Phadtare V., Jatrakar A., Shinde S., Kim D.-Y., and Puri V., Exceptional Electromagnetic Interference Shielding and Microwave Absorption Properties of Room Temperature Synthesized Polythiophene Thin Films with Double Negative Characteristics (DNG) in the Ku-Band Region. *Chemical Engineering Journal*, 355, 196-207, **2019**.
41. Li Q., Zhang Z., Qi L., Liao Q., Kang Z., and Zhang Y., Toward the Application of High Frequency Electromagnetic Wave Absorption by Carbon Nanostructures. *Advanced Science*, 6, 1801057, **2019**.
42. Savi P., Giorcelli M., and Quaranta S., Multi-Walled Carbon Nanotubes Composites for Microwave Absorbing Applications. *Applied Sciences*, 9, 851, **2019**.
43. Sutar R. B., Jamadar A. S., Patil S. S., Khandekar R. V., and Yadav J. B., Aniline-Functionalized Rgo/Polyaniline Hybrids: A Synergistic Approach for Enhanced Microwave Absorption. *Diamond and Related Materials*, 112437, **2025**.
44. Salayong K., Lertwiriaprapa T., Torrungrueng D., Suk-sai S., Pongmuksuwan P., and Kitisatorn W., Electromagnetic Wave Absorbing Properties of Carbon Black-Filled Natural Rubber Latex. *Materials Today: Proceedings*, 52, 2444-2448, **2022**.

45. Fan W., Li D.-d., Li J.-l., Li J.-z., Yuan L.-j., Xue L.-l., Sun R.-j., and Meng J.-g., Electromagnetic Properties of Three-Dimensional Woven Carbon Fiber Fabric/Epoxy Composite. *Textile Research Journal*, 88, 2353-2361, **2018**.
46. Houbi A., Aldashevich Z. A., Atassi Y., Telmanovna Z. B., Saule M., and Kubanych K., Microwave Absorbing Properties of Ferrites and Their Composites: A Review. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 529, 167839, **2021**.
47. Elmahaishi M. F., Azis R. a. S., Ismail I., and Muhammad F. D., A Review on Electromagnetic Microwave Absorption Properties: Their Materials and Performance. *Journal of Materials Research and Technology*, 20, 2188-2220, **2022**.
48. Ma R., Zhao H., and Zhang G., Preparation, Characterization and Microwave Absorption Properties of Polyaniline/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Nanocomposite. *Materials Research Bulletin*, 45, 1064-1068, **2010**.
49. Dai B., Ma Y., Dong F., Yu J., Ma M., Thabet H. K., El-Bahy S. M., Ibrahim M. M., Huang M., and Seok I., Overview of Mxene and Conducting Polymer Matrix Composites for Electromagnetic Wave Absorption. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 5, 704-754, **2022**.
50. Wei H., Dong J., Fang X., Zheng W., Sun Y., Qian Y., Jiang Z., and Huang Y., Ti₃C₂T_x Mxene/Polyaniline (Pani) Sandwich Intercalation Structure Composites Constructed for Microwave Absorption. *Composites Science and Technology*, 169, 52-59, **2019**.