



مجله علمی و تکنولوژی فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال پنجم، شماره ۳
شماره پیاپی ۱۹، پاییز ۱۳۹۹، بها، ۲۵۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



| فهرست مطالب:

۳ ... سخن نخست «

« مقالات علمی »

۵ پلیمرهای سیلیکونی: مروری بر سنتز، خواص و کاربرد
زهره طاهرخانی

۱۷ معرفی سیلیکا آبروژل‌ها و تهیه‌ی آن‌ها به روش
میترا توکلی، مینا اسحاقی

۳۱ ویژگی‌ها و کاربردهای انواع پلی‌اکریل‌آمیدها
لاله کریمی، محمدهادی آریائی منفرد، الیاس افرا

۴۱ رهایش کنترل شده موضعی دارو با استفاده از
زهره مزیدی، سید مرتضی نقیب

۵۱ اثر نانوذرات بر چقرمه‌سازی اپوکسی
نریمان رجبی‌فر، رضا جهانمردی

۶۵ بررسی عملکرد نانوسیم‌ها در هدایت یونی الکترولیت‌های
طهمورث نوری ثابت، حامد جمشیدی اول، رضا شیدپور، لیلا ناجی

« معرفی انجمن‌ها »

۷۵ آموزش دانشگاهی پلیمر در تایلند
هوری میوه‌چی

« تبلیغات »

۸۲

| شناسنامه:

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوكبی

سر دبیر:

دکتر فاطمه گوهرپی

دبیر اجرایی:

مهندس سیده آرزو میرقاسمی

ویراستار:

دکتر زهره دلجوی کجباد

نشانی دفتر نشریه:

تهران، صندوق پستی ۱۱۲ - ۱۴۹۷۵

تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰

پست الکترونیکی: irdpt.ips@gmail.com

پایگاه اینترنتی: www.irdpt.ir

چاپ و صحافی:

کانون تبلیغات معاصر

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

اعضای هیئت تحریریه

شروین احمدی

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

فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Afshar@aut.ac.ir

محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mhkish@aut.ac.ir

رامین خسروخاور

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

اعظم رحیمی

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

مهدی رزاقی کاشانی

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

فاطمه رفیع منزلت

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

احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Ramazani@sharif.edu

اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Akbar.shojaei@sharif.edu

محمد حسین نوید فامیلی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Nfamili@modares.ac.ir

فرهنگ عباسی

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

مجید غیاث

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

مهرداد کوبکی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Mehrir@modares.ac.ir

نادره گلشن ابراهیمی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس
Ebrahimn@modares.ac.ir

فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Goharpey@aut.ac.ir

محمد رضا مقبلی

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 ...

حلقه گمشده ارتباط دانشگاه و صنعت

در ابتدا استنباط خود را از وضعیت موجود صنعت و دانشگاه در کشور، که عمدتاً بر تجربیات شخصی متکی است، بیان می‌کنم، سپس بر این مبنا به معرفی حلقه گمشده ارتباط منطقی صنعت و دانشگاه می‌پردازم.

به نظر من مدیریت صنعت در کشور، در سه سطح بقالی، سوپرمارکت و هایپر مارکت انجام می‌شود. در سطح بقالی تمام کارهای اصلی توسط مالک صورت می‌گیرد و موجودیت بقالی وابسته به مالک است. لذا با کوچک‌ترین تغییر در مالکیت، ماهیت بقالی تغییر می‌کند. در عموم کشورها این نوع مدیریت در صنایع کوچک اتفاق می‌افتد. سطح بعدی، مدیریت سوپرمارکتی است، در این حالت خود شرکت موجودیت و تا حدی ماهیتی مستقل از مالک دارد، ولی چون تمام ریز عملیات هنوز زیر سلطه مالک انجام می‌شود، با تغییر مالک، تغییرات اساسی در جهت‌گیری و حتی عملیات شرکت صورت می‌پذیرد. در مدیریت هایپر مارکتی، مدیریت از راه دور انجام می‌شود، لذا مالکیت مجازی است و مدیریت کلان فقط راهبردهای دراز مدت را تغییر می‌دهد، لذا این شرکت‌ها از آسیب‌های ناشی از تغییرات سریع در امان هستند. در جهان صنعتی مدیریت سوپرمارکتی حالت گذار دارد و اگر شرکتی در این حالت باشد عموماً منحل و یا حداکثر جذب می‌شود و با رشد ابعادی، مدیریت آن به سمت هایپرمارکتی سوق پیدا می‌کند. اگر یک صنعت بزرگ به صورت هایپر مارکتی اداره نشود، غالباً توسط رقبای خود جذب خواهد شد. در کشور ما چون قریب به اتفاق صنایع بزرگ شبه دولتی و تحت مالکیت صندوق‌های سرمایه‌گذاری دولتی هستند، مدیریت آن‌ها سوپرمارکتی است و دلیل حذف نشدن آنها نیز یارانه‌ها و به عبارت بهتر رانتهای دولتی است. لذا باید بدون توجه به ابعاد آن‌ها، راهبرد خود را بر مبنای مدیریت سوپرمارکتی آنها قرار داد. در ممالک صنعتی به صورت سنتی بیشترین در آمد تحقیقاتی دانشگاه‌ها از هایپرمارکت‌هاست، ولی این روش یک عیب عمده دارد و آن هم عدم میل هایپرمارکت‌ها به نوآوری است و عموم پروژه‌های مورد نیاز آن‌ها برای بهینه‌سازی وضع موجود است، که این با علاقه ذاتی دانشگاه‌ها و توسعه صنعتی دراز مدت کشورها هم‌خوانی ندارد. بعد از تجربه موفق شرکت‌های دانش بنیان در دره سیلیکون و ایجاد بقالی‌های دانش محور که تعداد زیادی از آن‌ها در مدت زمان بسیار کم تبدیل به هایپرمارکت‌های غول آسا شدند، روش تولید فناوری در بقالی دانش بنیان و رشد آن در هایپرمارکت‌ها، الگوی قالب پیشرفت صنعتی در چهار دهه اخیر شده است. در ایران نیز در یک دهه اخیر دولت‌ها سعی در پیاده‌سازی این الگو کرده‌اند.

دانشگاه‌های کشور در سه سطح کارشناسی، کارشناسی ارشد و دکتری مشغول به کار هستند. در سطح کارشناسی عموماً حفظیات که در دبیرستان‌ها متداول است، ادامه پیدا می‌کند و عملاً فقط اطلاعات عمومی دانشجو بالا می‌رود. لذا خروجی‌ها وقتی به صنعت وارد می‌شوند کاملاً با آن غریبه هستند و باید با هزینه بالا باز تربیت شوند. صنعت چون عموماً به آن اطلاعات عمومی نیاز ندارد بیشتر راغب است که دیپلم و فوق دیپلم کاربردی استخدام کند و تعداد کمی کارشناس را در دفاتر بنشانند. ولی متأسفانه دیپلم و فوق دیپلم کاربردی در کشور خیلی کم است، لذا صنعت با عدم رغبت کارشناس را استخدام می‌کند و در طی فرایندی چند ساله و با هزینه بالا او را تبدیل به فوق دیپلم کاربردی می‌کند. در سطح کارشناسی ارشد و دکتری نیز مدیریت دانشگاه‌ها برای حفظ وضعیت موجود خود، اساتید را اگر نگوئیم اجباراً ولی شدیداً ترغیب می‌کند که تولید مثل خود کنند تا تولید علم مورد نیاز صنعت. در این میان نسل ما قدیمی‌ها که عموماً در خارج درس خوانده‌ایم، تولید مثلمان بیشتر منطبق بر نیازهای کشورهای خارج است تا ایران. البته این امید وجود دارد که در نسل‌های آتی، اساتید تربیت شده در ایران جایگزین شوند، بلکه تاثیرات خارجی آن‌ها کم رنگ‌تر شود و تولید مثل‌های مناسب‌تری منطبق با نیازهای کشور عرضه شوند. در آن صورت تولید علمی که نیاز واقعی صنعت است انجام می‌شود و می‌توان جایگاه مفیدتری برای خروجی‌های کارشناسی ارشد و دکتری در آینده این صنعت متصور شد.

به راستی برای درک متقابل دانشگاه و صنعت چه باید کرد؟ حلقه گمشده کجاست؟
پیاپی سازی دوره های کارشناسی ارشد و دکتری زمانی مفید است که دانشگاه ها متوجه باشند که نیاز صنعت سوپر مارکتی حاضر در کشور، حفظ وضع موجود است و اگر قرار است در کشور رشد فناورانه اتفاق بیافتد، فقط در قالب بقالی های دانش بنیان و تبدیل آن ها به هایپرمارکت ها امکان پذیر است. آن وقت است که پروژه های دکتری در دانشگاه ها معطوف به ترجیحاً ایجاد یا حداقل رفع نیازهای پژوهشی شرکت های دانش بنیان خواهد بود و در این راستا مجلات علمی پژوهشی معنی پیدا می کنند. دوره های کارشناسی ارشد نیز معطوف به حل معضل حفظ وضع موجود در صنایع سوپرمارکتی کشور می شوند و آنوقت مقالات علمی ترویجی می توانند خلاصه ای از فصل "مروری بر تاریخچه" این پایان نامه ها باشند. آن وقت است که اگر این مجله بتواند در صنایع پلیمر کشور نفوذ بکند نقش حلقه ارتباط با صنعت و دانشگاه را ایفا خواهد نمود، بدین صورت که این تاریخچه بر مبنای درخواست یکی از صنایع تدوین شده باشد، رسالت این مجله ارایه این مطالب به صنایع مشابه است که در صورت نیاز بتوانند با گروه تحقیقاتی خود تحقیقاتی بکنند و اگر کار بر مبنای بررسی پژوهانه یک گروه تحقیقاتی از درک آنها از مسئله صنعت نشئت گرفته باشد، آن وقت صنایع با دیدن آن می توانند برای حل مسئله خود به آن گروه تحقیقاتی رجوع بکنند. اگر این حلقه بوجود آید آنوقت است که از خروجی های دانشگاه تولید علم مفید را خواهیم دید و درصنعت نیز فرهنگ رجوع به دانشگاه ها برای حل مسایل خود بوجود خواهد آمد.

محمدحسین نوید فامیلی

عضو هیئت تحریریه و

عضو هیئت علمی گروه مهندسی پلیمر دانشگاه تربیت مدرس

پلیمرهای سیلیکونی: مروری بر سنتز، خواص و کاربرد در غشاهای جداسازی گازها

زهره طاهرخانی*

تهران، دانشگاه تهران، دانشکده فنی، جهاد دانشگاهی، گروه پژوهشی طراحی فرایندهای شیمیایی

چکیده ...

سیلیکون‌ها، مواد پلیمری الاستومری با فرمول عمومی R_2SiO هستند. حضور هم‌زمان گروه‌های «آلی» متصل به زنجیره اصلی «غیرآلی» باعث ایجاد ترکیبی از ویژگی‌های منحصر به فرد در مواد سیلیکونی می‌شود. این ویژگی‌های خاص شامل مقاومت در برابر حرارت، پایداری شیمیایی، عایق الکتریکی، مقاومت در برابر سایش، دوام بالا و مقاومت به ازن است. با این مشخصات ویژه، مواد سیلیکونی به طور گسترده‌ای برای جایگزینی محصولات در صنایع مختلف مانند صنایع هوافضا، خودرو، ساخت و ساز، برق و الکترونیک، پزشکی و ساخت غشاهای استفاده می‌شوند. اخیراً، با تقاضای بیشتر صنایع، این دامنه‌های کاربرد با سرعت زیادی در حال گسترش هستند. از میان پلیمرهای مختلفی که برای جداسازی گازها مورد استفاده قرار می‌گیرند، غشاهای سیلیکونی به علت انعطاف پذیری زیاد زنجیرهای آن دارای تراوایی زیادی نسبت به گازهای مختلف هستند و کاربردهای فراوانی در این زمینه پیدا کرده‌اند. از این رو در این مقاله پس از معرفی مواد سیلیکونی و روش‌های سنتز آن‌ها، خصوصیات و کاربردهای این مواد در صنایع مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس با توجه به اهمیت و کاربرد فراوان این مواد در ساخت غشاهای جداسازی گازها، به طور ویژه کاربرد مواد مذکور در ساخت و بازده چنین غشاهایی با ارائه مطالعات اخیر بررسی می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

پلیمرهای سیلیکونی
سنتز پلیمرها
غشاهای پلیمری
جداسازی گازها

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Ztaherkhani@gmail.com

۱ مقدمه

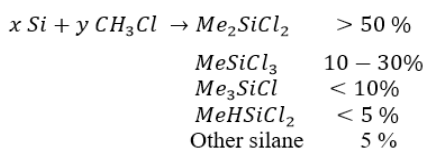
خوب حاصل از پلیمرهای آلی را نتیجه می‌دهد [۵]. با توجه به کاربرد فراوان این مواد در غشاهای جداسازی گازها، هدف این مقاله، مرور روش‌های سنتز پلیمرهای سیلیکونی، شناسایی خصوصیات این مواد و کاربردهای آن‌ها در صنایع مختلف به‌ویژه در غشاهای جداسازی گازها است. به این منظور، عملکرد مواد سیلیکونی در کopolymerهای قطعه‌ای و فناوری‌های معاصر کاربرد سیلیکون‌ها در غشای جداسازی گاز مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲ سنتز ترکیبات سیلیکونی

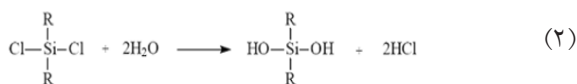
۲-۱ سنتز هوموپلیمرهای سیلیکون‌ها

پلیمرهای سیلیکونی طی سه مرحله (۱) سنتز کلروسیلان، (۲) آب‌کافت کلروسیلان، (۳) پلیمری شدن تراکمی ایجاد می‌شوند. سنتز کلروسیلان: امروزه سیلیکون به‌صورت تجاری از کلروسیلان تهیه می‌شود. کلروسیلان نیز از طریق واکنش راجو (Rochow) و با استفاده از پودر فلز سیلیکون و جریانی از متیل کلرید در بستر سیال اتفاق می‌افتد. واکنش اغلب در دمای 250°C - 350°C و در فشار ۱-۵ bar و در حضور کاتالیزورهای مس انجام می‌شود و مخلوط سیلان‌های متفاوت که به‌طور عمده شامل Me_2SiCl_2 است، به دست می‌آیند [۵-۶].

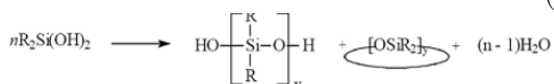
(۱)



آب‌کافت کلروسیلان: دی‌آکیل سیلان‌ها از آب‌کافت دی‌آکیل دی‌کلروسیلان مطابق واکنش‌های زیر تهیه می‌شوند. لیگومرهای خطی و حلقوی پلی دی‌آکیل سیلوکسان نیز توسط دی‌آکیل دی‌کلروسیلان از طریق واکنش (۳) ایجاد می‌شوند [۵-۶].



(۳)



این واکنش، ناهمگن و گرمازا است و از HCl به‌عنوان کاتالیزور استفاده می‌کند. این واکنش منتهی به ایجاد مخلوطی از لیگومرهای خطی و حلقه‌ای از طریق واکنش تراکمی درونی و

سیلیکون‌ها، مواد پلیمری الاستومری متشکل از سیلیسیم، کربن، هیدروژن و اکسیژن هستند. نام سیلیکون برای اولین بار در سال ۱۹۰۱ توسط کپینگ (Kipping) برای توصیف ترکیبات جدیدی از مواد با فرمول عمومی R_2SiO ارائه شد و به سرعت گسترش یافت [۱-۳]. حضور هم‌زمان گروه‌های «آلی» متصل به زنجیره اصلی «غیرآلی» باعث ایجاد ترکیبی از ویژگی‌های منحصربه‌فرد در مواد سیلیکونی می‌شود. خصوصیات منحصربه‌فرد پلی‌سیلان‌ها ناشی از تغییر مکان گسترده الکترون‌ها در امتداد زنجیره اصلی سیلیکونی است و به ماهیت گروه‌های متصل به زنجیره اصلی، ترکیب بندی و وزن مولکولی پلیمر بستگی دارد. انرژی پیوند Si-O به‌طور قابل توجهی بیشتر از پیوند C-C است. این موضوع تأثیرات گسترده‌ای بر پایداری و مقاومت سیلیکون‌ها در برابر انواع پدیده‌ها دارد. به‌عنوان مثال، سیلیکون‌ها مقاومت حرارتی و اکسایش-حرارتی قابل توجهی دارند. سیلیکون‌ها به‌مراتب کمتر از پلاستیک‌های آلی توسط اشعه‌های الکترومغناطیسی (پرتو فرابنفش (UV)، آلفا، بتا و گاما) مورد حمله قرار می‌گیرند. مونومرها و پلیمرهای آلی سیلیکونی یکی از اجزای اصلی در طراحی مواد جدید برای مهندسی مواد جدید و کالاهای مصرفی هستند [۳-۴]. این مواد در صنایع مختلف مانند هوافضا (عملکرد دمای پایین و بالا)، الکترونیک (عایق الکتریکی)، مراقبت‌های بهداشتی (زیست‌سازگاری عالی) یا در صنایع ساختمان (مقاومت در برابر هوازدگی) کاربرد دارند. این مواد همچنین به‌عنوان ارتقادهنده‌های چسبندگی، مواد فعال سطحی، مواد روان‌کننده، کامپوزیت‌ها، رزین‌ها و غیره مورد استفاده قرار گرفته‌اند. ترکیبات آلی-سیلیکونی همچنین به‌عنوان پایه پلیمری برای طراحی مواد غشایی استفاده می‌شوند. در گذشته، توجه اصلی شیمی‌دانان و محققان پلیمر در زمینه غشایی تنها به هوموپلیمرهای سیلوکسان جلب شد [۴-۵]. اما بعدها، کopolymerهای قطعه‌ای حاوی سیلوکسان نیز توجه زیادی به خود جلب کردند. غشاهای مبتنی بر کopolymerهای قطعه‌ای سیلوکسان دارای مقاومت مکانیکی مناسب بوده، عبورپذیری بالایی برای گازهای مختلف از خود نشان می‌دهند [۴-۵]. مولفه‌های عبورپذیری گاز، انتخاب پذیری و خصوصیات فیزیکی مکانیکی در این مواد را می‌توان با تغییر در ساختارهای مولکولی هر دو جزء سیلیکونی و آلی یا برهم‌کنش‌های درون زنجیری در کopolymer تغییر داد. در طراحی غشاهای جداسازی گاز کارآمد بر اساس کopolymerهای قطعه‌ای، دستیابی به ساختاری شیمیایی متشکل از ترکیبات سیلوکسان و آلی حائز اهمیت است. چنین ترکیبی نفوذپذیری بالای حاصل از سیلوکسان‌ها همراه با انتخاب پذیری

۳ خواص و کاربرد ترکیبات سیلیکونی

امروزه مواد سیلیکونی به دلیل خواص ویژه‌ای که دارند مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. این خواص شامل دمای انتقال شیشه‌ای پایین، انعطاف‌پذیری بالای زنجیر، مقاومت در برابر هوا، رطوبت و بخار، مقاومت در برابر خستگی، استحکام کششی و پارگی مناسب، هدایت حرارتی و بازدارندگی شعله، رسانایی الکتریکی، مقاومت در برابر مواد شیمیایی و روغن، عبورپذیری بالای گاز و مقاومت در برابر پرتو فرابنفش، پایداری گرمایی و سرمای، آب‌گریز بودن، سازگاری زیستی، عبورپذیری بالای گاز، انرژی سطحی پایین، مقاومت بالا در برابر پلازما و ... است. به دلیل وجود چنین خواص منحصر به فردی بسیاری از صنایع از مواد سیلیکونی و فناوری آن استقبال کرده، همچنان به دنبال کشف کاربردهای جدید برای پاسخگویی به تقاضای بازار هستند. برخی از این کاربردها در زیر بحث شده است [۱ و ۱۱].

صنعت خودرو: یکی از کاربردهای وسیع مواد سیلیکونی، در صنعت خودرو است. ویژگی‌هایی مانند خواص عایق الکتریکی عالی، مقاومت در برابر گرما و مواد شیمیایی، خاصیت چسبندگی و مقاومت در برابر پارگی مناسب باعث کاربرد گسترده این مواد در تأمین قطعات خودرو شده است. نمونه‌هایی از کاربردها شامل درزگیرها، واشرها، اتصالات، لاستیک شمع، رادیاتور، مبدل‌های حرارتی، واشر پمپ آب، واشر سرسیلندر، روکش موتور، روکش سوپاپ، پمپ روغن و ... است [۱].

صنایع هواپیمایی و هوافضا: مقاومت در برابر درجه حرارت شدید و پایداری تحت تنش‌های شدید شیمیایی و محیطی از دلایل مهم کاربرد مواد سیلیکونی در صنایع هواپیمایی و هوافضا است. درزگیرهای لاستیکی سیلیکونی در آب‌بندی مناسب درب‌های داخلی و خارجی، پنجره‌ها و روکش‌ها استفاده می‌شود. مقاومت در برابر سیالات، مواد سیلیکونی را برای دیافراگم‌های کنترل سوخت، خطوط هیدرولیک و قطعه‌های گیره کابل، ایده‌آل می‌کند. همچنین این مواد در صفحه کلیدهای رایانه‌های روی فضا نیز استفاده می‌شوند [۱].

صنعت الکترونیک و کابل: صنایع الکترونیک از مواد سیلیکونی برای عایق‌بندی کابل‌ها، آب‌بندی و محافظت از مدارها، واشرهای موتور و واشرهای واحد کنترل استفاده می‌کنند. سیلیکون‌ها در صنعت الکترونیک به دلیل وجود کاربردهای بسیار ویژه برای آب‌بندی کردن قطعات، بسیار حیاتی هستند. لاستیک سیلیکون مایع با ولتاژ بالا برای انتقال و توزیع انرژی، ایده‌آل است. سیلیکون‌ها در تولید صنعتی موتورها با شیلنگ‌های گرم و خنک‌کننده نیز کاربردهای مهمی

بین مولکولی می‌شود. نسبت بین دو الیگومر به شرایط آب‌کافت (حلال، pH و غلظت) بستگی دارد [۱ و ۵-۶].

پلیمری شدن با واکنش تریید سیلیکون‌ها: الیگومرهای خطی و حلقه‌ای که با آب‌کافت دی‌آکیل‌دی-کلروسیلان به دست می‌آیند، برای ایجاد پلیمرهایی با طول زنجیره مناسب باید خطی (linear) یا پلیمری (حلقه‌ای) شوند. سیلان‌های حلقه‌ای خطی $(R_2SiO)_p$ باز شده، برای ایجاد زنجیره‌های خطی طولانی پلیمری می‌شوند و در حالت تعادل، مخلوطی از الیگومرهای حلقه‌ای حاصل می‌شود. نسبت حلقه‌ها به گروه‌های متصل، دما و حلال بستگی دارد. طول زنجیر پلیمر به حضور موادی که قابلیت ایجاد انتهای زنجیر را دارند بستگی دارد. پلیمرهای خطی نیز از طریق واکنش تراکمی، پلیمری شده، توزیعی از زنجیره‌ها با طول‌های متفاوت حاصل می‌شود [۱].

۲-۲ سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای حاوی ترکیبات سیلیکونی

در سال‌های اخیر تمایل به وارد کردن گروه‌های سیلوکسان به زنجیره اصلی پلیمرهای آلی به دلیل ایجاد مواد چندفازی افزایش یافته است. کوپلیمرهای قطعه‌ای حاوی ترکیبات سیلیکونی به روش‌های متفاوتی تولید می‌شوند. این روش‌ها شامل کوپلیمری شدن آنیونی زنده، پلیمری شدن تراکمی، پلیمری شدن افزایشی یا حتی فرایندهایی با کمک رادیکال آزاد است [۷]. اما مهم‌ترین روش سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای، پلیمری شدن آنیونی و پلیمری شدن کنترل شده رادیکالی است. روش پلیمری شدن آنیونی در مقیاس صنعتی نیز برای تهیه کوپلیمرهای قطعه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. پلیمری شدن کاتیونی نیز می‌تواند برای سنتز مونومرهایی که از طریق آنیونی پلیمری نمی‌شوند مورد استفاده قرار گیرد، اگر چه این نوع پلیمری شدن به صورت محدود مورد استفاده قرار می‌گیرد. اخیراً موارد متعددی از سنتز کوپلیمرهای دو یا سه قطعه‌ای شامل PDMS با استفاده از پلیمری شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) پلیمرهای مختلف مثل پلی‌استایرن و متاکریلات توسط شروع‌کننده‌های PDMS دو عاملی گزارش شده است. از این موارد می‌توان به سنتز کوپلیمرهای PDMS-b-PSt، PDMS-b-PBA، PMMA-b-PDMS-b-PMMA، PS-b-PDMA-b-PS، PBMA-b-PDMS-b-Pbma اشاره کرد [۸-۱۰]. امروزه ATRP به دلیل امکان کنترل ساختار زنجیر و اندازه قطعه‌ای، وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی، بیشتر از روش‌های دیگر مورد توجه قرار گرفته است.

طریق سنتز و ارزیابی کویلیمرها قابل حصول است. علاوه بر این، ارتباط ریخت شناسی و ریزساختار کویلیمرها قطعه‌ای حاوی مواد سیلیکونی، ابزاری مفید برای طراحی مواد جدید با ویژگی‌های خاص برای کاربرد غشایی است [۱ و ۵]. انتخاب مناسب قطعه ساختاری می‌تواند عملکرد غشایی کویلیمرها قطعه‌ای PDMS را بسیار بهبود بخشد. مثال‌هایی از این کویلیمرها شامل، حاوی PDMS با پلی‌آمیدها [۱۹-۱۸]، پلی‌یورتان‌ها [۲۱-۲۰] است که توسط محققان مختلف گزارش شده است. در ادامه به بررسی این کویلیمرها در فناوری جداسازی گازها پرداخته می‌شود.

۴ کاربرد ترکیبات سیلیکونی در غشاهای جداسازی گاز

۴-۱ غشای پلی‌دی‌متیل سیلوکسان خالص

غشاهای پلی‌دی‌متیل سیلوکسان خالص به‌طور گسترده‌ای در ساخت غشاهای جداسازی گازها به‌کار گرفته شده‌اند. راب و همکاران [۱۵] میزان عبورپذیری گازهای متان، نیتروژن، اکسیژن و دی‌اکسیدکربن را از داخل غشاهای سیلیکونی بررسی کردند. مطابق با جدول ۱ دیده می‌شود که میزان عبورپذیری این گازها تفاوت زیادی با یکدیگر دارد؛ در حالی که میزان نفوذپذیری آن‌ها تقریباً مشابه است. این امر نشان‌دهنده تفاوت در حلالیت گازها در این غشاهاست. همچنین این امر تأیید می‌کند که عبورپذیری در غشاهای سیلیکونی عمدتاً با حلالیت کنترل می‌شود و نه نفوذپذیری. در مقایسه با این گازها، گاز He که نفوذپذیری بالا دارد، به‌دلیل حلالیت کم، عبورپذیری مشابه با گاز نیتروژن نشان می‌دهد [۱۵].

جدول ۱ میزان عبورپذیری، نفوذپذیری و حلالیت گازهای مختلف در غشا PDMS [۱۵]

حلالیت $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3.\text{atm}$	نفوذپذیری $10^6 \times$ (cm^2/s)	عبورپذیری $10^9 \times$ (barrer)	گاز
۰/۱۲	۴۳	۶۵	H ₂
۰/۰۴۵	۶۰	۳۵	He
۲/۲	۱۱	۳۲۳	CO ₂
۰/۱۵	۱۵	۲۸	N ₂
۰/۳۱	۱۶	۶۲	O ₂
۰/۵۷	۱۳	۹۵	CH ₄

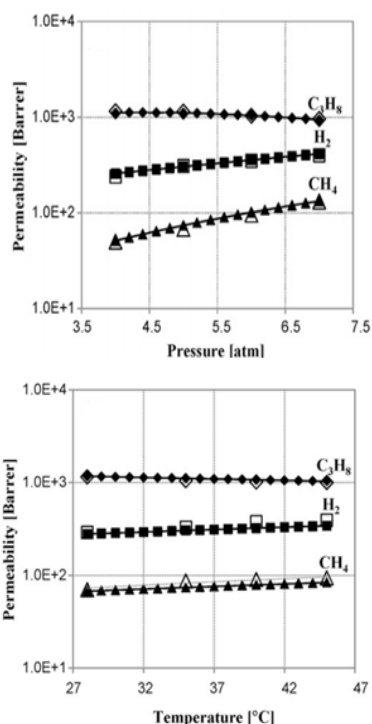
دارند. شیلنگ‌های سیلیکونی به‌دلیل پایداری در برابر نوسانات دما و استحکام ترکیب‌دگی مناسب، در شرایط بحرانی نیز مقاوم باقی می‌مانند [۱، ۱۲].

قالب‌سازی: سیلیکون‌ها برای ساخت انواع قالب‌های محکم و در عین حال انعطاف‌پذیر برای تولیدکنندگان صنعتی، هنرمندان یا صنعت‌گران ایده‌آل هستند. این مواد فرایندپذیری مناسبی داشته، به تجهیزات گران‌قیمت احتیاج ندارد و دارای زمان کارکرد و سرعت پخت قابل تنظیم هستند. انعطاف‌پذیری و ویژگی‌های برجسته رهایش آن‌ها، به این معناست که مواد سیلیکونی به راحتی از مدل جدا شده، می‌توانند بارها و بارها استفاده شوند. نمونه‌های اولیه مواد سیلیکونی برای مدل‌های طراحی و کاری، مدل‌های مومی یا تولیدات کوچک استفاده شده است. قالب‌های سیلیکونی در تولید انواع مواد از جمله موم، گچ، بتن، رزین ریخته‌گری و آلیاژ مفید هستند. از مواد سیلیکونی در تولید نمونه‌های مشابه یافته‌های باستان‌شناسی، قطعات معماری، قطعات میلان، قطعات موزه، اقلام سنگی بازسازی شده و ... نیز استفاده می‌شود [۱].

مواد نیمه‌هادی: مواد نیمه‌هادی بر پایه سیلیکون‌ها در موتورهای صنعتی، لوکوموتیوها و منابع تغذیه با ولتاژ بالا، ابزارهای ارتباطی با فرکانس بالا مانند ایستگاه‌های پایه تلفن همراه، ماهواره‌ها و رادار و همچنین کاربردهای دمای بالا برای موتورهای هواپیما، حفاری نفت و وسایل الکترونیکی خودرو استفاده می‌شوند [۱].

کاربرد پزشکی: مواد سیلیکونی به‌دلیل دوام، سهولت در قالب‌گیری، زیست‌سازگاری با بدن و خواص مکانیکی مناسب کاربردهای فراوانی در ساخت تجهیزات پزشکی و اجزای مصنوعی مورد استفاده در بدن مانند دست و پا پیدا کرده‌اند. این مواد در مقایسه با سایر لاستیک‌ها سازگاری بیشتری با بافت بدن دارند و در برابر رشد باکتری‌ها مقاومت می‌کنند. همچنین پایداری ابعادی بسیار بالا در طول زمان دارند و در زمان استفاده دچار تغییر شکل نمی‌شوند [۱۳-۱۴].

ساخت غشا و جداسازی گازها: سیلیکون‌ها موادی بسیار انعطاف‌پذیر هستند که به‌دلیل خواص برجسته آن از جمله عبورپذیری زیاد گاز، پایداری اکسایشی خوب، انعطاف‌پذیری، فرایندپذیری آسان و هزینه کم، کاربردهای فراوانی در ساخت غشاهای جداسازی گاز پیدا کرده‌اند. باوجود عبورپذیری بالای غشاهای سیلیکونی، میزان انتخاب‌پذیری آن‌ها کم است و برای رفع این معضل، پژوهشگران استفاده از کویلیمرها قطعه‌ای یا آمیزه مواد سیلیکونی با سایر پلیمرها را پیشنهاد داده‌اند. رویکرد ترکیب خصوصیات مطلوب مواد سیلیکونی با سایر پلیمرها نیز از



شکل ۱ تأثیر دما و فشار بر عبورپذیری غشای PDMS [۱۷]

می شود، عبورپذیری گاز قابل تراکم C_3H_8 با افزایش فشار و دما کاهش می یابد.

درحالی که عبورپذیری گازهای سبک تر H_2 و CH_4 افزایش می یابد. زمانی که میزان فشار افزایش می یابد، میزان تحرک مولکول های کوچک در مقایسه با C_3H_8 بیشتر است و این باعث احتمال بیشتر برخورد مولکول های سبک با سطح غشا می شود. بنابراین جذب C_3H_8 در مقایسه با دو گاز دیگر با افزایش فشار، کاهش می یابد. باید توجه شود با وجود حلالیت بالاتر C_3H_8 ، میزان افزایش حلالیت آن با افزایش فشار، به دلیل ذکر شده نسبت به دو گاز دیگر کمتر است [۱۷].

بررسی میزان عبورپذیری در غشاهای سیلیکونی نشان می دهد که باوجود مقادیر بالای عبورپذیری، این غشاها توانایی پایینی در جداسازی گازها بر اساس اندازه مولکولی دارند که باعث می شود نفوذپذیری، تابعیت بسیار کمی از اندازه مولکولی گاز عبوری از غشا داشته باشد. در نتیجه در پلیمرهای سیلیکونی، انتخاب پذیری نهایی اغلب توسط اختلاف در حلالیت گازها در غشا تعیین می شود. بسیاری از محققان تلاش کرده اند که مقدار انتخاب پذیری گازها را در این غشاها بدون کاهش عبورپذیری از طریق وارد کردن گروه های پلیمری دیگر اصلاح کنند که در ادامه به آن ها اشاره می شود.

جدول ۲ عبورپذیری، حلالیت و نفوذپذیری گازهای مختلف در غشای سیلیکای خالص [۱۶].

گاز	عبورپذیری (barrer)	حلالیت $cm^3(STP)/cm^3.atm$	نفوذپذیری $10^4 \times (cm^2/s)$
H_2	۸۹۰	۰/۰۵	۱۴۰
O_2	۸۰۰	۰/۱۸	۳۴
N_2	۴۰۰	۰/۰۹	۳۴
CO_2	۳۸۰۰	۱/۲۹	۲۲
CH_4	۱۲۰۰	۰/۴۲	۲۲
C_2H_6	۳۳۰۰	۲/۲	۱۱/۳
C_3H_8	۴۱۰۰	۵/۰	۵/۱

مرکل و همکاران [۱۶] نیز عبورپذیری گازهای مختلف در غشای سیلیکای خالص شبکه ای شده را در دمای $30^\circ C$ بررسی کردند (جدول ۲). همان طور که مشاهده می شود، تأثیر ضریب حلالیت بر عبورپذیری، بیشتر از ضریب نفوذپذیری است. عموماً، انتخاب پذیری نفوذی با افزایش اختلاف اندازه دو جزء افزایش یافته، انتخاب پذیری حاصل از حلالیت با افزایش اختلاف بین تراکم پذیری دو جزء در یک مخلوط افزایش می یابد. بر اساس اندازه گاز نفوذکننده، انتظار می رود که عبورپذیری برای گازها با اندازه کوچک تر، مانند H_2 ، O_2 و N_2 در مقایسه با گازهای با اندازه مولکولی بزرگ تر مانند CH_4 ، C_2H_6 ، CO_2 و C_3H_8 بیشتر باشد. اما مشاهده می شود که گازهای قابل تراکم، عبورپذیری بالایی در PDMS دارند. با افزایش فشار و غلظت گاز نفوذکننده، تمایل به نرم شدن ماتریس پلیمری بیشتر می شود. این اثر منجر به افزایش نفوذ گازها به دلیل حرکت های بخشی ماتریس پلیمری می شود. از سوی دیگر، اعمال فشار بالا بر پلیمر باعث فشردن ماتریس پلیمری و کاهش حجم آزاد در دسترس و به دنبال آن کاهش ضریب نفوذ می شود. بر اثر رقابت و برهم کنش بین این دو عامل، ضریب نفوذ گازهای با جذب پایین مانند H_2 ، که خاصیت نرم کنندگی PDMS را ندارند، در مقایسه با گازهای قابل جذب دیگر دارای خاصیت نرم کنندگی، کم تر است.

قدیمی و همکارانش [۱۷] نیز غشای تک لایه PDMS خالص را به منظور جداسازی گازهای ترکیبی CH_4 ، C_3H_8 و H_2 تهیه کردند و تأثیر دما و فشار را بر روی بازده جداسازی بررسی کردند. شکل ۱ تغییرات میزان عبورپذیری گازهای مختلف را با فشار در غشای PDMS نشان می دهد. همان طور که مشاهده

جدول ۳ تأثیر میزان PDMS بر عبورپذیری گازها در غشاهای مختلف [۱۸].

پلیمر	P(H ₂)	P(CO ₂)	P(O ₂)	P(CH ₄)	P(N ₂)
PA	۸/۰۹	۶/۵۸	۱/۳۱	۰/۳۲	۰/۲۶
PA-PDMS-5	۱۰/۵۳	۸/۸۷	۱/۵۵	۰/۳۷	۰/۲۹
PA-PDMS-10	۱۳/۹۲	۱۱/۶۵	۲/۱۴	۰/۴۵	۰/۳۷
PA-PDMS-15	۱۷/۶۷	۱۴/۳۱	۲/۶۱	۰/۵۳	۰/۴۳
PA-PDMS-20	۲۲/۱۴	۱۸/۰۲	۳/۱۹	۰/۶۶	۰/۵۱

۲-۴ غشاهای پلی دی متیل سیلوکسان-پلی ایمید

امروزه غشاهای پلی ایمید (آمید)-پلی سیلوکسان (PI(AM)-POS) بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. دلیل این امر، توسعه روش‌های قابل دسترس برای سنتز تجاری این ترکیبات است. پلی ایمیدها به دلیل دمای بالای انتقال شیشه‌ای، پایداری حرارتی و مکانیکی و انتخاب پذیری بالا، گزینه مناسبی برای ساخت کوپلیمرهای قطعه‌ای با پلی دی متیل سیلوکسان هستند. ورود ترکیبات سیلیکونی در غشاهای PI(AM)-POS باعث بهبود استحکام مکانیکی، چسبندگی، عبورپذیری گاز غشاها شده، جذب آب را کاهش می‌دهد. علاوه بر پایداری حرارتی و اکسایش بالای PI(A)-POS، ورود واحدهای سیلوکسان به آن‌ها دستیابی به خصوصیات غشایی کاملاً بهتر نسبت به هوموپلیمرها را امکان پذیر می‌سازد.

رن و همکاران [۱۸] مجموعه‌ای از غشاهای جداسازی گاز پلی آمید-پلی (دی متیل سیلوکسان) (PA-PDMS) را از طریق پلیمری شدن تراکمی سنتز کردند. عبورپذیری و انتخاب پذیری غشاها در دماها (۲۵-۵۵ °C) و فشارهای (۱-۳ atm) مختلف با استفاده از گازهای CH₄، CO₂، O₂، H₂ و N₂ مورد مطالعه قرار گرفت و اثر ساختار شیمیایی، میزان PDMS، فشار عملیاتی و دما بر عبورپذیری گازها بررسی و بحث شد. تأثیر

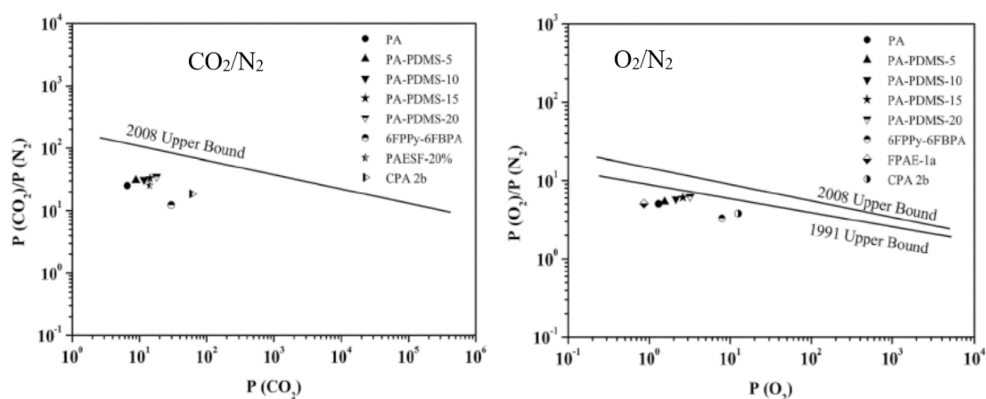
میزان PDMS بر عبورپذیری گازها در غشاهای مختلف در جدول ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، عبورپذیری گازها با افزایش میزان PDMS افزایش می‌یابد که دلیل این امر خاصیت ارتجاعی بالای «پیوندهای O-Si-O» است. با افزایش میزان PDMS از ۵ به ۲۰ درصد، عبورپذیری گاز CO₂ در غشاهای PA-PDMS-x افزایش یافته است. به عنوان مثال، در غشا PA-PDMS-20 عبورپذیری گاز برابر با ۱۸/۰۲ barrer در ۲۵ °C و ۱ atm بوده، که بسیار بالاتر از غشا PA-PDMS-5 است. سایر گازها (H₂، O₂، N₂، CH₄) نیز رفتار عبورپذیری مشابهی نشان دادند. انتخاب پذیری غشاهای مختلف PA-PDMS-x در جدول ۴

ذکر شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، انتخاب پذیری با افزایش مقدار PDMS به صورت یکنواخت افزایش می‌یابد. غشای PA-PDMS-20، انتخاب پذیری بالاتری را برای $\alpha(O_2/N_2)=6/25$ و $\alpha(CO_2/N_2)=35/33$ نشان می‌دهد. این امر را می‌توان به اندازه مولکولی کوچک تر CO₂ و نفوذپذیری راحت تر آن نسبت داد. این غشا همچنین انتخاب پذیری $\alpha(O_2/N_2)=7/01$ و $\alpha(CO_2/N_2)=41/84$ را در دمای ۳۵ °C و ۳ atm دارد، در حالی که میزان عبورپذیری گازهای CO₂ و O₂ در غشای مذکور به ترتیب برابر با ۲۹/۲۹ barrer و ۴/۹۱ است. میزان انتخاب پذیری مرتبط به جفت گازهای CO₂/N₂ و O₂/N₂ در برابر میزان عبورپذیری P(O₂) و P(CO₂) غشاهای PA-PDMSx در نمودارهای رایسون عبورپذیری/انتخاب پذیری رسم شده است (شکل ۲). همان‌طور که مشاهده می‌شود، غشاهای ساخته شده PA-PDMS-x نتایج بسیار امیدوارکننده‌ای را نشان می‌دهند، برای گازهای CO₂/N₂، نقطه داده PA-PDMS-20 نزدیک به خط رایسون در سال ۲۰۰۸ و برای جفت گازهای O₂/N₂ نزدیک به خط رایسون در سال ۱۹۹۱ است.

پارک و همکاران [۱۹]، کوپلیمر پلی (ایمید سیلوکسان)/ذرات سیلیکا را از طریق فرایند سل ژل به عنوان غشای جداسازی گازها

جدول ۴ انتخاب پذیری غشاهای کوپلیمری در دمای ۲۵ °C و فشار ۱ atm [۱۸].

پلیمر	$\alpha(H_2/N_2)$	$\alpha(H_2/CH_4)$	$\alpha(CO_2/N_2)$	$\alpha(CO_2/CH_4)$	$\alpha(O_2/N_2)$
PA	۳۱/۱۶	۲۵/۲۸	۲۵/۳۱	۲۰/۵۶	۵/۰۴
PA-PDMS-5	۳۶/۳۱	۲۸/۴۶	۳۰/۵۷	۲۳/۹۷	۵/۳۵
PA-PDMS-10	۳۷/۶۲	۳۰/۹۳	۳۱/۴۷	۲۵/۸۹	۵/۷۸
PA-PDMS-15	۴۰/۰۹	۳۳/۳۴	۳۳/۲۸	۲۷/۰۰	۶/۰۷
PA-PDMS-20	۴۳/۴۱	۳۳/۵۵	۳۵/۳۳	۲۷/۳۰	۶/۲۵



شکل ۲ نمودار رابسون جداسازی گازهای CO_2/N_2 و O_2/N_2 [۱۸].

تجاری مورد توجه زیادی هستند. غشاهای PU(Ur)-POS در مقایسه با سایر کوپلیمرهای حاوی سیلوکسان به طور هم زمان خواص پایداری و تحمل بار دینامیک و مقاومت بریدگی بالا دارند. مقاومت مکانیکی کوپلیمرهای PU(Ur)-POS از طریق پیوندهای هیدروژنی قوی نواحی آلی با گروه‌های اوره تأمین می‌شود. مقایسه غشاهای کوپلیمری PU(Ur)-POS و غشاهای اوره-یورتان از نظر خواص عبور پذیری گاز نشان می‌دهد که حتی در حضور ۵ درصد از ماده سیلوکسان، هر دو عبارت عبورپذیری غشاهای PU(Ur)-POS برای گازهای مختلف O_2 ، N_2 ، CO_2 ، H_2 ، CH_4 ، H_2S و همچنین انتخاب پذیری غشاها به طرز چشمگیری افزایش می‌یابد. خواص غشایی پلی یورتان (اوره)-پلی-سیلوکسان بر پایه دی فنیل متان دی ایزوسیانات، پلی اترها و بیس امینوپروپیل سیلوکسان در جدول ۵ خلاصه شده است [۲۰].

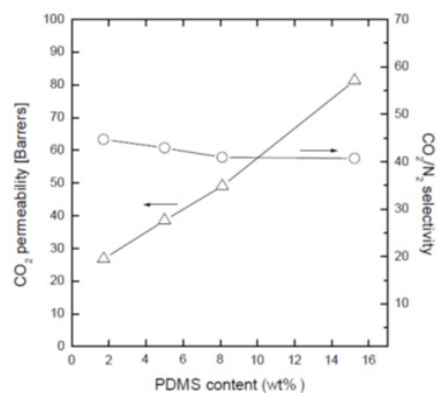
مطالعات SEM، TEM و دمای انتقال شیشه‌ای نشان می‌دهد که کوپلیمرهای PDMS/PU بر پایه پلی اتر، جدایی فاز مشخص تر از هوموپلیمرهای پلی اوره یورتان نشان می‌دهند که فقط از بخش‌های نرم جداگانه تشکیل شده است. همان طور که از جدول ۵ (نمونه‌های ۲، ۶، ۹ و ۱۲) مشخص است، افزودن مقدار کم PDMS در ماتریس‌های پلی یورتان-پلی اتر منجر به افزایش عبورپذیری و انتخاب پذیری برای گازهای $(\alpha=31-45)$ CO_2-N_2 نسبت به PU(Ur)-POS حاوی مقدار زیادی PDMS می‌شود. در همان زمان، افزودن مقدار کمی پلی اتر به فاز PDMS باعث کاهش عبور پذیری گاز در ماتریس PU(Ur) می‌شود و تأثیری در انتخاب پذیری گازهای O_2-N_2 ندارد، اما انتخاب پذیری گازهای CO_2/N_2 را افزایش می‌دهد [۲۰].

سمسارزاده و همکاران [۲۱]، غشاهای ترکیبی از پلی یورتان

تهیه کردند. نتایج نشان می‌دهد که افزودن فاز PDMS باعث افزایش نفوذپذیری گازهایی مانند CO_2 ، He (شکل ۳)، O_2 و N_2 می‌شود؛ درحالی که تأثیر کمی بر روی میزان انتخاب پذیری دارد. این امر ممکن است به دلیل محدودیت تحرک زنجیرها در حضور اجزای غیرآلی مانند شبکه سیلیس در ساختار غشا باشد. علاوه بر این، افزایش میزان سیلیس در غشاهای هیبریدی به طور قابل توجهی از کاهش انتخاب پذیری به خصوص در دمای بالا جلوگیری کند. افزایش میزان سیلیس در غشاهای هیبریدی منجر به تشکیل شبکه‌های سیلیکا شده، از این رو این اجزای معدنی، نرم شدن ماتریس آلی را از طریق حرکت بخشی حرارتی اجزای آلی محدود کرده، از کاهش فراوان انتخاب پذیری گاز جلوگیری می‌کند.

۳-۴ غشاهای پلی دی متیل سیلوکسان-پلی یورتان

در حال حاضر، غشاهای پلی یورتان (اوره)-پلی ارگانوسیلوکسان ها (PU(Ur)-POS) نیز به دلیل کاربردهای



شکل ۳ میزان عبورپذیری و انتخاب پذیری غشاهای کوپلیمر پلی دی متیل سیلوکسان-ایمید/سیلیکا [۱۹].

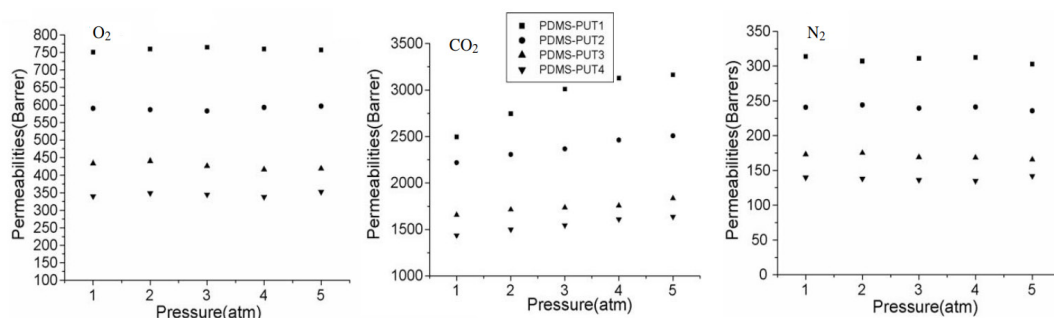
جدول ۵ عبورپذیری و انتخاب پذیری غشاهای پلی یورتان (اوره)-پلی سیلوکسان [۲۰].

انتخاب پذیری		عبورپذیری (barrer)				
P(CO ₂)/P(N ₂)	P(O ₂)/P(N ₂)	P(CO ₂)	P(O ₂)	P(N ₂)		
۲۰/۶	۱/۹	۶۴	۶	۳/۱	PU (PTMO)	۱
۲۴/۸	۳/۱	۸۲	۱۰/۱	۳/۳	PUUr(PTMO/PDMS)	۲
۷/۶	۲/۳	۹۸۴	۲۹۲	۱/۳	PUUr(PDMS0.9 K1)	۳
۱۱/۲	۲/۳	۱۳۵۷	۲۷۶	۱/۲۱	PUUr(PDMS/PTMO)	۴
۲۲/۳	۳/۱	۳۵/۷	۴/۹	۱/۶	PU(PEO)	۵
۲۷/۴	۳/۵	۵۷/۶	۷/۳	۱/۲	PUUr(PEO/PDMS)	۶
۱۱/۵	۲/۳	۶۲۴	۱۲۷	۵۴	PUUr(PDMS/PEO)	۷
۱۶/۶	۲/۹	۳۳/۲	۵/۸	۲/۰	PU(PPO)	۸
۲۵/۲	۳/۱	۶۲/۹	۷/۸	۲/۵	PUUr(PPO/PDMS)	۹
۱۲/۱	۲/۳	۷۳۳	۱۳۸	۶۱	PUUr(PDMS/PPO)	۱۰
۴۱/۳	۵/۱	۴۶/۸	۷/۱	۱/۴	PU(EPE)	۱۱
۳۷/۳	۴/۵	۶۸/۶	۹/۴	۱/۲	PUUr(EPE/PDMS)	۱۲
۱۲/۱	۲/۴	۷۹۳	۱۵۷	۶۵/۸	PUUr(PDMS/EPE)	۱۳

حلالیت تقریباً یکسان O₂/N₂ است. مدهاوان و همکاران [۲۲] مجموعه‌ای از غشاهای PDMS-PU را بر اساس بخش نرم PDMS و بخش‌های سخت TDI، HMDI و MDI به منظور بررسی ارتباط بین ساختار و خواص انتقال گاز سنتز کردند. در شکل ۴ تغییرات میزان عبورپذیری گازهای CO₂، O₂ و N₂ با فشار در غشاهای پلی دی متیل سیلوکسان-پلی یورتان مشاهده جدول ۶ انتخاب پذیری غشاهای مختلف در دمای ۲۵ °C و فشار ۸ bar [۲۱].

انتخاب پذیری				غشا PU(wt%)PA12- b-PTMG (wt%)
CO ₂ /N ₂	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	
۲۱/۵۸	۵/۸۹	۵/۱۵	۳/۶۵	۱۰۰/۰
۲۵/۶۷	۶/۹۳	۶/۰۷	۳/۷۰	۹۵/۵
۳۱/۱۹	۸/۳۱	۶/۹۹	۳/۷۵	۹۰/۱۰
۳۸/۲۵	۱۰/۱۳	۸/۰۲	۳/۷۷	۸۵/۱۵
۵۲/۷۶	۱۳/۷۷	۱۰/۲۰	۳/۸۲	۸۰/۲۰
۶۷/۰۰	۱۹/۱۴	۱۵/۷۶	۳/۵۰	۰/۱۰۰

سنتز شده (PU) بر پایه تولون دی ایزوسیانات (TDI)، پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) و پلی تترامیلن گلیکول (PTMG) با پلی آمید ۱۲-b-پلی تترامیلن-گلیکول (PA12-bPTMG) را با استفاده از روش ریخته‌گری محلول تهیه کردند. مقایسه نتایج عبورپذیری گازها در غشاهای پلی یورتان و آمیزه‌ای (جدول ۶) نشان داد که غشاهای آمیزه‌ای از عبورپذیری بیشتری نسبت به CO₂ برخوردار هستند اما عبورپذیری کم‌تری نسبت به گازهای N₂، O₂ و CH₄ دارند و بنابراین، دارای مقادیر بالاتر انتخاب‌پذیری برای گازهای CO₂/N₂ و CO₂/CH₄ هستند. زنجیره‌های PA12-b-PTMG دارای واحدهای قطبی اکسیژن اتر هستند که می‌توانند با گاز قطبی CO₂ برهم‌کنش داشته باشند و حلالیت CO₂ را در غشاهای آمیزه‌ای PU/PA12-b-PTMG افزایش دهند به طوری که غشا آمیزه‌ای با ۲۰٪ وزنی PA12-b-PTMG بیشترین نفوذپذیری CO₂ برابر با ۱۰۵ barrer را در مقایسه با PU و سایر غشاها از خود نشان داد. در غشای آمیزه با ۲۰-۵٪ وزنی PA12-b-PTMG، افزایش انتخاب‌پذیری در گازهای (CO₂/CH₄=۱۰) و (CO₂/N₂=۵۲) مشاهده شد. درحالی‌که در انتخاب‌پذیری O₂/N₂ تغییر چندانی ایجاد نشد. دلیل این امر



شکل ۴ میزان عبورپذیری گازهای مختلف بر حسب فشار در غشای PDMS-PU [۲۲].

گاز O_2 و CO_2 در غشای ساخته شده با افزایش میزان PDMS-g-PS افزایش می‌یابد و در مقایسه با غشای CPVC مقادیر بالاتری از خود نشان می‌دهد. به عنوان مثال عبورپذیری برای گاز O_2 و CO_2 در غشاهای CPVC و PDMS-g-PS با نسبت ۱:۵ به ترتیب ۱۳ و ۲۱ بار بزرگ‌تر از غشاهای CPVC است. بنابر نتایج تجربی حاصل از آزمون DSC و تصاویر SEM، در غشای تشکیل شده از دو پلیمر، کاملاً جدایی مشهود است (شکل ۵) و اندازه فاز PDMS در ماتریس CPVC با افزایش میزان PDMS-g-PS در آمیزه افزایش می‌یابد. بنابراین گازها عمدتاً از PDMS عبور می‌کنند و عبورپذیری با افزایش میزان PDMS-g-PS در غشا افزایش می‌یابد [۲۳].

میرزایی و همکاران [۲۴] عبورپذیری گازهای CH_3 و C_3H_8 را از داخل غشاهای حاوی پیوند Si-O در زنجیره اصلی پلیمر بررسی کردند (جدول ۸). نتایج نشان داد، زمانی که گروه جانبی متصل به Si حجیم‌تر و دارای قطبیت بیشتر باشد، از میزان عبورپذیری کاسته می‌شود و زمانی که از CH_3 و C_8H_{17} به عنوان گروه جانبی استفاده می‌شود، بالاترین میزان عبورپذیری و انتخاب‌پذیری حاصل می‌شود [۲۴].

می‌شود. مطابق با شکل ۴، عبورپذیری گازهای O_2 و N_2 مستقل از فشار است. همان‌طور که در هر سه شکل دیده می‌شود مطابق با انتظار، با افزایش درصد PDMS میزان عبورپذیری گاز افزایش می‌یابد. دلیل این موضوع احتمالاً جدایی فازی فاز سخت و نرم حاصل از اختلاف پارامتر حلالیت و همچنین فاز PDMS توزیع شده در غشا است که مسیری با مقاومت کمتر را برای مولکول‌های گاز نفوذکننده ایجاد می‌کند. میزان انتخاب‌پذیری با تقسیم میزان عبورپذیری گازها در دما و فشار یکسان حاصل می‌شود. میزان انتخاب‌پذیری CO_2/N_2 با افزایش فشار افزایش می‌یابد اما در مورد O_2/N_2 میزان انتخاب‌پذیری، مستقل از فشار است [۲۲]. انتخاب‌پذیری برای جفت گازهای O_2/N_2 غشاهای سنتز شده در محدوده ۲/۳-۲/۵ و برای جفت گازهای CO_2/N_2 از ۸/۵ تا ۱۴/۵ است.

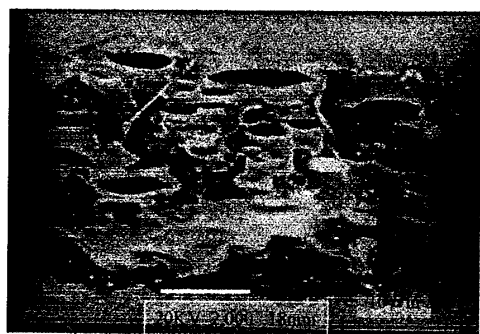
۴-۴ سایر غشاهای حاوی ساختار سیلیکونی

کیم و همکاران [۲۳] از کوپلیمر استایرن جفت شده با PDMS و آمیزه آن با CPVC (پلی‌وینیل کلرید کربوکسیلیک شده) برای جداسازی گازها استفاده کردند (جدول ۷). میزان عبورپذیری

جدول ۷ میزان عبورپذیری گازهای مختلف در غشای

CPVC/poly(PDMS-g-PS) [۲۳]

P_{CO_2}/P_{O_2}	P_{O_2} (barrers)	P_{CO_2} (barrers)	CPVC /Poly (PDMS-g-PS) (wt/wt)
۲/۰	۴/۲	۸/۵	۵/۱
۱/۴	۲/۹	۴/۲	۷/۱
۱/۴	۲/۷	۳/۸	۱۰/۱
۱/۴	۰/۹	۱/۳	۱۲/۱
۳/۳	۰/۲۰	۰/۶۵	۱/۰



شکل ۵ تصویر SEM غشا CPVC/poly(PDMS-g-PS) [۲۳].

جدول ۸ میزان عبورپذیری، نفوذپذیری و حلالیت گازها در غشاهای سیلوکسان [۲۴]

α_s	α_D	α_p	$P \times 10^{-2}$ (bar)		$S \times 10^{-2}$ (cm ³ .cm ⁻³ .cm Hg ⁻¹)		$D \times 10^6$ (cm ² .s)		پلیمر
			C ₃ H ₈ /CH ₄	C ₃ H ₈	CH ₄	C ₃ H ₈	CH ₄	C ₃ H ₈	
۱۴/۴	۰/۴۱	۵/۹	۸۵/۸	۱۴/۵	۸/۴۹	۰/۵۹	۱۰/۱	۲۴/۵	(CH ₃) ₂ Si-o-
۱۳/۰	۰/۳۶	۵/۶	۲۹/۶	۵/۳۴	۹/۱۰	۰/۷۰	۲/۷۲	۷/۵۹	(CH ₃)(C ₃ H ₇)Si-o-
۱۶/۳	۰/۴۰	۶/۴	۲۰/۳	۳/۱۴	۷/۸۱	۰/۴۸	۲/۶۰	۶/۵۴	(CH ₃)(C ₈ H ₁₇)Si-o-
۱۰/۵	۰/۲۸	۲/۹	۵/۸۴	۲/۰۱	۳/۷۸	۰/۳۶	۱/۵۵	۵/۵۸	(CF ₃ CH ₂ CH ₂)(CH ₃)Si-o-
۱۶/۲	۰/۲۴	۳/۹	۱/۳۹	۰/۳۶	۴/۸۷	۰/۳۰	۰/۲۹	۱/۲۲	(C ₆ H ₅)(CH ₃)Si-o-
۱۵/۸	۰/۱۶	۲/۶	۰/۲۷	۰/۱۰	۳/۶۹	۰/۲۳	۰/۰۷	۰/۴۴	(CH ₃) ₂ Si-P-C ₆ H ₄ -Si(CH ₃)-

۵ نتیجه گیری

به علت عبورپذیری زیاد نسبت به گازهای مختلف کاربردهای فراوانی در زمینه غشاهای پیدا کرده‌اند. اما گزینش پذیری این غشاهای پایین است و خواص فیزیکی ضعیف (مدول و استحکام پایین) دارند. بررسی مطالعات انجام شده نشان داد که استفاده از کوپلیمرهای قطعه‌ای این پلیمر با دیگر پلیمرهای شیشه‌ای با انتخاب پذیری بهتر نسبت به گازها و خواص مکانیکی (مدول و استحکام) بالاتر، ضعف‌های غشای سیلیکونی را پوشش داده، اثر هم‌افزایی در خواص و بازده غشاهای ایجاد می‌کند.

مواد سیلیکونی به دلیل ویژگی‌های خاص مانند مقاومت در برابر حرارت، پایداری شیمیایی، عایق الکتریکی و ... مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. این خواص ویژه از ساختار مولکولی منحصربه‌فرد این مواد نشأت گرفته است که برخلاف سایر پلیمرهای آلی، به طور همزمان در ساختار خود گروه‌های معدنی نیز دارند. با این مشخصات منحصربه‌فرد، کاربرد مواد سیلیکونی به طور گسترده‌ای در حال افزایش است. پلیمرهای سیلیکونی

مراجع

1. Shit S.C., Shah P.A., Review on Silicone Rubber, *Natural Academic Science Letter*, 36, 355–365, **2013**.
2. Tan X.M., Rodrigue D., A Review on Porous Polymeric Membrane Preparation. Part II: Production Techniques with Polyethylene, Polydimethylsiloxane, Polypropylene, Polyimide, and Polytetrafluoroethylene, *Polymers*, 11, 1310, **2019**.
3. Liravi F., Toyserkani E., Additive Manufacturing of Silicone Structures: A Review and Prospective, *Additive Manufacturing*, 24, 232-242, **2018**.
4. Noll W., Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press, New York, **1968**.
5. Yampolskii Y., Finkelshtein E., Membrane Materials for Gas and Vapor Separation: Synthesis and Application of Silicon-Containing Polymers, John Wiley & Sons Ltd, USA, **2017**.
6. Hiyama T., Oestreich M., Organosilicon Chemistry: Novel Approaches and Reactions, John Wiley & Sons, Germany, **2020**.
7. Jerome R., Henriouille-Granville M., Robin J. J., Telechelic polymers: Synthesis, Characterization and Applications, *Progress in Polymer Science*, 16, 837-906, **1991**.
8. Semsarzadeh M.A., Abdollahi M., Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene and Methyl (Meth)Acrylates Initiated with Poly(Dimethylsiloxane) Macroinitiator: Synthesis and Characterization of Triblock Copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 123, 2423–2430, **2012**.
9. Limer A., Haddleton D.M., Amide Functional Initiators for Transition-Metal-Mediated Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, 39, 1353-1358, **2006**.
10. Peng H., Cheng S., Fen L., Fan Z., Synthesis of Block Copolymers from PDMS Macroinitiators, *Polymer International*, 53, 833-837, **2004**.
11. He C., Li z., Silicon Containing Hybrid Copolymers, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, **2020**.
12. Neelova O.V., Panova T.A., Gazzaeva R.A., Koblova L.B., An Organosilicon Composition for Protection of Active Components of Electronic Products, *Polymer Science, Series D*, 12, 345–350, **2019**.
13. Fu S., Zhu M., Zhu Y., Organosilicon Polymer-derived Ceramics: An Overview, *Journal of Advanced Ceramics*, 8, 457–478, **2019**.
14. Giuseppina M., Alberto B., Guerra D., Belcari N., Medical Applications of Silicon Photomultipliers, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, *Detectors and Associated Equipment*, 926, 118-128, **2019**.
15. Robb W.L., Thin Silicone Membranes-Their Permeation Properties and Some Applications, Annals of the New York Academy of Sciences, 146, 119-137, **1968**.
16. Merkel T.C., Bondar V.I., Nagai K., Freeman B.D., Pinnau I., Gas Sorption, Diffusion, and Permeation in Poly(Dimethylsiloxane), *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 38, 415-434, **2000**.
17. Ghadimi A., Sadrzadeh M., Shahidi K., Mohammadi T., Ternary Gas Permeation Through a Synthesized PDMS Membrane: Experimental and Modeling, *Journal of Membrane Science*, 344, 225–236, **2009**.
18. Ren L., Liu J., Synthesis and Gas Transport Properties of Polyamide Membranes Containing PDMS Groups, *RSC Advances*, 9, 9737-9744, **2019**.
19. Park H.B., Kim J.K., Nam S.Y., Imide-Siloxane Block Copolymer/Silica Hybrid Membranes: Preparation, Characterization and Gas Separation Properties, *Journal of Membrane Science*, 220, 59-73, **2003**.
20. Park H.B., Kim C.K., Lee Y.M., Gas Separation Properties of Polysiloxane /Polyether Mixed Soft Segment Urethane Urea Membranes, *Journal of Membrane Science*, 204, 257-269, **2002**.
21. Vakili E., Semsarzadeh M.A., Ghaleil B., Khoshbin M., Nasiri N., Characterization and Gas Permeation Properties of Synthesized Polyurethane -Polydimethylsiloxane/Polyamide -12b-Polytetramethylene Glycol Blend Membranes, *Silicon*, 8, 75–85, **2016**.
22. Madhavan K., Reddy B., Poly(dimethylsiloxane-urethane) Membranes: Effect of Hard Segment in Urethane on Gas Transport Properties, *Journal of Membrane Science*, 283, 357–365, **2006**.
23. Kim H.J., Jeong Y.S. Lee Y.S., Membranes Composed of Carboxylated Poly (vinylchloride) and Poly(dimethylsiloxane)-graft-polystyrene: Preparation and Gas Permeability, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 5, 69-73, **1999**.
24. Mirzaee H., Mirzaee F., Modeling and Simulation Gas Separation by Membrane of Poly Dimethyl Siloxane, *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 24, 35–43, **2012**.

معرفی سیلیکا آبروژل‌ها و تهیهی آنها به روش سل-ژل

میترا توکلی^{*}، مینا اسحاقی

یزد، دانشگاه یزد، پردیس فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی و پلیمر

چکیده ...

در سال‌های اخیر فناوری نانو تحولات چشمگیری را در صنایع مختلف ایجاد کرده است. ساختارهای مختلفی از نانومواد به صورت تجاری یا تحقیقاتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. آبروژل‌ها دسته‌ای از نانومواد متخلخل‌اند که امروزه مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته‌اند. آبروژل‌ها می‌توانند از جنس کربن، سلولز، سیلیکا و... باشند. اولین نوع این مواد از جنس سیلیکا بود که در بین آبروژل‌ها بسیار محبوب‌تر شده است، زیرا این مواد طیف گسترده‌ای از خواص استثنایی از جمله مساحت سطح زیاد، تخلخل بالا، چگالی بسیار کم، هدایت حرارتی بسیار پایین، ضریب شکست کم، ثابت دی‌الکتریک بسیار پایین را دارا هستند. این مواد عموماً با روش شناخته شده سل-ژل از پیش‌ماده‌های مختلف از جمله سدیم سیلیکات و آلکوکسیدها تهیه می‌شوند. توسعه سریع فرایند سل-ژل در طول دو دهه گذشته منجر به پیشرفت سریع در سنتز مواد متخلخل شده است. روش سل-ژل، منجر به تولید سیلیکا آبروژل با خواص استثنایی می‌شود که این خواص کاربردهای مختلفی مانند عایق‌های صوتی و حرارتی، کاتالیزور، عبوردهی نوری بالا، جذب آلاینده‌ها از آب و... را برای آنها به همراه دارد. هدف از این مطالعه معرفی کلی سیلیکا آبروژل‌ها و بررسی روش سل-ژل و نکات مربوط به آن در تهیهی سیلیکا آبروژل‌ها است.

واژه‌های کلیدی:

سیلیکا آبروژل
روش سل-ژل
سدیم سیلیکات
آلکوکسید

^{*}پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

mtavakoli@yazd.ac.ir

۱ مقدمه

اصطلاح آبروژل‌ها به‌طور کلی دو تعریف دارد: (۱) همه مواد به‌دست آمده از فرایند خشک کردن خاص (روش فوق بحرانی) ژل‌های مرطوب، صرف نظر از خصوصیات ساختاری، آبروژل نامیده می‌شوند. با توسعه روش‌های جدید خشک کردن (خشک کردن در شرایط معمولی و خشک کردن انجمادی)، این تعریف، دیگر مناسب به نظر نمی‌رسد [۱]. (۲) موادی که در آن‌ها ساختار معمولی منافذ و شبکه تا حد زیادی حفظ می‌شود و مایع درون منافذ ژل با هوا جایگزین می‌شود، آبروژل نامیده می‌شوند. این کار همیشه با روش خشک کردن فوق بحرانی اتفاق نمی‌افتد؛ از طرفی مشخص نیست که ساختار ژل تا چه اندازه حفظ شده است. انقباض و شکل‌گیری مجدد بدنه ژل در طی خشک شدن، پدیده‌ای عادی است. به‌طور عمده این تعریف در مورد خصوصیات ویژه این دسته از مواد کاربرد دارد [۲].

اغلب تحقیقات بر اساس تعریف دوم بر روی ویژگی‌های فیزیکی و کاربردهای آبروژل‌ها متمرکز است [۳]. در بین همه مواد متخلخل جامد شناخته‌شده، آبروژل‌ها با ویژگی‌های منحصربه‌فردی شناخته شده‌اند که به انواع آن‌ها در بخش‌های پیش رو اشاره شده است. اولین نوع آبروژل‌ها از جنس سیلیکا بود. این مواد دارای خواص ویژه مانند مساحت سطح مخصوص زیاد ($500-1200 \text{ m}^2/\text{g}$)، تخلخل بالا ($\sim 90\%$)، چگالی بسیار کم ($\sim 0.003 \text{ g/cm}^3$)، هدایت حرارتی بسیار پایین (0.005 W/m.K)، ضریب شکست کم (~ 1.05)، ثابت دی‌الکتریک بسیار پایین (۱-۲) هستند که از مزایای آن‌ها محسوب می‌شود [۴]. از طرفی شکنندگی سیلیکا آبروژل‌ها و خواص مکانیکی ضعیف مانند استحکام فشاری (Compressive Strength)، استحکام کششی (Tensile Strength) و کشسانی (Elasticity) بسیار پایین از معایب این مواد در تمامی زمینه‌های کاربردی آن‌ها است. معمول‌ترین روش برای تهیه سیلیکا آبروژل‌ها روش سل-ژل است. این فرایند در تهیه سیلیکا آبروژل‌ها نیازمند در نظر گرفتن نکات مهمی مانند حفظ ساختار ژل است. تاکنون مطالعات انجام شده درصدد رفع یا بهبود موانع تهیه سیلیکا آبروژل‌ها، معایب آن‌ها و گسترش کاربردهایشان بوده است [۵]. در این مقاله، طی معرفی سیلیکا آبروژل‌ها به بررسی سازوکار شیمیایی و فیزیکی فرایند سل-ژل در تهیه این مواد پرداخته می‌شود. هم‌چنین برخی از مولفه‌های مهم برای تهیه سیلیکا آبروژل یک پارچه و مقاوم از نظر مکانیکی از جمله نوع روش خشک کردن و انتخاب تقویت‌کننده مورد بررسی قرار گرفته است.

۲ روش سل-ژل

فرایند سل ژل (sol-gel)، روشی عمومی و قابل اعتماد برای تهیه مواد، به‌طور خاص اکسیدهای فلزی با اندازه منافذ کوچک و یکنواخت و ریزساختارهای متنوع است. به‌طور کلی این فرایند شامل انتقال سامانه‌ای از مایع (سل) به داخل فاز (ژل) جامد است [۶،۷]. روش سل-ژل به‌طور معمول شامل سه مرحله مجزا است: (۱) مرحله تبدیل سل به ژل (ژل شدن)، (۲) تشکیل شبکه (پیرسازی) و (۳) تبدیل ژل به آبروژل (خشک کردن). پس از انتخاب مواد مورد نظر برای ساخت آبروژل، پیش‌ماده‌ها در مایع پراکنده می‌شوند (پراکنندگی کلئیدی) و به ژل اجازه داده می‌شود تا شبکه پیوسته‌ای از جامد تشکیل دهد (پیرسازی) [۳]. ژل‌ها معمولاً مطابق محیطی که در آن پراکنده شده‌اند به سه دسته آبروژل، آکوژل و آلکوژل تقسیم می‌شوند (به ترتیب برای هوا، آب و الکل). به‌طور کلی فرایند سل-ژل شامل واکنش‌های آب‌کافت (Hydrolysis) و واکنش‌های تراکم (Condensation) است. واکنش‌های آب‌کافت در طول کلیه مراحل فرایند، هم‌زمان با واکنش‌های تراکم رخ می‌دهند [۶].

۳ سازوکار فرایند سل-ژل

فرایند سل-ژل به معنی سنتز شبکه‌ای معدنی توسط واکنش شیمیایی در محلول، در دماهای پایین یا تشکیل شبکه‌ای آمورف با تبلور از محلول است. بارزترین ویژگی این واکنش، انتقال از محلول کلئیدی (مایع) به ژل دو یا چند فاز (جامد) است که منجر به بیان عبارت «فرایند سل-ژل» شده است. از مزایای مهم این فرایند، سادگی و مقرون‌به‌صرفه بودن آن برای تولید مواد با کیفیت بالا است. فرایند سل-ژل در تولید ژل‌ها، روکش‌های فیلم نازک و پودرهای اکسیدی کاربرد دارد [۸]. شکل‌گیری تعلیقی یکنواخت ذرات کلئیدی را می‌توان با محاسبه نرخ رسوب‌گذاری، درک کرد. با توجه به کروی بودن ذرات می‌توان قانون استوکس (Stokes Law) را برای آن‌ها به کار برد. میزان رسوب عبارت است از:

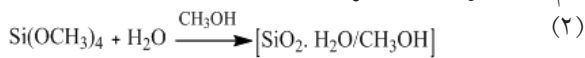
$$\frac{dx}{dt} = \left[\frac{4\pi r^3}{3} (\rho' - \rho) g \right] / 6\pi r \eta \quad (1)$$

$$= \left[2r^2 (\rho' - \rho) g \right] / 9\eta$$

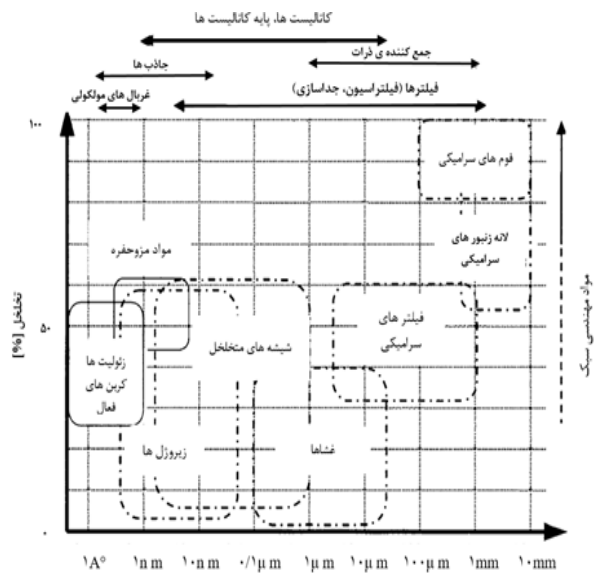
η گرانیوی محیط اطراف، r شعاع ذرات کلئیدی، ρ' وزن مخصوص مواد دارای ذرات کلئیدی و ρ وزن مخصوص محیط اطراف است [۹،۱۰].

سل، تعلیقی کلئیدی از ذرات جامد در مایع است که در آن فاز پراکنده بسیار کوچک است ($1-1000 \text{ nm}$). بنابراین نیروی

Kistler برای تبدیل آکوژل‌ها به آبروزل‌ها، NaCl تشکیل شده در محیط واکنش را با چندین بار شست‌وشو حذف و سپس آب را با حلال دیگری جایگزین کرد. او نشان داد که مایع درون ژل‌ها می‌تواند بدون تخریب ساختار ژل حذف شود اما روش او زمان‌بر و خسته‌کننده بود؛ به همین دلیل تا سال ۱۹۶۸ پیگیری نشد اما بعد از آن به وسیله تیم تحقیقاتی به سرپرستی پروفیسور S.J. Teichner در دانشگاه Claude Bernald فرانسه مجدداً مورد مطالعه قرار گرفت. آن‌ها روش را ساده‌تر کردند. همانند واکنش ۲ تترامتوکسی سیلان را در متانول حل کردند و مقدار مشخصی آب را برای شروع واکنش آب‌کافت و تراکم به محلول اضافه کردند [۱۳].



اولین آشکارساز برای سیلیکا آبروزل‌ها (Cerenkov Radiation Detector) در سال ۱۹۷۴ توسط Cantin و همکاران توسعه یافت. از آن به بعد سیلیکا آبروزل‌ها برای استفاده در لیزر، حسگرها، عایق‌های حرارتی، مدیریت ضایعات، هادی‌های نوری، وسایل الکترونیکی، خازن‌ها، کاتالیزورها و... در نظر گرفته شدند [۹]. انواع مختلفی از مواد متخلخل تولید شده‌اند که لازم است جایگاه دقیق آبروزل‌ها نسبت به آن‌ها مشخص شود. شکل ۱ این موقعیت را مشخص می‌کند. شایان گفتن است که توانایی ساخت موادی با اندازه حفرات کنترل شده بین ۲ تا ۵۰ نانومتر (نانو متخلخل) از سال‌های ۱۹۹۰ به بعد صورت



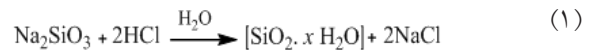
شکل ۱ مقایسه توزیع اندازه حفرات و میزان تخلخل مواد مختلف با مواد نانو متخلخل [۱۴].

گرانشی ناچیز بوده، نیروهای کوتاه‌برد، مانند جاذبه و اندروالس و بارهای سطحی، بر برهم‌کنش‌ها حاکم هستند. عدم تحرک فاز پراکنده به اندازه کافی کم است؛ به گونه‌ای که حرکت براونی (Brownian Motion) را نشان می‌دهد، مانند برخوردهای تصادفی در پیاده‌رو که توسط مولکول‌های محیط تعلیقی انجام می‌شود. سل می‌تواند با دو روش تراکم (Condensation) و پراکندگی (Dispersion) ذرات به وجود آید [۱۱]. تراکم، حاصل رشد هسته ذرات تا اندازه مناسب است؛ در حالی که پراکندگی، شامل کاهش ذرات بزرگ به ابعاد کلئیدی است. اندازه و خصوصیات ذرات حاصل به میزان نسبی این دو فرایند بستگی دارد. هنگامی که سرعت هسته‌سازی زیاد باشد و سرعت رشد بلور پایین باشد، تشکیل سل، ارجح است. بسته به درجه اتصالات عرضی و فرایند رشد، خوشه‌های معدنی می‌توانند به صورت کلئیدی یا پلیمری باشند و قطر آن‌ها بین ۱۰ Å تا ۲۰۰ Å است. فاکتورهای مختلفی از جمله قطبیت حلال، مقاومت یونی (Ionic Strength) محیط واکنش و دما در تشکیل سل جزء متغیرهای سامانه هستند [۹].

ژل‌سازی فرایندی است که به وسیله آن، جریان سل آزاد به شبکه جامد سه‌بعدی تبدیل می‌شود که حلال را محصور می‌کند. ژل، نیمه جامدی حاوی مایع است. مایع اجازه نمی‌دهد شبکه جامد از هم بپاشد و شبکه جامد اجازه خروج مایعات را نمی‌دهد. نقطه ژل شدن معمولاً با افزایش ناگهانی گرانشی و عکس‌العمل کشسان در برابر تنش، مشخص می‌شود. برای تهیه آبروزل‌ها، ژل شدن به راحتی از طریق تغییر در pH محلول واکنش ایجاد می‌شود. وضعیت مکانیکی ژل به تعداد اتصالات عرضی شبکه بستگی دارد. بدیهی است که هرچه درجه اتصالات بیشتر باشد، ساختار سفت‌تری حاصل می‌شود [۱۰].

۴ آبروزل‌های SiO₂

اولین بار در سال ۱۹۳۰، S.S. Kistler با ایده جایگزینی فاز مایع با گاز و انقباض کم، آبروزل‌های زیادی از مواد مختلف مانند ژلاتین، اکسید قلع، لاستیک، اکسید آهن، سلولز، سلولز نترات، آلومین تخم‌مرغ و... تهیه کرد [۱۲]. او همچنین از اکسیدسیلیسیم (SiO₂) نیز برای تهیه سیلیکا آبروزل‌ها استفاده کرد. برای این منظور مطابق واکنش ۱ به آب شیشه (محلول آبی سدیم سیلیکات، Water glass) اجازه داد تا با هیدروکلریک اسید (HCl) واکنش دهد.



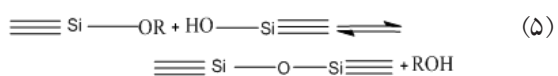
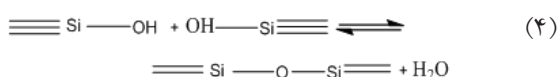
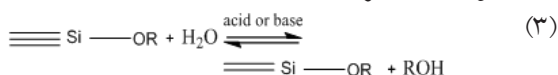
جدول ۱ پیش ماده‌های معمول تهیه‌ی سیلیکا آیزول [۹].

پیش ماده‌ی آبدوست	پیش ماده‌ی آبگریز
تترامتوکسی سیلان (TMOS)	متیل تری متوکسی سیلان (MTMS)
تترا اتوکسی سیلان (TEOS)	متیل تری اتوکسی سیلان (MTES)
سدیم سیلیکات (Na_2SiO_3)	

تهیه کرد. در این صورت لازم است اثر نسبت پیش ماده‌ها بر روی خواص نهایی مورد بررسی قرار گیرد. هدف استفاده از دو پیش ماده به طور هم زمان، ایجاد خواص جدید یا بهبود خواص قبلی سیلیکا آیزول هاست. Vinayak و همکاران (۲۰۱۸) اثر دو پیش ماده‌ی TEOS ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات (TMSPM) و Pan و همکاران (۲۰۱۷) اثر دو نوع پیش ماده‌ی سدیم سیلیکات و MTMS را بر روی خواص نهایی سیلیکا آیزول‌ها بررسی کردند [۱۸، ۱۹].

۶ شیمی روش سل-ژل برای سیلیکا آیزول‌ها

همان طور که اشاره شد در روش سل-ژل واکنش‌های آب کافت (واکنش ۳) در طول کلبه‌ی مراحل فرایند، هم‌زمان با واکنش‌های تراکم (واکنش ۴ و ۵) اتفاق می‌افتد. بنابراین، همه‌ی گونه‌های واسطه هنوز حاوی گروه Si-OR یا Si-OH هستند [۲۰].



حذف کامل مایع درون منافذ بسیار سخت است و در نتیجه طی خشک شدن باعث انقباض بیشتر می‌شود. به همین دلیل سیلیکا آیزول‌ها معمولاً به وسیله واکنش‌های کاتالیز شده بازی (اغلب با آمونیاک) کاتالیز می‌شوند. در مرحله‌ی اول $\text{Si}(\text{OR})_4$ با مقدار کمی آب مخلوط می‌شود. این کار منجر به تشکیل خوشه‌های کوچک سیلیسیک اسید SiO_4H_4 می‌شود. در مرحله بعد مقدار مشخصی اسید یا باز به عنوان کاتالیزور اضافه می‌شود. شبکه‌های تشکیل شده به وسیله این روش دو مرحله‌ای دارای طبیعت پلیمری هستند. احتمالاً خوشه‌های قابل واکنش تشکیل

گرفت [۱۴].

عبارت ژل SiO_2 فقط برای توصیف نوع معدنی بودن اسکلت استفاده می‌شود. ژل‌های SiO_2 و آیزول‌ها اغلب ترکیبی از $\text{SiO}_x(\text{OH})_y$ بوده یا اگر از آلکوکسیدها تشکیل شده باشند ترکیب $\text{SiO}_x(\text{OH})_y(\text{OR})_z$ دارند که در ترکیب آخر مقادیر y و z نباید زیاد باشند. در اغلب آماده‌سازی‌های آزمایشگاهی سیلیکا آیزول‌ها از تترآلکوکسی سیلان $\text{Si}(\text{OR})_4$ به عنوان منبع سیلیس استفاده می‌کنند. مایع منافذ ژل‌ها پس از افزودن مقدار مشخصی از آب تشکیل شده و بیشتر از الکل به عنوان حلال استفاده می‌شود که در اثر واکنش آب کافت نیز تولید می‌شود [۱۵].

۵ پیش ماده‌های فرایند سل-ژل

پیش ماده همان شروع کننده فرایند است. به طور کلی پیش ماده‌ها برای فرایند سل-ژل باید دارای خصوصیات زیر باشند: (۱) در محیط واکنش حل شوند. (۲) اندازه کافی واکنش پذیر باشند تا در فرایند تشکیل ژل شرکت کنند.

آلکوکسیدها به دلیل قابل دسترس بودن متداول‌ترین پیش ماده‌ها برای تهیه سیلیکا آیزول‌ها با روش سل-ژل هستند. پیش‌بینی نوع پیش ماده مورد استفاده برای هدفی خاص بسیار دشوار است. واکنش پذیری پیش ماده تنها به ماهیت شیمیایی آن بستگی ندارد، بلکه به شرایط واکنش نیز وابسته است [۱۶]. در مقایسه با پیش ماده‌های حاوی عناصر دیگر، قدرت تشکیل شبکه Si برای ساخت ژل، بیشتر است؛ به همین دلیل است که سایر پیش ماده‌های گران قیمت آلکوکسید را می‌توان با مواد ارزان قیمت مانند آلکوکسیدهای سیلیکون برای فرایند سل-ژل جایگزین کرد. در جدول ۱ تقسیم‌بندی کلی پیش ماده‌های معمول در سنتز سیلیکا آیزول‌ها ذکر شده است. پیش ماده‌های آب‌گریز منجر به تشکیل آیزول‌های نرم و انعطاف پذیر، کدر با چگالی بیشتر از g/cm^3 ۰/۳۱ می‌شوند. این در حالی است که پیش ماده‌های آب دوست، آیزول‌هایی سخت و شکننده، شفاف (عبور نوری $> 90\%$) با چگالی کمتر از g/cm^3 ۰/۳۱ را تولید می‌کنند [۹].

هم چنین از ترکیبات ارگانوسیلان یک‌عاملی و چندعاملی از نوع SiX_3 ، R_2SiX_2 و همچنین پیش ماده‌های دوسیلانه $\text{X}_3\text{Si-R-SiX}_3$ ($\text{R} =$ گروه‌های آلکیل، آریل یا وینیل، $\text{X} = \text{Cl}$ یا گروه‌های آلکوکسی)، برای تهیه سیلیکا آیزول‌ها استفاده می‌شود. در این حالت، پیش ماده‌های مختلف در دسته‌های ارگانوآلکوکسی سیلان و پیش ماده‌های سیلیکای پل‌دار دسته‌بندی شده، آیزول‌های مختلف با خصوصیات جدید ایجاد می‌کنند [۱۷]. با استفاده از دو پیش ماده (Co-precursor Method) با نسبت‌های مختلف نیز می‌توان سیلیکا آیزول‌ها را

مرحله تبدیل سل به ژل ممکن است به صورت سه بعدی یا مخلوط کردن مستقیم پیش‌ماده‌ها و افزودنی‌ها (روش سنتی) انجام شود. روش چاپ سه‌بعدی ((Three Dimensional Printing (3DP)) نوعی روش تهیه‌ی ماده‌ی سه‌بعدی از طریق فرایند رشد لایه‌به‌لایه است. این روش با استفاده از مواد زیادی مانند پلیمرها، سرامیک‌ها و فلزات امکان ساخت ساختارهای پیچیده را برای بسیاری از بخش‌های صنعتی با زمان بسیار کم فراهم می‌آورد. روش چاپ سه‌بعدی برای آبروزل‌ها ممکن است به صورت ساخت ساختارهای سه‌بعدی (ژل) با وزن بسیار کم در حین چاپ، قبل یا بعد از چاپ انجام شود. در شکل ۲ طرح‌واره روش چاپ سه‌بعدی مشاهده می‌شود [۲۲].

پلیمرهایی که در این روش استفاده می‌شوند، می‌توانند از نوع گرمانرم (Thermoplastic) گرماسخت (Thermoset)، لاستیک (Elastomer)، پلیمرهای ترکیب شده با پرکننده‌ها و پلیمرهای مخلوط با مواد زیستی باشند. پلی‌کربنات (PC)، آکریلونیتریل بوتادین استایرن (ABS)، پلی‌اتر و پلی‌اتراترکتون (PEEK) از پلیمرهای پرکاربرد در این زمینه هستند [۲۳].

روش چاپ سه‌بعدی درحالی‌که زمان ژل شدن را سرعت می‌بخشد و هدر رفت مواد مورد مصرف را کاهش می‌دهد؛ درمقایسه با روش سنتی تهیه آبروزل‌ها محدودیت‌هایی مانند نیاز به دستگاه‌ها و لوازم جانبی گران و ایجاد خوشه‌هایی با گرانروی بالا که باعث انسداد دهانه نازل می‌شوند را به همراه دارد. همچنین ممکن است این روش برای تهیه‌ی آبروزل‌هایی که نیاز به زمان پخت طولانی دارند کارآمد نباشد [۲۲]. در این مطالعه روش سنتی تهیه‌ی آبروزل‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد.



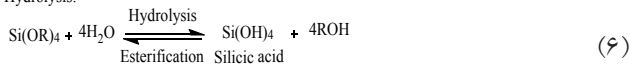
شکل ۲ طرح‌واره سه روش اصلی چاپ سه‌بعدی برای تهیه آبروزل‌ها. الف) برای تبدیل محلول سل به ژل در طول چاپ از لیزر استفاده می‌شود، ب) قبل از مشاهده ژل در ساختار مورد نظر خود، محلول چاپ می‌شود، ج) ژل قبل از چاپ تشکیل شده و برای رسیدن با ساختار مورد نظر بیرون می‌آید [۲۲].

شده در مرحله اول بدون در نظر گرفتن انواع کاتالیزور در مرحله دوم، به‌عنوان واحدهای تشکیل‌دهنده ساختار، مسئول تشکیل شبکه هستند. استفاده از کاتالیزورهای مختلف باعث تفاوت در سفتی (Stiffness) شبکه نهایی می‌شود؛ به طوری که کاتالیزور بازی در مرحله دوم منجر به سفتی بیشتر و پایداری ژل‌ها می‌شود. با این روش دو مرحله‌ای کنترل دقیق زیر ساختار و اندازه منافذ ژل‌های SiO_2 امکان‌پذیر است. برای مثال در حالی که وزن مخصوص آبروزل‌های تشکیل شده به‌وسیله واکنش‌های کاتالیز شده یک مرحله‌ای با باز یا اسید در محدوده‌ی $0.33 - 0.03 \text{ g/cm}^3$ بوده، تولید آبروزل با وزن مخصوص 0.04 g/cm^3 به‌وسیله فرایند دو مرحله‌ای حاصل می‌شود [۲۱]. برای کاربردهای فنی که در آن نیاز به مقدار زیادی از آبروزل‌ها است، آلکوکسی سیلان‌ها بسیار گران هستند. بنابراین آب شیشه (محلول آبی سدیم سیلیکات) به‌عنوان منبع سلیکا استفاده می‌شود. با تغییر pH به حالت اسیدی، ژل می‌شود. همین واکنش را می‌توان با انتقال سیلیسیک اسید به درون حلال آلی و انجام واکنش تراکم در محیط اسیدی خنثی یا بازی انجام داد. ژل‌های خیس نهایی برای تولید آبروزل‌ها مناسبند [۳]. ویژگی‌های ماکروسکوپی آبروزل‌های SiO_2 به علت تفاوت‌ها در ساختار ذرات اولیه و تشکیل شبکه در طیف گسترده‌ای بسیار متفاوتند. اطلاعات ساختاری آبروزل‌های SiO_2 در جدول ۲ آمده است [۶].

جدول ۲ ویژگی‌های آبروزل‌های SiO_2 [۴].

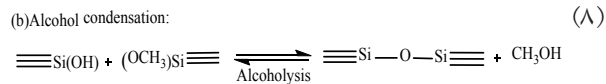
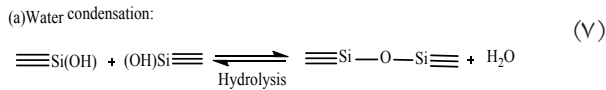
ویژگی	گستره	مقدار معمولی
چگالی توده، g/cm^3	۰/۰۳-۰/۵	۰/۱۰۰
چگالی اسکلتی، g/cm^3	۱/۷-۱/۲	
تخلخل، %	۸۰-۹۹/۸	
قطر ذره اصلی، nm	۲۰-۱۵۰	
مساحت سطح ویژه، nm	۱۰۰-۱۶۰۰	۶۰۰
شاخص شکست	۱/۰۰۷-۱/۲۴	۱/۰۲
هدایت حرارتی (در هوا، ۳۰۰ K)	۰/۰۱۷-۰/۰۲۱	۰/۰۲۰
$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$		
مدول الاستیک (MPa(E)	۰/۰۰۲-۱۰۰	۱
سرعت صدا، C_L , m/s	۲۰-۸۰۰	۱۰۰
مقاومت صوتی Z		۱۰ ^۲
$\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		

Hydrolysis:

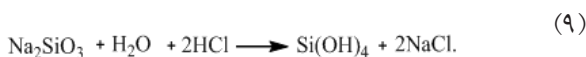


where R = Vinyl, Alkyl or Aryl group

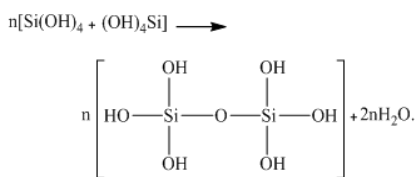
Condensation:



سیلیکات سدیم برای ایجاد سیلیسیک اسید با آب واکنش می دهد و سپس سیلیسیک اسید پلیمری شده، ژل سیلیس را به صورتی که در واکنش های زیر نشان داده شده است تشکیل می دهد:



سیلیسیک اسید برای تشکیل ذرات و زنجیره های کوچک سیلیکا، متراکم می شود و در نتیجه، مطابق واکنش زیر، شبکه ژل سیلیکا ایجاد می کند:



با توجه به این واکنش ها ساختار ژل ها به صورت محصول واکنش های آب کافت و تراکم و واکنش های برگشت (یعنی استری شدن و واپلمری شدن الکلی یا آب کافت) پی در پی تکامل می یابد. واکنش آب کافت با اضافه کردن اسید یا باز سرعت می یابد. شکل نهایی سیلیکای آب کافت شده به pH محلول بستگی دارد. در pH پایین (بسیار اسیدی)، ذره ی سیلیکا تمایل به ایجاد زنجیره خطی با چگالی اتصالات عرضی کم دارد. این پدیده منجر به تشکیل ژل نرم می شود که قابل برگشت به حالت اولیه است و در محلول پخش می شود. با افزایش مقدار pH، تعداد اتصالات عرضی بین زنجیره های پلیمری نیز افزایش می یابد. در pH بالا (بسیار قلیایی)، پلیمرها شاخه دارتر شده و تعداد اتصالات عرضی افزایش می یابد. در pH پایین، آب کافت با حمله الکترون دوستی روی اتم اکسیژن گروه آلكوكسيد رخ می دهد، در حالی که در pH بالاتر، آب کافت و پلیمری شدن با حمله هسته دوستی به یون Si^{+4} انجام می شود. به طور کلی الکترون دوست ها عامل اکسیدکننده و هسته دوست ها عامل

ژل های آماده شده، در مرحله پیرسازی در محلول مادر خود پیرمی شوند؛ به این معنی که پیوند بین ذرات آن ها شکل می گیرد. در مرحله پیرسازی، ژل تقویت می شود همچنین انقباض شبکه ژل در مرحله خشک کردن به حداقل می رسد. زمانی که ژل سازی به پایان رسید، ژل باید عاری از مایع درون منافذش شود. برای جلوگیری از فروپاشی ساختار ژل خشک کردن در شرایط خاص انجام می شود. مرحله خشک کردن می تواند به صورت های مختلفی انجام شود:

- ۱) خشک کردن در فشار محیط Ambient Pressure Drying (APD)
- ۲) خشک کردن فوق بحرانی Super Critical Drying (SCD)
- ۳) خشک کردن انجمادی Freeze Drying (FD) [۶].

در مرحله خشک شدن سیلیکا آبروژل ها باید به دو نکته مهم توجه داشت و درصدد رفع یا بهبود آن ها برآمد:

- ۱) از آن جایی که آبروژل ها در حالت معمول تا حجمی نزدیک به ۹۰٪ از هوا پر شده اند و اسکلتشان شامل نانو ذرات به هم پیوسته است ساختار شکننده ای دارند. بنابراین تهیه سیلیکا آبروژل خالص یک پارچه و مقاوم از نظر مکانیکی کار بسیار دشواری است.
- ۲) مرحله خشک کردن این مواد بسیار حائز اهمیت است. زیرا ساختار حفرات بعد از خشک کردن باید حفظ شود یعنی ژل ها می بایست از لحاظ مکانیکی پایدار باشند [۳].

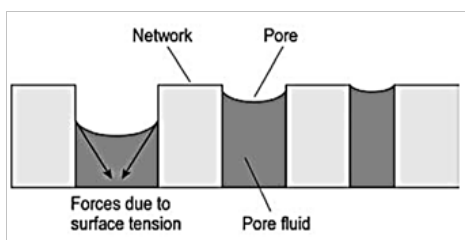
۷ سازوکار فرایند سل-ژل برای سیلیکا آبروژل ها

۷-۱ آلكوكسيدهای سیلیکون

ژل های سیلیکات با آب کافت مونومرهای آلكوكسيد سیلیکون ۳ یا ۴ عاملی به عنوان پیش ماده، به همراه اسید معدنی مانند HCl یا $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ یا باز مانند NH_3 یا NH_4OH به عنوان کاتالیزور، تهیه می شوند. سیلیسیک اسید طی واکنش آب کافت آلكوكسيدهای سیلیکون تشکیل شده (واکنش ۶) و سپس در واکنش تراکم آب یا الکل (واکنش های ۷ و ۸) شبکه ژل سیلیس را تشکیل می دهد. الیگومرهای کوچک (خوشه ها) در ابتدا توسط واکنش تراکم تشکیل شده، سپس ذرات سل تشکیل می شوند. در این حالت همه ی بخش های میانی هنوز دربرگیرنده گروه های Si-OR یا Si-OH هستند. آب کافت در تمام مراحل سل-ژل به موازات تراکم رخ می دهد [۷].

۷-۲ سیلیکات ها و مواد معدنی محلول در آب

سیلیکات سدیم نسبت به دیگر پیش ماده ها ارزان تر و همیشه در دسترس است. این ماده، تولیدکننده ی سیلیسیک اسید نسبتاً خالص است که از آن می توان برای تهیه ژل استفاده کرد.



شکل ۳ نیروی سطحی در منافذ با اندازه‌های متفاوت در فرایند خشک شدن. در فشار یکسان، انحنای همه هلال‌ها در منافذ، یکسان است. به همین دلیل منافذ بزرگ‌تر ابتدا خالی می‌شوند [۲۱].

بالا می‌رود که احتمال ترک خوردن افزایش پیدا می‌کند. تا این مرحله بیشتر مایع از سطح خارجی بدنه زل بخار شده است، اما هنوز فیلم پیوسته‌ای از مایع بر روی دیواره‌های منافذ باقی می‌ماند. در مرحله سوم خشک شدن، این فیلم گسسته می‌شود. در نهایت تنها مایعات در بخش‌های منفرد حضور دارند که می‌توانند فقط از طریق انتشار فاز گاز شبکه را ترک کنند [۲۱].

دو فرایند فروپاشی برای فروپاشی شبکه زل از اهمیت زیادی برخوردار است: اول، انقباض شبکه در قسمت داخلی بدنه زل که منجر به افت و خیز فشار و سپس ایجاد ترک می‌شود و دوم، در طی خشک شدن، منافذ بزرگ‌تر سریع‌تر از منافذ کوچک‌تر عاری از مایع می‌شوند. اگر منافذ با شعاع متفاوت وجود داشته باشند هلال مایع در منافذ بزرگ‌تر سریع‌تر فرو می‌رود. بنابراین دیواره‌های بین منافذ با اندازه‌های متفاوت در فشار و ترک‌های غیریکنواختی قرار می‌گیرند. عوامل تأثیرگذار بر نیروهای موئینگی به خوبی مورد بررسی قرار گرفته‌اند و روش‌هایی برای جلوگیری از ترک خوردگی در نظر گرفته شده است. با کنترل دقیق این عوامل اگرچه نمی‌توان از انقباض بیشتر جلوگیری کرد، اما می‌توان زل‌هایی بدون ترک ایجاد کرد. برای خشک کردن باید روش‌هایی استفاده شود که هم ساختار منافذ زل‌های مرطوب حفظ شود و هم از انقباض زیاد جلوگیری شود [۹].

۸-۱ خشک کردن فوق بحرانی

دو روش متفاوت برای خشک کردن در شرایط فوق بحرانی وجود دارد: در شرایط دمای بالا و دمای پایین [۶].

الف) خشک کردن فوق بحرانی در دمای بالا (HTSCD) روش خشک کردن در دمای بالا اولین بار توسط Kistler در سال ۱۹۳۱ به کار گرفته شد و تاکنون به طور گسترده برای تولید سلیکا آبروزلها مورد استفاده قرار گرفته است [۱۲]. در شکل ۴ نمودارهای این روش مشاهده می‌شود. فرایند در سه مرحله پیش می‌رود:

کاهنده هستند [۸]. روند زل شدن با بخش‌های کوچک‌تر آغاز شده، سپس روی زنجیره‌های بزرگ‌تر پیش می‌رود؛ به طوری که کاهش تعداد مولکول‌های کوچک‌تر باعث رشد مولکول‌های بزرگ‌تر و تشکیل تجمع‌های فراکتالی (Fractal Aggregates) می‌شود. این فرایند، تکامل استوالد (Ostwald Ripening) نامیده می‌شود [۹].

۸ خشک کردن

مرحله خشک کردن زل‌ها، مرحله بسیار مهمی است. خشک کردن توسط فشار موئینگی کنترل می‌شود. انقباض زل‌ها نیز در طی فرایند خشک کردن کنترل می‌شود که می‌تواند با فرمول زیر نشان داده شود:

$$P_c = \frac{-\gamma_{lv}}{(r_p - \delta)}$$

γ_{lv} کشش سطحی مایع درون حفره، r_p شعاع منفذ، δ ضخامت لایه جاذب سطحی را نشان می‌دهند [۲۴].

$$r_p = \frac{2V_p}{S_p}$$

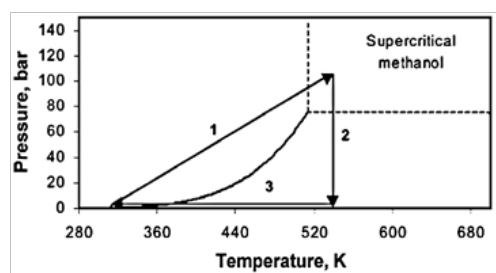
V_p و S_p به ترتیب نشان‌دهنده مساحت سطح و حجم حفرات‌اند که مولفه‌های بحرانی محسوب می‌شوند. افت و خیز در فشار موئینگی درون منافذ منجر به آسیب‌های مکانیکی می‌شود. فشار موئینگی طی فرایند خشک کردن ممکن است به ۲۰۰-۱۰۰ MPa برسد که منجر به انقباض و ترک خوردن می‌شود. اندازه منافذ کوچک به علت نیروی موئینگی شدیدتر می‌توانند منجر به شکست در طی مرحله خشک کردن شود [۶]. تبخیر مایع از زل مرطوب به روشی بسیار پیچیده پیش می‌رود. در مرحله اول، زل همراه با مایعی که درون منافذ را اشغال کرده کوچک می‌شود. مایع از قسمت داخلی بدنه زل به سطح آن جریان پیدا کرده، زل تغییر شکل پیدا می‌کند (شکل ۳). هنگام انقباض، گروه‌های OH به همدیگر نزدیک می‌شوند و به صورت برگشت‌ناپذیر پل‌های M-O-M را تشکیل می‌دهند. با ادامه یافتن خشک شدن، شبکه سفت‌تر می‌شود و به علت کوچک‌تر شدن شعاع منفذ، تنش‌های سطحی مایع افزایش می‌یابد [۲۱]. مرحله دوم زمانی آغاز می‌شود که کشش سطحی دیگر قادر به تغییر شکل شبکه نیست و بدنه زل برای انقباض بیشتر سفت‌تر می‌شود. این نقطه را نقطه بحرانی می‌نامند (نقطه بحرانی فرایند خشک شدن نباید با نقطه بحرانی تغییر مایع در حالت فوق بحرانی، اشتباه گرفته شود). در این مرحله تنش در زل به حدی

کاربردی در خشک کردن دمای فوق بحرانی است. این روش ممکن است به علت فشار و دمای بالا و اشتعال پذیری حلال‌ها مشکلاتی را ایجاد کند. تلاش‌های زیادی برای انجام فرایند در دما و فشار متوسط شده است [۲۵]. Kirkbir و همکاران (۱۹۹۸) مشاهده کردند که فشار آستانه‌ای وجود دارد که بالاتر از این فشار، انقباض ژل قابل چشم‌پوشی است. در زیر نقطه بحرانی، فشار مویبستگی بر مقاومت غلبه می‌کند و ساختار از هم می‌پاشد. نقطه آستانه بستگی به ترکیب سل دارد. آنها توانستند بر خلاف دما، فشار لازم برای خشک شدن را کاهش دهند. چندین حلال مختلف مانند اتانول، بوتانول، پنتانول و ایزواکتان را مورد آزمایش قرار دادند. در هر حالت فشار تا مقدار معینی می‌تواند کاهش یابد؛ به طوری که انقباض آیروزل‌ها از ۵ درصد تجاوز نکند [۲۶].

خشک کردن فوق بحرانی سریع، روش دیگری است که به وسیله Poco (۱۹۸۶)، Gauthier (۲۰۰۴) و همکارانشان توسعه یافت. در این روش پیش‌ماده‌های مایع و کاتالیزور در قالب‌های دو تکه‌ای قرار می‌گیرند تا به سرعت گرم شده، پلیمر شدن به سرعت اتفاق افتد. فشار، در ابتدا با چفت کردن دو قسمت قالب به یکدیگر یا به کار بردن فشار هیدرواستاتیک خارجی داخل ظرف بزرگ‌تر یا با ترکیب هر دو روش تنظیم می‌شود. هنگامی که نقطه فوق بحرانی مایع فرا برسد، مایع فوق بحرانی می‌تواند از طریق شکاف‌های شکل گرفته در سطح تماس بین دو بخش قالب یا از طریق شیر تنظیم‌کننده خارج شود. مزیت این روش این است که کل فرایند در یک مرحله انجام می‌شود و حدوداً یک ساعت به طول می‌انجامد؛ در صورتی که روش‌های دیگر شامل چندین مرحله‌اند. روش خشک کردن فوق بحرانی سریع علاوه بر کاهش زمان، به عنوان روشی قابل اعتماد و تکرارپذیر حجم تولیدات را افزایش می‌دهد [۲۸، ۲۷].

ب) خشک کردن فوق بحرانی در دمای پایین (LTSCD)
این روش، روشی معمول برای خشک کردن آیروزل‌هاست که در سال ۱۹۸۵ توسط Tewari و همکاران پیشنهاد شد. حلال موجود در ژل (معمولاً الکل)، قبل از خشک شدن به وسیله مایعی که نقطه فوق بحرانی نزدیک به دمای محیط دارد جایگزین می‌شود. CO₂ مایع برای اکثر گزینه‌ها مناسب است. مزیت این روش این است که می‌تواند در دمای پایین (>۴۰°C) و فشار متوسط (>۸۰ bar) انجام شود. آیروزل‌های به دست آمده از این روش آب‌گریز هستند. طرح‌واره کل فرایند در شکل ۵ نشان داده شده است [۲۹].

روش آزمایشگاهی فرایند به شرح زیر است:
محتوای ژل، حاوی مقدار اضافی از حلال (متانول) در اتوکلاو



شکل ۴ روش خشک کردن در دمای بالا [۶].

۱) ژل خیس با مقدار مناسبی از حلال (مانند متانول) در اتوکلاو جای‌گذاری می‌شود و دما به آهستگی افزایش می‌یابد. افزایش دما موجب افزایش فشار نیز می‌شود. برای رسیدن به فشار و دمای فوق بحرانی حلال مربوط، شرایط در بازه زمانی معین ثابت نگه داشته می‌شود. در جدول ۳ شرایط فوق بحرانی حلال‌های مختلف ذکر شده است.

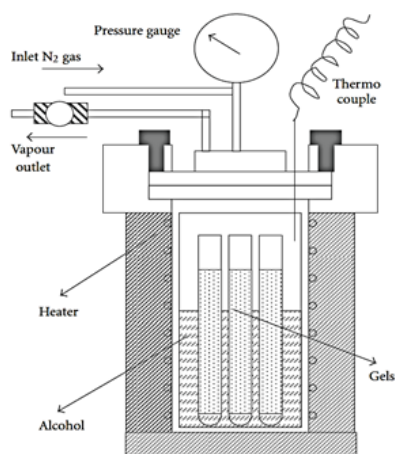
۲) مایع در دمای ثابت به آرامی خارج می‌شود و فشار افت پیدا می‌کند.

۳) با رسیدن به فشار محیط، ژل تا دمای اتاق خنک می‌شود. بنابراین مرز بین فاز مایع و گاز در منافذ از بین می‌رود [۶].

Gross و همکاران (۱۹۹۸)، فرایند استخراج فوق بحرانی را انجام دادند که در آن نرخ واکنش‌های تراکم به دلیل افزایش دما افزایش یافت. آن‌ها برای رسیدن به شرایط فوق بحرانی، سل را مستقیماً درون ظرف ریخته، آن را بلافاصله در اتوکلاو گرم کردند. ژل شدن و پیرسازی در طول گرما دادن اتفاق افتادند و نرخ واکنش به علت دمای بالا افزایش یافت. ژل تمام ظرف را پر کرد و این امر امکان خروج سریع مایعات را در شرایط فوق بحرانی فراهم آورد. به نظر می‌رسد این فرایند، اصلاح عملی و

جدول ۳ ثابت‌های بحرانی برای برخی حلال‌ها [۱].

حلال	Tc [°C]	ρ_c [Mpa]	Vc [cm ³ mol ⁻¹]
متانول	۲۴۰	۷/۹	۱۱۸
اتانول	۲۴۳	۶/۳	۱۶۷
استون	۲۳۵	۴/۷	۲۰۹
۲-پروپانول	۲۳۵	۴/۷	
آب	۳۷۴	۲۲/۱	۵۶
کربن دی اکسید	۳۱	۷/۳	۹۴
نیتروژن دی اکسید	۳۷	۷/۳	۹۷



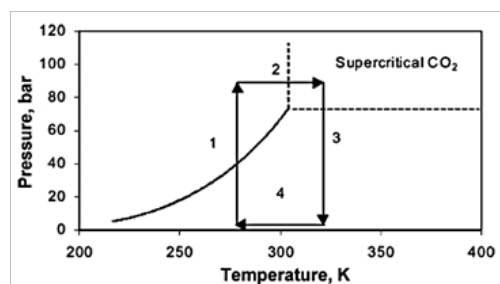
شکل ۶ طرح‌واره دستگاه اتوکلاو خشک کردن در شرایط فوق بحرانی [۶].

و دمای پایین نشان می‌دهد که میکرو تخلخل آبروژل‌های خشک شده با CO_2 مایع به صورت قابل توجهی بزرگ‌تر از آبروژل‌های خشک شده با متانول است. بافت‌های مزو و میکرو متخلخل آبروژل‌های خشک شده CO_2 معادل با آلکوزل است. این نتایج در توافق با یافته‌های دیگر محققان است [۳۰]. انقباض آبروژل‌های خشک شده با CO_2 احتمالاً به دلیل سازماندهی مجدد کلوخه‌ها در طول تبادل حلال الکل با CO_2 مایع است. در مقابل در خشک کردن در دمای بالا، ساختار در مقیاس طولی کوچک‌تری فرو می‌پاشد و سپس شبکه اولیه تقویت می‌شود. Dieudonne و همکاران (۲۰۰۰) به وسیله آزمایش‌های SAXS نشان دادند که آبروژل‌های خشک شده با الکل، سطح صافی دارند، درحالی که آبروژل‌هایی که با CO_2 خشک شده‌اند، حاوی ذرات جامد سختی هستند [۳۳]. هم‌چنین روش تبادل CO_2 تنش‌های کوچک‌تری ایجاد می‌کند و این تنش‌ها آنقدر کوچکند که ژل‌ها عاری از ترک می‌شوند [۳۴].

۸-۲ خشک کردن انجمادی (FD)

یکی دیگر از روش‌های خشک کردن آبروژل‌ها، خشک کردن انجمادی است. در این روش، ابتدا مایع ژل منجمد شده، پس از آن با استفاده از تصعید، خشک شدن اتفاق می‌افتد. مواد به دست آمده با این روش کرایوژل (Cryogel) نامیده می‌شوند. مساحت سطح و حجم مزومتخلخل این ژل‌ها تمایل به کوچک‌تر شدن نسبت به دیگر آبروژل‌ها دارد [۹].

در این روش فشار مویینگی نقش مهمی را ایفا نمی‌کند؛ زیرا مرزی بین فاز مایع و گاز وجود ندارد. در اینجا، حلال باید با حلال دیگری که ضریب انبساط پایین و فشار تصعید بالا دارد



شکل ۵ طرح‌واره روش خشک کردن در دمای پایین [۶].

قرار داده می‌شود. سپس شیر خروجی باز می‌شود؛ به طوری که حلال خارج شده به وسیله مایع CO_2 قادر به بیرون آمدن است. زمانی که حلال به طور کامل با CO_2 جایگزین می‌شود، پمپ خاموش شده و دما تا 40°C افزایش می‌یابد (یعنی بالاتر از دمای بحرانی CO_2 ، $T_c=40^\circ\text{C}$). سپس مراحل، مطابق شکل ۵ عبارتند از:

- (۱) فشار تا حدود ۱۰۰ bar افزایش می‌یابد.
 - (۲) فشار روی ۱۰۰ bar حفظ می‌شود و دما افزایش می‌یابد.
 - (۳) با رسیدن به دمای 40°C و اطمینان از این که CO_2 به حالت فوق بحرانی رسیده است، فشار از روی سامانه به آرامی برداشته می‌شود.
 - (۴) زمانی که سامانه به فشار محیط رسید، تا دمای اتاق سرد می‌شود [۶].
- دستگاه آزمایشگاهی که برای این روش خشک کردن استفاده می‌شود در شکل ۶ نشان داده شده است.

ده سال بعد فرایند خشک کردن فوق بحرانی در دمای پایین به گونه‌ای اصلاح شد که از CO_2 فوق بحرانی به جای CO_2 مایع استفاده شود. در این حالت می‌توان مرحله گرم و خنک شدن را از بین برد. هم‌چنین فرایند پیوسته‌ی تولید آبروژل، شامل بازیافت CO_2 ، پیشنهاد شد. فرایند خشک کردن در دمای پایین شامل یک مرحله‌ی خروج نیز است که به انتشار CO_2 در حلال بستگی داد. پیش‌بینی مدت مرحله خشک شدن مشکل است، زیرا در اکثر موارد ضریب انتشار مایع در نمونه نامعلوم است. اگر مدت زمان انتشار به اندازه کافی طولانی نباشد، ناحیه‌ای غیرشفاف در ژل مشاهده می‌شود یا در بدترین موارد، ترک خوردگی آبروژل رخ می‌دهد [۳۰]. Smith و همکاران (۱۹۹۵) مدلی را برای پیش‌بینی تراکم ژل پیشنهاد کردند که بر اساس آن تعداد متغیرهای فرایند که قابل استفاده در کنترل انقباض (مایع درون منافذ، سرعت خشک شدن، چگالی اولیه) هستند، محدود است [۳۱].

مقایسه دو روش خشک کردن فوق بحرانی در دمای بالا

خالی، جریان می‌یابد.

۳) دوره فروپاشی دوم، هنگامی که مایع فقط از طریق انتقال بخار پخش شده به سطح خارجی ژل، خارج می‌شود.

مرحله آخر پیچیده‌ترین مرحله است زیرا چندین پدیده به‌طور هم‌زمان اتفاق می‌افتد [۹]. Deshpande و همکاران (۱۹۹۲) روش خشک کردن در محیط را بر اساس اصطلاح اثر Spring-back توصیف کردند که در شکل ۸ نشان داده شده است. در حین خشک شدن، ژل‌های اصلاح شده به دلیل رشد نیروهای موینگی شروع به کوچک شدن می‌کنند. با این حال، هنگامی که فاز مایع شروع به تشکیل قطرات جدا شده در شبکه ژل می‌کند، اثر Spring-back مشاهده می‌شود؛ یعنی از آن جایی که گروه‌های سطحی همسایه از نظر شیمیایی بی‌اثر هستند و با انرژی کمی جدا می‌شوند، بدنه ژل قادر به منبسط شدن مجدد می‌شود [۳۶].

تبادل حلال با استفاده از فرایند چندمرحله‌ای انجام می‌شود. مقادیر زیاد حلال و زمان قابل توجه برای دستیابی به تبادل حلال و اصلاح سطح، لازم و بسیار پرهزینه است. اضافه کردن ماده اصلاح کننده به سل باعث اصلاح سریع سطح ژل‌ها می‌شود. علاوه بر این، این روش منجر به اصلاح یکنواخت توده و سطح در سرتاسر ژل می‌شود [۶].

۹ تقویت مکانیکی سیلیکا آبروژل‌ها

شکندگی ذاتی سیلیکا آبروژل‌ها که منجر به استحکام مکانیکی کمی می‌شود، محدودیت‌های شدیدی را برای کاربردهای بالقوه بر سیلیکا آبروژل‌ها تحمیل می‌کند [۳۷]. برای تقویت پیوند بین ذرات سیلیکا آبروژل‌ها نیازمند افزودنی‌هایی مانند برخی پلیمرها، نانو مواد یا عوامل شبکه‌ای کننده به عنوان تقویت کننده‌های مکانیکی است [۲۲]. ترکیب هرگونه الیاف تجاری یا آزمایشگاهی مانند نانوالیاف کربن، الیاف شیشه، آلومینیوم و نانوالیاف سلولزی، در سامانه‌های آبروژل، در افزایش خصوصیات مکانیکی آن‌ها بسیار مؤثر است. تاکنون، کامپوزیت‌های الیاف و سیلیکا آبروژل‌ها با استفاده از روش‌های مختلف برای تقویت ساختار آبروژل‌های سیلیکا و غلبه بر

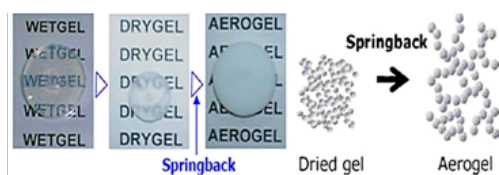
تبادل شود. در این روش خشک کردن، دوره پیرسازی برای تثبیت شبکه ژل باید طولانی باشد و در بعضی موارد ممکن است شبکه در نتیجه تبلور حلال در منافذ تخریب شود [۳۵].

۸-۳ خشک کردن در فشار محیط (APD)

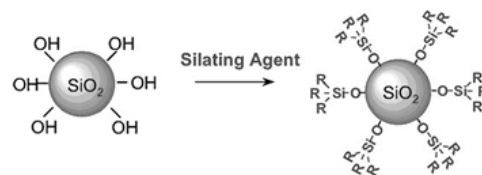
با وجود تفاوت بین فرایندهای خشک کردن فوق بحرانی، هر دو به دلیل به کارگیری فشار زیاد، بسیار گران هستند. به همین دلیل برای تهیه سیلیکا آبروژل‌ها تمایل زیادی به خشک شدن در فشار محیط یا زیر فشار محیط وجود دارد. این رویکردها نوید بزرگی را برای کاهش هزینه‌های تولید آبروژل ارائه می‌دهند و بنابراین نشان دهنده اهمیت توسعه آینده این مواد است. روش کار در فشار محیط برای سیلیکا آبروژل‌ها شامل اصلاح سطح و تقویت شبکه است. برای عاری شدن حلال از آب، ابتدا مخلوط آب و الکل در منافذ ژل، تبادل می‌شود. سپس، واکنش با مواد اصلاح کننده‌ی سطح مانند HMDZ (هگزامتیل دی سیلازین) یا TMCS (تری متیل کلروسیلان) صورت می‌گیرد تا گروه‌های Si-OH سیلیل دار شوند. سیلیل دار شدن به‌طور مستقیم در فاز آبی هیدروژل انجام می‌شود که منجر به تبادل حلال و نیز جدایش فازی آب درون ژل و حلال می‌شود [۴]. جایگزینی OH گروه‌های Si-OH از طریق پیوند اکسیژن با گروه‌های OR (پایدار از نظر هیدرولیتیکی)، مانع از جذب آب شده، از این رو منجر به تشکیل آبروژل‌های آب‌گریز می‌شوند (شکل ۷) [۶]. مقدار ممان دوقطبی (Moment Dipole) گروه هیدروکسیل (-OH) بیشتر از گروه آلکیل (R-) یا آلکوکسی (-OR) است و بنابراین انتظار می‌رود که ثابت دی‌الکتریک آبروژل‌های SiO₂ پس از سیلیل دار شدن کاهش یابد. آبروژل‌ها برای داشتن آب‌گریزی بیشتر باید ثابت دی‌الکتریک پایین تری داشته باشند. پس از تبادل حلال دیگر، خشک شدن با تبخیر صورت می‌گیرد. خشک شدن با عمل تبخیر سیلیکا ژل‌ها را می‌توان به سه مرحله تفکیک کرد:

۱) دوره نرخ ثابت که حجم از دست رفته ژل و مایعات تبخیر شده در حال تعادل هستند.

۲) اولین دوره فروپاشی، هنگامی که مایع در حفره‌های نسبتاً



شکل ۸ طرح واره پدیده Spring-back [۶].



شکل ۷ سیلیل دار شدن سیلیکا ژل [۶].

نیز بهبود قابل توجهی کرد [۴۳].

۱۰ نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر پیشرفت قابل توجهی در تهیه و توسعه سیلیکا آبروژل‌ها حاصل شده است. به‌طور کلی روش سل-ژل برای تهیه بسیاری از مواد از جمله اکسیدهای فلزی کاربرد دارد. این روش اولین و اقتصادی‌ترین روش در تهیه سیلیکا آبروژل‌هایی با کیفیت بالا است که همچنان مورد استقبال زیادی در مطالعات قرار می‌گیرد. تمرکز بیشتر مطالعات انجام شده در مورد سیلیکا آبروژل‌ها، بر روی استفاده از پیش‌ماده‌های ارزان قیمت، روش‌های خشک کردن با سهولت زیاد و هزینه کم، حفظ ساختار متخلخل و یکپارچه، تقویت ساختار بدنه‌ی ژل و خواص مکانیکی و توسعه کاربردهای این نوع مواد است. انتخاب روش خشک کردنی که کم‌ترین فشار موینگی را در منافذ سیلیکا آبروژل ایجاد کند، شکنندگی آن‌ها را تا حدی رفع کرده، یکپارچگی بیشتری را برای آبروژل به همراه دارد. هم‌چنین استفاده از تقویت‌کننده مناسب در ترکیب ساختار سیلیکا آبروژل‌ها خواص مکانیکی ضعیف آن‌ها را تا حد قابل توجهی بهبود می‌بخشد که این نیز دامنه کاربردهایشان را گسترده‌تر می‌کند. به‌طور کلی شرایط آماده‌سازی سیلیکا آبروژل به روش سل-ژل نیازمند دقت و توجه زیادی در همه مراحل است.

خواص مکانیکی ضعیف شبکه، تولید شده‌اند [۱۷]. برای مثال Yuan و همکاران (۲۰۱۲) سنتز کامپوزیت‌های سیلیکا آبروژل الیاف شیشه را گزارش کردند. آنها اثرات افزودن الیاف شیشه و TiO_2 به کامپوزیت‌های سیلیکا آبروژل در بهبود عایق حرارتی و خصوصیات مکانیکی بررسی کردند [۳۸]. Karout و همکاران (۲۰۰۵) کاتالیزورهای زیستی را بر اساس آبروژل‌های کامپوزیت سیلیکا-الیاف کربن و سرامیک مورد مطالعه قرار داده، تأثیر تقویت الیاف را بر فعالیت کاتالیزور زیستی این آبروژل‌ها برای کپسوله‌سازی لیپاز بررسی کردند [۳۹]. Markeviciua و همکاران (۲۰۱۶) اثر استفاده از الیاف سلولزی خشک (Tencel)، الیاف کاغذهای بازیافتی و الیاف کتان به‌عنوان تقویت‌کننده بر روی آب‌گریزی، چگالی، مساحت سطح و هدایت حرارتی آبروژل‌ها مورد بررسی قرار دادند [۴۰]. برای بهبود ویژگی‌های سیلیکا آبروژل‌ها و تقویت مکانیکی آن‌ها به استفاده از الیاف سلولزی خصوصاً نانوسلولز باکتریایی توجه ویژه‌ای شده است. در دو مطالعه‌ی انجام شده توسط Sia و همکاران (۲۰۱۳) و (۲۰۱۴) [۴۱، ۴۲]، افزودن سلولز باکتریایی به دو پیش‌ماده‌ی سدیم سیلیکات و TEOS باعث افزایش قابل توجه مدول فشاری سیلیکا آبروژل شد. هم‌چنین Cai و همکاران (۲۰۱۸) از این نوع تقویت‌کننده برای تقویت ویژگی‌های مکانیکی سیلیکا آبروژل‌های خود استفاده کردند. در کار آن‌ها علاوه بر تقویت قابل توجه مدول و کرنش، خاصیت عایق حرارتی محصولات

مراجع

1. Gesse R.H.D., Goswami P.C., Aerogels and Related Porous Materials, *Chemical Reviews*, 89, 765-788, **1989**.
2. Pajonk G.M., Catalytic Aerogels, *Catalysis Today*, 35, 319-337, **1997**.
3. Husing N., Schubert U., Aerogels-Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties, *Anorganic Chemistry*, 37, 22-45, **1998**.
4. Lue G.Q., Zhao X.S., Nanoporus Materials Science and Engineering, Imperial College Press, United Kingdom, **2004**.
5. Ma H. S., Roberts A.P., Prevost J.H., Jullien R., Scherer G.W., Mechanical Structure, Property Relationship of Aerogels, *Non Crystalline Solids*, 277, 127-141, **2000**.
6. Soleimani Dorcheh A., Abbasi M.H., "Silica Aerogel; Synthesis, Properties and Characterization" *Material Processing Technology*, 199, 10-26, **2007**.
7. Jaxel J., Markevicius G., Rigacci A., Budtova T., Thermal Superinsulating Silica Aerogels Reinforced with Short Man-made Cellulose Fibers, *Composites: Part A*, 103, 113-121, **2017**.
8. Matsuda H., Kobayashi N., Kobayashi T., Miyazawa K., Kuwabara M., Room Temperature Synthesis of Crystalline Barium Titanate Thin Films by High-concentration Sol-gel Method, *Non-Crystalline Solids*, 271, 162-166, **2000**.
9. Gurav J.L., Jung I.K., Park H.H., Kang E.S., Nadargi D.Y., Silica Aerogel: Synthesis and Applications, *Nanomaterials*, 2010, 1-11, **2010**.
10. Brinker C.J. Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects Structure, *Non-Crystalline Solids*, 100, 31-50, **1998**.
11. Flory P.J., Principles of Polymer Chemistry, Chapter 4, Cornell University Press, USA, **1953**.
12. Kistler S.S., Coherent Expanded Aerogels, *Rubber Chemistry and Technology*, 5, 600-603, **1932**.
13. Teichner S. J., Aerogels of Inorganic Oxides, Springer, France **1986**.
14. Hosono H., Mishima Y., Takezoe H., Mac Kenzie K. J.D., Nanomaterials: From Research to Applications, Elsevier, Japan, **2006**.
15. Schubert U., Husing N., Lorenz A., Hybrid Inorganic -Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides, *Chemistry Material*, 7, 2010-2027, **1995**.
16. Schmidt H., Chemistry of Material Preparation by Sol-gel Process, *Non-Crystalline Solids*, 100, 51-64, **1998**.
17. Maleki H., Durae S L., Portuga L.A., An Overview on Silica Aerogels Synthesis and Different Mechanical Reinforcing Strategies, *Non Crystalline Solids*, 385, 55-74, **2014**.
18. Parale V. G., Lee K., Jung H., Nah H., Choi H., Kim T., Phadtare V. D., Park H., Facile Synthesis of Hydrophobic, Thermally Stable, and Insulative Organically Modified Silica Aerogels Using Coprecursor Method, *Ceramics International*, 44, 3966-3972, **2018**.
19. Pan Y., Hea S., Gong L., Chenga X., Lia C., Lia Z., Liub Z., Zhang H., Low Thermal-Conductivity and High Thermal Stable Silica Aerogel Based on, *Materials and Design*, 113, 246-253, **2017**.
20. Ruben G.C., Pekala R.W., Tillotson T.M., Hrubesh L.W., Imaging Aerogels at the Molecular Level, *Material Science*, 27, 4341-4349, **1992**.
21. Husing N., Schubert U., Aerogels, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1060, 621-646, **2012**.
22. Barrios E., Fox D., Li Sip Y.Y., Catarata R., Calderon J.E., Azim N., Afrin S., Zhang Z., Zhai L., Nanomaterials in Advanced High-Performance Aerogel Composites: A Review, *Polymers*, 11, 1-41, **2019**.
۲۳. وکیلی ح.، طالب پور ز.، توسعه روش های جداسازی به وسیله ای ابزارهای پلیمری ساخته شده با چاپگر سه بعدی، پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران، ۴، ۱۸-۵، ۱۳۹۸.
24. Brinker C.J., Scherer G.W., The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, *Controlled Release*, 15, 1-18, **1990**.
25. Gross J., Coronado P.R., Hrubesh L.W. Elastic Properties of Silica Aerogels From a New Rapid Supercritical Extraction Process, *Non-Crystalline Solids*, 225, 282-286, **1998**.
26. Kirkbir F., Murata H., Meyers D., Chaudhuri S.R., Drying of Aerogels in Different Solvents Between Atmospheric and Supercritical Pressures, *Non-crystalline solids*, 225, 14-18, **1998**.
27. Gauthier B.M., Bakrania S.D., Anderson A.M., Carrollb M. K., A Fast Supercritical Extraction Technique for Aerogel Fabrication, *Non-crystalline Solids*, 350, 238-243, **2004**.
28. Pope E.J.A., Mackenzie J.D.J., Sol-gel Processing of Silica: II. The Role of the Catalyst, *Non-crystalline Solids*, 87, 185-198, **1986**.
29. Tewari P.H., Hunt A.J., Lofftus K.D., Ambient Temperature Supercritical Drying of Transparent Silica Aerogels, *Materials Letters*, 3, 363-367, **1985**.
30. Van Bommel M.J., Haan A.B., Drying of Silica Aerogel with Supercritical Carbon Dioxide, *Non-crystalline Solids*,

- 186, 78-82, **1995**.
31. Smith D. M., Steinb D., Andersonb J.M., Ackerman W., Preparation of Low-density Xerogels at Ambient Pressure, *Non-crystalline Solids*, 186, 104-112, **1995**.
32. Yoda S., Ohshima S., Supercritical Drying Media Modification for Silica Aerogel preparation, *Non-crystalline Solids*, 248, 224-234, **1999**.
33. Dieudonne P.H., Alaoui A.H., Delord P., Phalippou J., Transformation of Nanostructure of Silica Gels During Drying, *Non-crystalline Solids*, 262, 155-161, **2000**.
34. Tajiri K., Igarashi K., The Effect of the Preparation Conditions on the Optical Properties of Transparent Silica Aerogels, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 54, 189-195, **1998**.
35. Pierre A. C., Pajonk G. M., Chemistry of Aerogels and Their Application, *Chemical Reviews*, 102, 4243-4266, **2002**.
36. Deshpande R., Hua D.W., Smith D.M., Brinkerab C. J., Pore Structure Evolution in Silica Gel During Aging/drying. III. Effects of Surface Tension, *Non-crystalline Solids*, 144, 32-44, **1992**.
37. Ma H.S., Roberts A.P., Prevost J.H., Jullien R., Scherer W.G., Mechanical Structure, Property Relationship of Aerogels, *Non-crystalline Solids*, 141, 127-277, **2000**.
38. Yuan B., Ding S., Wang D., Wang G., Li H., Heat Insulation Properties of Silicaero-Gel/glass Fiber Composites Fabricated by Press Forming, *Materials Letters* 75, 204-206, **2012**.
39. Karout A., Buisson P., Perrard A., Pierre A.C., "Shaping and Mechanical Reinforcement of Silica Aerogel Biocatalysts with Ceramic Fiber Felts, *Sol-Gel Science and Technology*, 36, 61-63, **2005**.
40. Markevicius G., Ladj R., Niemeyer P., Budtova T., Rigacci A., Ambient-dried Thermal Super Insulating Monolithic Silica-based Aerogels with Short Cellulosic Fiber, *Materials Science*, 52, 2210-2221, **2016**.
41. Sai H., Xing L., Xiang J., Cui L., Jiao J., Zhao C. Flexible Aerogels Based on Aninterpenetrating Network of Bacterial Cellulose and by a Non-supercritical Drying Process, *The Royal Society of Chemistry*, 27, 7963-7970, **2013**.
42. Sai H., Xing L., Xiang J., Cui Li., Jiao J., Zhao C., Li Z., Zhang F.L. Flexible Aerogels with Interpenetrating Network Structure of Bacterial Cellulose-silica Composite Fromsodium Silicate Precursor Via Freeze Drying, *The Royal Society of Chemistry*, 57, 30453-30461, **2014**.
43. Cai M., Shafi S., Zhao Y., Preparation of Compressible Silica Aerogel Reinforced by Bacterial Cellulose Using Tetraethylorthosilicate and Methyltrimethoxysilane precursor, *Non-crystalline Solids*, 481, 622-626, **2018**.

ویژگی‌ها و کاربردهای انواع پلی‌اکریل آمیدها در کاغذسازی

لاله کریمی^۱، محمدهادی آریائی منفرد^{۲*}، الیاس افرا^۳

۱ گرگان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشجوی کارشناسی ارشد صنایع سلولزی

۲ گرگان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ،
استادیار-گروه علوم و مهندسی کاغذ.

۳ گرگان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ،
دانشیار-گروه علوم و مهندسی کاغذ.

چکیده ...

صنعت خمیر کاغذ و کاغذ یکی از بزرگ‌ترین صنایع در جهان است. این صنعت به سرعت در حال پیشرفت بوده، سرعت ماشین کاغذ نیز در حال افزایش است و فناوری مواد شیمیایی کاغذسازی اهمیت بیشتری پیدا کرده است. مسائل مربوط به قیمت و کیفیت محصول باعث شده است که تولیدکنندگان کاغذ، توجه بیشتری به استفاده از مواد افزودنی برای بهبود کیفیت کاغذ نشان دهند. در تولید کاغذ، طیف وسیعی از مواد افزودنی با اشکال، ویژگی‌های مختلف، توزیع اندازه و رفتار شیمیایی سطحی مختلف استفاده می‌شوند. پلی‌اکریل‌آمیدها، پلیمرهای محلول در آب با وزن مولکولی بالا هستند که در صنعت کاغذسازی به‌عنوان رزین‌های مقاومت خشک و کمک‌نگه‌دارنده استفاده می‌شود. این رزین‌ها در بخش پایانه‌تر سامانه کاغذسازی به تعلیقی خمیر کاغذ اضافه می‌شوند که با تشکیل پیوندهای هیدروژنی بیشتر بین الیاف، باعث افزایش ماندگاری الیاف، نرم‌ها، پرکننده‌ها و ذرات ریز و در نتیجه باعث بهبود خواص مقاومتی خمیر کاغذ و جلوگیری از هدررفت مواد و کاهش هزینه‌های تولید می‌شود. در سال‌های اخیر، تحقیقات عمدتاً به توسعه تولید پلی‌اکریل‌آمیدهای چندکاره متمرکز شده است. با تعمیق تحقیقات، برخی از عملکردهای برتر پلی‌اکریل‌آمیدهای جدید به تدریج مورد استفاده و تولید قرار می‌گیرند.

واژه‌های کلیدی:

کاغذ سازی
کمک‌نگه‌دارنده
پلی‌اکریل‌آمید
الیاف نرمه
پایانه‌تر

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Hadiaryaie@gmail.com

۱ مقدمه

امروزه کارخانه‌های کاغذسازی در بخش شیمی پایانه‌تر می‌توانند بسیاری از مشکلات و معایب ساختاری مربوط به ویژگی کاغذها را بررسی و آن را متناسب با استانداردها و نیاز مصرف‌کنندگان تطابق دهند. امروزه با توجه به کمبود مواد اولیه چوبی و حفاظت از محیط زیست، صنایع کاغذسازی توجه ویژه‌ای به امر بازیافت داشته است؛ به همین دلیل یکی از مواردی که در شیمی پایانه‌تر مطرح می‌شود، افزایش مصرف الیاف بازیافتی است. الیاف بازیافتی اغلب با ناخالصی‌ها و مواد شیمیایی مصرفی در جوهرزدایی و دیگر مواد آلاینده همراه هستند. چنین موادی باعث افزایش زباله‌های آنیونی (Anionic Trash) و افزایش مصرف افزودنی‌ها می‌شود و از آنجایی که الیاف بازیافتی نسبت به الیاف بکر دچار افت ویژگی‌های مقاومتی شده‌اند، مصرف رزین‌های مقاومت خشک را افزایش می‌دهند [۱].

از دیرباز مواد معدنی به‌عنوان پرکننده‌ها در صنعت کاغذسازی استفاده می‌شوند. از مواد معدنی به ویژه در کاغذهای چاپ و تحریر برای افزایش درجه روشنی، ماتی و شکل‌گیری مناسب ورق کاغذ استفاده می‌شود. ماندگاری این مواد به دلیل نگرانی‌های زیست‌محیطی و اقتصادی بسیار حائز اهمیت است [۲]. آبگیری کافی از شبکه‌تر و تشکیل مناسب ورق کاغذ باید به‌گونه‌ای انجام شود که باعث حداکثر ماندگاری ذرات ریز و مواد معدنی شود، ولی لخته‌سازی (Flocculation) این ترکیبات برای ماندگاری بر روی شبکه‌تر کاغذ باید حداقل مقدار ممکن باشد [۳].

مصرف رزین‌های مقاومت خشک در جهت بهبود ماندگاری و آبگیری عمل می‌کنند. این پلیمرها حاوی گروه‌های آمیدی نوع اول و محلول در آب قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی با الیاف سلولزی هستند و پیوند بین الیاف را بهبود می‌بخشند. شایان گفتن است که پلی‌اکریل‌آمیدها همانند نشاسته کاتیونی، باعث بهبود ویژگی‌هایی که با پالایش قابل دستیابی نیست، می‌شوند [۴]. از رزین‌های مقاومت خشک برای ایجاد مقاومت در کاغذ بسیار شبیه نشاسته کاتیونی استفاده می‌شود. این رزین‌ها برای افزایش سطح اتصال بین الیاف و افزایش پیوند هیدروژنی که ورق کاغذ را در حالت خشک نگه می‌دارد، استفاده می‌شوند. رزین‌های مقاومت خشک از دهه ۱۹۵۰ وجود داشته، بیشتر در کره و ژاپن استفاده می‌شدند که نشاسته بیشتر به‌عنوان منبع غذایی در نظر گرفته می‌شد. علاوه بر این، پلی‌اکریل‌آمیدهای با وزن مولکولی کم به‌راحتی در سطح تجاری در دسترس هستند و از آن زمان، تعداد محصولات موجود رشد کرده، از

نظر اقتصادی با نشاسته کاتیونی قابل رقابت است. هم اکنون از پلی‌اکریل‌آمیدها و پلی‌وینیل‌آمین‌های گلی‌اکسال‌دار شده استفاده می‌شود [۵].

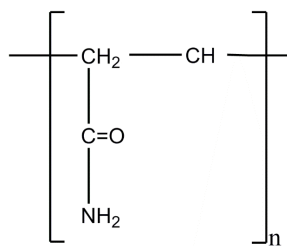
برخی از آلاینده‌های موجود در آب سفید بر خواص لخته‌سازها و سطح ذرات ریز تأثیر می‌گذارند و باعث کاهش کارایی عمل لخته‌سازی می‌شوند [۶]. علاوه بر این استفاده مجدد از این آب باعث افزایش تجمع نرمة‌ها، پرکننده‌ها و مواد محلول و کلونیدی بی‌ثبات باعث کاهش میزان آبگیری و کاهش بازده در سامانه کاغذسازی می‌شود. کمک‌نگه‌دارنده‌ها یا لخته‌سازها معمولاً قبل از تشکیل ورق کاغذ در بخش پایانه‌تر کاغذسازی به‌منظور بهبود ماندگاری و آبگیری به تعلیقی خمیرکاغذ اضافه می‌شوند. ماندگاری نرمة‌ها و پرکننده‌ها در سامانه، امری مهم و ضروری است [۷، ۵].

هدف از ارائه مقاله حاضر، بررسی و معرفی و کاربرد پلی‌اکریل‌آمید در کاغذسازی، فعل و انفعالات مواد کمک‌نگه‌دارنده با الیاف سلولزی، نرمة‌ها و سایر اجزای تعلیقی‌های کاغذسازی در زمان کاغذسازی است.

۲ ماندگاری، آبگیری و شکل‌گیری در کاغذسازی

ماندگاری، آبگیری و شکل‌گیری یکی از دشوارترین توازن‌ها در عملیات جدید کاغذسازی برای دستیابی به خواص هر نوع کاغذ است. سامانه‌های ماندگاری برای درک ما از شیمی پایانه‌تر بهبود یافته است و ماشین-آلات کاغذی تقاضای بیشتری پیدا کرده‌اند. برای دستیابی به تعادل ماندگاری، آبگیری و شکل‌گیری در ماشین‌آلات جدید، اغلب دو، سه یا حتی چهار ماده شیمیایی لازم است. این موارد گاهی اوقات شامل ماده منعقدکننده برای خنثی‌سازی زباله‌های آنیونی، بتونیت، پلی‌اکریل‌آمیدهای آنیونی یا کاتیونی یا نشاسته کاتیونی است [۸]. عوامل متعدد نظیر طراحی ماشین کاغذ، متغیرهای تولید، ویژگی‌های خمیر، شیمی بخش پایانه‌تر ماشین کاغذ و استفاده از مواد کمک‌نگه‌دارنده، بر تعادل بین مقادیر ماندگاری و شکل‌گیری کاغذ و همچنین قابلیت آبگیری از خمیر، تأثیر بسزایی داشته، تلاش متخصصان کاغذسازی بر این است تا با به‌کارگیری فناوری جدید و استفاده از مواد کمک‌نگه‌دارنده مناسب در بخش پایانه‌تر ماشین کاغذ، حداکثر ماندگاری را با حفظ شکل‌گیری کاغذ تأمین کرده، با افزایش قابلیت آبگیری از خمیر نسبت به افزایش سرعت ماشین کاغذ و افزایش مقدار تولید اقدام کنند [۹، ۱۰].

تمرکز بیش از حد لخته‌سازها باعث ایجاد مشکل و اثر منفی در آبگیری می‌شود. استفاده بیشتر از حد مجاز عوامل



شکل ۱ ساختار شیمیایی پلی‌اکریل‌آمید [۱۵].

پلیمر کمک‌نگه‌دارنده کاتیونی با پلیمری شدن رادیکال‌های آزاد در مخلوطی حاوی ۹۰ تا ۹۹ درصد مونومرهای خنثی اکریل‌آمید با توازن مواد فعال تشکیل شده از یک مونومر اکریل‌آمید جایگزین کاتیونی تهیه می‌شود. مونومرهای متداول مورد استفاده در شکل ۲ نشان داده شده است. در نهایت هر یک از این محصولات نیاز به تشریح و تثبیت مقرون‌به‌صرفه بودن در مقایسه با خانواده اصلی اکریل‌آمید کاتیونی دارد [۱۴].

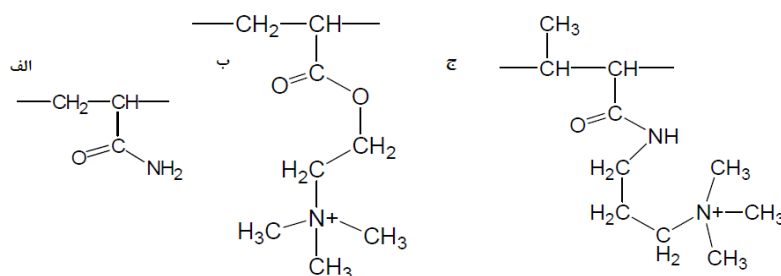
۳-۱- پلی‌اکریل‌آمید آنیونی

پلی‌اکریل‌آمید آنیونی در دهه ۱۹۵۰ برای اولین بار با کوپلیمر کردن اکریل‌آمید با اکریلیک‌اسید ساخته شد که در آن گروه COOH اکریلیک‌اسید جایگزین گروه‌های CONH₂ می‌شود. گروه‌های کربوکسیل اسیدهای ضعیف به شمار می‌روند و یونی شدن آن‌ها به شرایط pH اسیدی (۴-۵) فقط بخشی از کربوکسیل‌ها یونی می‌شوند. بنابراین در این pH تمام گروه‌های آنیونی پلی‌اکریل‌آمید یونیزه نمی‌شوند ولی در شرایط کاغذسازی قلیایی pH (۸-۷/۵) پلی‌اکریل‌آمید آنیونی به‌طور کامل یونیزه و دارای بار منفی می‌شود [۱۷]. طبق گزارش محققان مختلف، پلی‌اکریل‌آمید آنیونی باعث حفظ نرمه‌ها در هنگام تشکیل ورق کاغذ می‌شود [۱۱، ۱۸، ۱۹]. کربنات کلسیم

کمک‌نگه‌دارنده‌ها در سامانه، باعث ایجاد لخته‌های بزرگ و کاهش زمان آگیری می‌شود. زیرا خارج شدن آب بینابینی از این کانون‌ها دشوار است. زمان تماس افزودنی‌های شیمیایی یکی از عواملی است که باید در سامانه لحاظ شود؛ زیرا مدت زمان طولانی تماس، اثر افزودنی‌ها را به شدت کاهش می‌دهد و در نتیجه بازده هم کاهش می‌یابد [۵].

۳ معرفی پلی‌اکریل‌آمیدها

پلی‌اکریل‌آمیدها (Polyacrylamides (PAM)) یکی از پلی‌الکترولیت‌های پرمصرف در صنعت کاغذسازی است. این ماده منشأ آلی دارد و از طریق برقراری پیوند هیدروژنی بین گروه‌های آمیدی نوع اول و مولکول‌های سلولز موجب پیوند بین الیاف می‌شود و همچنین نقش لخته‌ساز و کمک‌نگه‌دارنده در صنعت کاغذسازی دارد (شکل ۱). این ماده بسیار متنوع است و وزن مولکولی و چگالی بار متفاوتی دارد [۱۱]. وزن مولکولی پلی‌اکریل‌آمیدها بین ۲۰-۵ میلیون گرم در هر مول است [۱۲]. پلی‌اکریل‌آمیدهای کاتیونی در شرایط اسیدی، عملکرد مناسبی برای ماندگاری داشته، الیاف و نرمه‌های الیاف آنیونی بر روی مناطق با بارکاتیونی این پلیمر جذب شده، تشکیل لخته می‌دهند. در شرایط قلیایی، پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی به‌خوبی پلی‌اکریل‌آمید آنیونی عمل نمی‌کند، زیرا در شرایط با pH قلیایی، غلظت گروه‌های هیدروکسیل منفی زیاد بوده، این گروه‌ها جذب مناطق با بار مثبت پلیمر شده، در نتیجه پلیمر به‌صورت گرد و کروی در می‌آید. برای بهبود عملکرد پلی‌اکریل‌آمید آنیونی لازم است در ابتدا بر روی ذرات و توسط پلیمرهای کاتیونی، مناطق با بار مثبت ایجاد شود و سپس این نقاط توسط سازوکار وصله‌زنی و پل‌زنی توسط پلیمر آنیونی جذب شوند [۱۳]. پلی‌اکریل‌آمیدها به دو دسته کلی پلی‌اکریل‌آمید آنیونی (APAM) و پلی‌اکریل‌آمیدکاتیونی

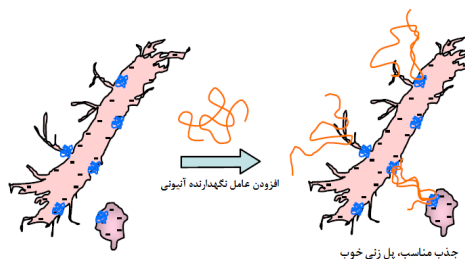


شکل ۲ ساختارهای شیمیایی مونومرهای متداول مورد استفاده برای سنتز محصولات عوامل کمک‌نگه‌دارنده پلی‌اکریل‌آمید (الف) مونومر اکریل‌آمید بدون بار (ب) مونومر کاتیونی آمونیوم کواترنری-نوع استری (ج) مونومرکاتیونی آمونیوم کواترنری-نوع آمیدی [۱۶].

۳-۳ پلی اکریل آمید گلی اکسال دار شده

در حالی که رزین های پلی آمید اپی کلروهیدرین (PAE) غالب است، رزین های پلی اکریل آمید گلی اکسال دار ((Glyoxalated Polyacrylamide (GPAM)) مهم ترین فناوری بعدی است که برای بهبود مقاومت تر کاغذ استفاده می شود. رزین های پلی اکریل آمید گلی اکسال دار خود را از رزین PAE متمایز می کند؛ به این دلیل که یکی از سازوکارهای توسعه مقاومت تر، ایجاد پیوندهای شیمیایی مرحله شکل گیری با الیاف کاغذ است که در هنگام تر شدن مجدد کاغذ برگشت پذیر است. این ویژگی اجازه می دهد تا کاغذهای ساخته شده با استفاده از رزین های مقاومت تر پلی اکریل آمید گلی اکسال دار به راحتی بازسازی و بازیافت شوند. توسعه های اخیر در این فناوری بر روی اصلاح سطح ساختاری و سطح عملکرد برای افزایش مقاومت تر کوتاه مدت اولیه متمرکز شده است. این رزین در حال حاضر برای تهیه مقاومت موقتی تر برای انواع کاغذهای بهداشتی به ویژه کاغذهای دستمال توالت، بسیار مورد استفاده قرار می گیرد. رزین های پلی اکریل آمید گلی اکسال دار همچنین در مقوای بازیافتی برای تأمین مقاومت، بهبود ماندگاری و آبگیری و افزایش سرعت دستگاه استفاده می شوند [۵]. روش ساخت رزین های GPAM و PAE مشابه است. ابتدا پلیمری با وزن مولکولی نسبتاً کم از اکریل آمید و پلی دی متیل دی آلایل آمونیوم کلرید (Diallyldimethylammoniumchloride (PolyDADMAC)) تهیه می شود. این «پیش پلیمر» سپس با گلی اکسال واکنش داده و رزین GPAM مورد نظر را تشکیل می دهد (شکل ۵).

۴ دلمه سازی و پایدار کردن ذرات



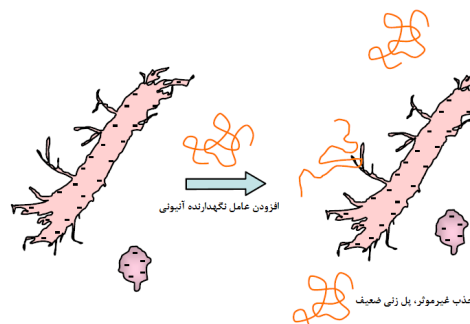
شکل ۴ جذب مؤثر و پل زنی ها، استفاده از محل های کاتیونی در سطوح مربوطه [۱۶].

در انواع کاغذهای چاپ به عنوان پرکننده مورد استفاده قرار می گیرد که برای حفظ این پرکننده می توان از کمک نگه دارنده آنیونی استفاده کرد. چون کربنات کلسیم در نبود پراکنده سازها از خود رفتار مثبت نشان می دهد. پلی اکریل آمید آنیونی در مقایسه با پلی اکریل آمید کاتیونی وزن مولکولی قابل دسترس تر دارد (در هر مول بیشتر از ۱۰ میلیون گرم). در وزن مولکولی بالاتر، اثربخشی کمک نگه دارنده آنیونی بیشتر است [۲۰]. یکی از اولین مواردی که باید در هنگام استفاده از عوامل کمک نگه دارنده های آنیونی در نظر گرفته شود، روشی است که چنین مواد افزودنی می توانند خود را به سطوح سلولزی متصل کنند. به طور معمول، کاربردهای سامانه های نگه دارنده دو ترکیبی با عامل کاتیونی مناسب با بار بالا است. این مفهوم در شکل های ۳ و ۴ نشان داده شده است.

۳-۲ پلی اکریل آمید کاتیونی

پلی اکریل آمید آنیونی به دلیل بار منفی خود هیچ گونه جاذبه مستقیمی بین خود و الیاف کاغذسازی ندارد؛ به همین دلیل ماده کاتیونی مانند علوم باید همراه با آن مصرف شود تا موجب ماندگاری آن شود. برای جلوگیری از نیاز به ماده کاتیونی می توان گروه کاتیونی را به طور مستقیم به پلی اکریل آمید اولیه متصل کرد. با کاپلمری شدن مونومر کاتیونی یا با تغییر بعضی از گروه های آمیدی به گروه های کاتیونی می توان پلی اکریل آمید کاتیونی تولید کرد.

در پلی اکریل آمید مصرفی به عنوان افزودنی مقاومت خشک، باید ۱۰ درصد از مونومرها باردار شوند یا قابلیت باردار شدن داشته باشند. این ماده در تمام دامنه pH سامانه کاغذسازی کاملاً باردار است. ساختارهای شیمیایی مونومرها معمولاً برای تولید سنتز محصولات کاپلیمر اکریل آمید کاتیونی استفاده می شود [۱۶].



شکل ۳ عدم جذب مؤثر و پل زنی ها در تعلیقی مواد سلولزی با بار غالباً منفی [۱۶].

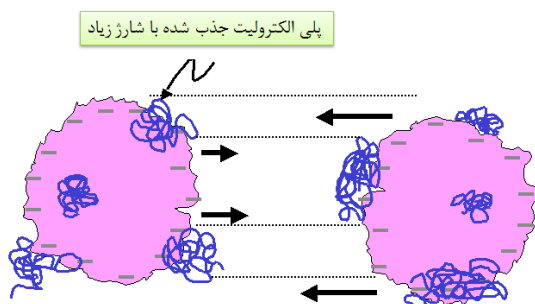


شکل ۶ سازوکارهای دلمه‌سازی و پایدارکردن ذرات [۵، ۱۴].

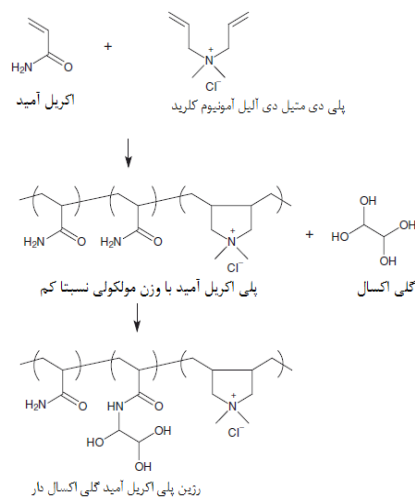
مواد شیمیایی مانند پلی‌کربوکاتیون به صورت کنترل شده استفاده شود، از شدت بار منفی آن‌ها کاسته می‌شود و لایه‌ی دوگانه الکتریکی نازک‌تر شده، حذف یا خنثی می‌شود و بین ذرات جاذبه ایجاد می‌شود و شبکه‌ای روی توری ماشین کاغذسازی ایجاد می‌کند. نزدیک شدن ذرات به یکدیگر و دلمه شدن آن‌ها برای کاغذسازان اهمیت زیادی دارد (شکل ۷). ذراتی که توسط سازوکار خنثی‌سازی بار مجتمع می‌شوند ساختار متراکمی دارند و در نتیجه ذرات به هم متصل شده، باعث افزایش خروج آب از ورق و موجب شکل‌گیری مناسب آن می‌شود [۲۲].

۴-۲ مدل وصله زنی

رفتار مجتمع شدن به روش وصله‌زنی، وصله با بار مثبت روی ذره‌ای توسط نواحی منفی سطح ذره دیگر جذب می‌شود و جذب الکترواستاتیکی، آن دو ذره را به سوی هم می‌کشد و فاصله آن‌ها را نزدیک می‌کند، در چنین شرایطی نیروی واندروالس ممکن است موجب اتصال دو ذره شود (شکل ۸). الیاف و پرکننده‌ها دارای بار منفی هستند که جاذبه‌ای بین آن‌ها وجود ندارد؛ به همین دلیل روش دلمه‌سازی مدل وصله‌زنی یکی از روش‌هایی است که با افزودن کربوکاتیون با وزن مولکولی تقریباً کم و چگالی بار زیاد به قسمت‌های مختلف الیاف به صورت وصله می‌چسبند و قسمت‌های منفی و مثبت به سمت هم جذب می‌شوند. جذب الکترواستاتیکی بین دو ذره فاصله بین آن‌ها را کم کرده، نیروهای واندروالس باعث



شکل ۸ روش دلمه‌سازی مدل وصله‌زنی [۲۳].

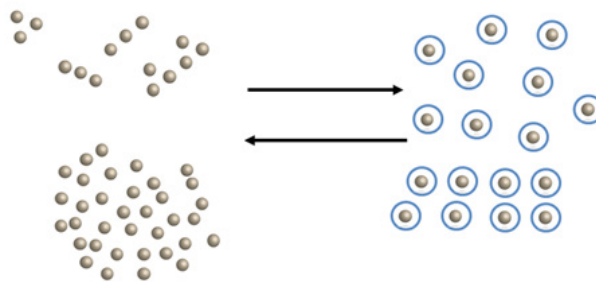


شکل ۵ تولید رزین‌های مقاومت‌تر پلی‌اکریل‌آمید گلی‌اسفال دار [۵].

در اثر دلمه‌شدگی یا به عبارتی انباشتگی (Agglomeration)، ذرات ریز در ابتدا به الیاف چسبیده، الیاف نیز به طور مکانیکی بر روی توری باقی می‌مانند. از مهم‌ترین سازوکارهای متداول دلمه‌سازی می‌توان به خنثی‌سازی بار، مدل وصله‌زنی، دلمه‌سازی با پلیمرهای پل زنده و پایدارکردن با سازوکار احاطه کردن اشاره کرد (شکل ۶). علاوه بر خواص الیاف و نرمه‌های الیاف، خواص مربوط به مواد شیمیایی کمک‌نگه‌دارنده نیز تأثیر زیادی بر کیفیت و کمیت لخته‌های ایجاد شده دارد. مواد شیمیایی کمک‌نگه‌دارنده با توجه به چگالی بارشان به دو دسته دلمه‌ساز و لخته‌ساز تقسیم می‌شوند. دلمه‌سازها، مواد یا پلیمرهای با چگالی بار کاتیونی بالا بوده که باعث خنثی‌سازی بار ذرات می‌شوند.

۴-۱ دلمه‌سازی ذرات با خنثی‌سازی بار

الیاف و ذرات پرکننده دارای لایه‌ی دوگانه الکتریکی هستند و این لایه دوگانه الکتریکی باعث دفعه بین آن‌ها می‌شود. حال اگر از

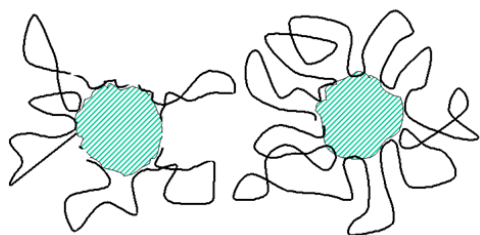


شکل ۷ مدل دلمه‌سازی ذرات با خنثی‌سازی بار [۲۲].

پلی‌اکریل‌آمیدها به دو صورت محلول‌های آبی آماده مصرف یا به صورت پودرهایی که قبل از استفاده باید در آب حل شوند، عرضه می‌شوند. محلول‌های پلی‌اکریل‌آمید را می‌توان به خمیر رقیق یا غلیظ افزود ولی برای گرفتن نتیجه مطلوب‌تر، این مواد در نقطه‌ای به تعلیقی خمیر اضافه می‌شوند که هم‌زدن خوبی داشته باشد. باید توجه داشت که استفاده از این کمک‌نگه‌دارنده باید در حد و اندازه مناسبی باشد؛ زیرا مصرف به میزان زیاد از این مواد باعث ایجاد بار کاتیونی زیاد در الیاف و کاهش کارایی دیگر افزودنی‌ها می‌شود. پلی‌اکریل‌آمیدهای کاتیونی در تمام دامنه pH سامانه کاغذسازی کاملاً باردار هستند و در شرایط اسیدی، عملکرد مناسبی برای ماندگاری الیاف و نرمه‌های آنیونی بر روی مناطق با بارکاتیونی دارند و تشکیل لخته می‌دهند. ولی در شرایط قلیایی پلی‌اکریل‌آمیدهای آنیونی نسبت به پلی‌اکریل‌آمیدهای کاتیونی بهتر عمل می‌کنند. پلی‌اکریل‌آمیدهای کاتیونی در pH قلیایی به دلیل غلظت زیاد گروه‌های هیدروکسیل منفی و جذب آن به مناطق با بار مثبت پلیمر به صورت گرد و کروی در می‌آید ولی در محیط قلیایی پلی‌اکریل‌آمید آنیونی به صورت خطی و گسترده است [۲۶]. به طور کلی، انتخاب عامل کمک‌نگه‌دارنده/آبگیری ارتباط زیادی با درجه کاغذ، کیفیت محصول نهایی و در نهایت هزینه تولید دارد. استفاده از پلی‌اکریل‌آمیدهای نسبتاً ارزان قیمت اولین مرحله متداول در دستیابی به ماندگاری و آبگیری کافی است. از نظر کاغذ تولید شده، مواد شیمیایی نشان داده شده در جدول ۱ عمدتاً مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۵-۲ ماندگاری الیاف نرمه و پرکننده‌ها

پرکننده‌ها ارتباط ویژه‌ای با کمک‌نگه‌دارنده‌ها دارند. ذرات پرکننده بسیار کوچک هستند و به‌طور طبیعی و مستقیم نمی‌توانند در ماشین کاغذسازی مورد استفاده قرار گیرند اما سطح ویژه نسبتاً زیادی دارند و برای نگه‌داری آن‌ها در



شکل ۱۰ طرحی برای نشان دادن روش پایدارکردن با سازوکار احاطه کردن [۲۳، ۲۵].

ایجاد اتصال دو ذره می‌شوند و مانع از هدررفت پرکننده‌ها که اندازه بسیار کوچکی دارند از توری ماشین کاغذسازی می‌شود. مدل وصله‌زنی همانند مدل خنثی‌سازی بار بوده که باعث ایجاد دلمه‌های متراکم شده که در نتیجه قابلیت آبگیری از خمیر افزایش یافته، صفحه کاغذی تشکیل شده و یکنواخت‌تر می‌شود [۸].

۴-۳ دلمه شدن با پلیمرهای پل‌زننده

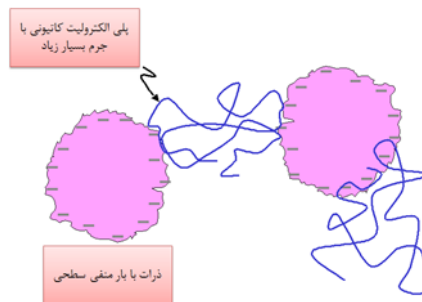
در این روش با افزودن پلی‌الکترولیت با وزن مولکولی بالا و چگالی بار پایین، پلی بین ذرات منفی ایجاد و باعث تشکیل شبکه روی توری ماشین کاغذسازی می‌شود (شکل ۹). با افزایش مقدار مصرف پلی‌الکترولیت، تعداد پیوندها افزایش می‌یابد و باعث افزایش مقاومت مکانیکی کاغذ می‌شود. سامانه نگه‌داری و ماندگاری این سازوکار ضعیف‌تر از بقیه سازوکارهای ذکر شده است و هدررفت در این سامانه بیشتر است. مدل وصله‌زنی نسبت به این سامانه در مقابل تخریب، قدرت بیشتری دارد. در نتیجه اغلب از دو سامانه (مدل وصله‌زنی و پلیمرهای پل‌زننده) به صورت هم‌زمان استفاده می‌کنند که هر دو هدف ماندگاری و مقاومت زیاد محقق شود [۲۴].

۴-۴ پایدار کردن با سازوکار احاطه کردن

این روش برعکس روش‌های قبل است. برای ایجاد سامانه‌های کلوییدی پایدار، پلی‌الکترولیت با وزن مولکولی بسیار زیاد دارای بار سطحی کم، الیاف را می‌پوشانند و فاصله الیاف از هم به اندازه‌ای زیاد می‌شود که قابلیت پیوند ندارند و شکل‌گیری پیوند دوقطبی لحظه‌ای محقق نمی‌شود [۲۵].

۵ کاربردهای پلی‌اکریل‌آمیدها در کاغذسازی

۵-۱ افزودنی مقاومت خشک



شکل ۹ طرحی برای نشان دادن نحوه دلمه شدن با سازوکار پل‌زنی [۲۳].

جدول ۱ مواد شیمیایی مورد استفاده متداول و نوع کاغذ [۸].

انواع کاغذ و مقوا	مواد شیمیایی آبگری و ماندگاری
- کاغذ روزنامه - کاغذ فلوتینگ (NSSC)	پلیمر بسیار کاتیونی به عنوان مثال پلی‌اتیلن‌ایمین
- آزمون لاینر	پلی‌اکریل‌آمید (PAM)
- کاغذ روزنامه (PAM آنیونی) - کاغذهای چاپ و تحریر (PAM کاتیونی) - مقوای بسته‌بندی مایعات (PAM آنیونی)	پلی‌اکریل‌آمید (PAM) + بنتونیت
- کاغذهای چاپ و تحریر رنگبری شده - مقوا - مقوای بسته‌بندی مایعات	نشاسته کاتیونی + سیلیکا سل آنیونی

لخته‌های به دست آمده است. همچنین می‌تواند حجم لجن را کاهش دهد. علاوه بر این، عملکرد پلیمر کمتر به pH وابسته است [۳۱].

۶ نتیجه‌گیری

کمک‌نگه‌دارنده‌ها عمدتاً پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا و دارای بار مثبت هستند که در صنایع خمیر و کاغذ به عنوان دلمه‌ساز الیاف و نرمه‌های سلولزی به کار رفته، باعث کاهش اتلاف پرکننده‌ها و مواد معدنی می‌شوند. امروزه برای به حداقل رساندن افت نرمه‌ها خصوصاً در بخش پایانه‌تر ماشین کاغذساز و در بخش تصفیه پساب کارخانه از فناوری‌های نوین استفاده می‌شود، لیکن یکی از موثرترین راهکارها استفاده از پلی‌اکریل‌آمیدها به عنوان کمک‌نگه‌دارنده است. تولیدکنندگان کاغذ با استفاده از مواد کمک‌نگه‌دارنده می‌توانند به اهداف زیست‌محیطی خود برسند. شایان گفتن است که استفاده از مواد کمک‌نگه‌دارنده می‌تواند آبگری را بهبود دهند. همچنین باعث کاهش بار جامدات در بخش تصفیه فاضلاب می‌شوند. در نتیجه مقدار جامداتی که باید با استفاده از سامانه‌های صرفه‌جویی در تمام صافی‌ها قرارگیرد، کاهش می‌یابد.

سامانه کاغذسازی و جلوگیری از هدررفت آن‌ها می‌توان از کمک‌نگه‌دارنده‌ها استفاده کرد. شایان گفتن است که اگر از مواد کمک‌نگه‌دارنده بیش از حد و اندازه مناسب استفاده شود، باعث پراکنده شدن پرکننده‌ها و کاهش توانایی ذرات معدنی برای پراکنده کردن نور می‌شوند [۲۷، ۲۸، ۲۹].

۵-۳ تیمار پساب

تولید پساب و خصوصیات پساب کارخانه خمیر و کاغذ به نوع فرایند تولید اتخاذ شده بستگی دارد. از این رو، تصفیه پساب از کارخانه‌های مختلف پیچیده می‌شود، زیرا هیچ‌کدام از دو کارخانه خمیر و کاغذ به دلیل ترکیب متفاوت فرایندهای واحد درگیر در تولید کاغذ و کاغذ، پساب‌های یکسان تخلیه نمی‌کنند [۳۰]. عملکرد لخته‌سازی پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی و آنیونی با وزن مختلف مولکولی و تراکم بار متفاوت در تصفیه پساب کارخانه‌های خمیر کاغذ مورد بررسی قرار گرفته است. آزمایش‌های مطالعات اثر بخشی پلی‌اکریل‌آمیدها بر کاهش کدورت، حذف مواد جامد معلق (TSS) و کاهش اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) را اثبات می‌کنند. از جمله مزایای لخته‌سازهای پلیمری توانایی آن‌ها در تولید لخته‌های بزرگ، متراکم و قوی‌تر با قابلیت انحلال خوب در مقایسه با

مراجع

1. Park J.Y., Melani L., Lee H., Kim H.J., Effect of Chemical Additives on Softness Components of Hygiene Paper, *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 34, 173-181, **2019**.
2. Thorn I., Au C.O., Applications of Wet-end Paper Chemistry. *Springer Nature Switzerland*, **2009**.
3. Chauhan V.S., Bhardwaj N.K., Efficacy of Carbohydrate Polymers in Filler Preflocculation for Use in Papermaking, *Arabian Journal of Chemistry*, 12, 3087-3095, **2019**.
4. Sakaemura T., Yamauchi T., Strength Properties of Paper Containing Polyacrylamide-based Dry Strength Resin-effect of Its Z-directional Distribution, *Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment*, 64, 331, **2011**.
5. Antunes E., Garcia F.A., Ferreira P., Blanco A., Negro C., Rasteiro M. G., Effect of Water Cationic Content on Flocculation, Flocc Resistance and Reflocculation Capacity of PCC Induced by Polyelectrolytes, *Industrial & engineering chemistry research*, 47, 6006-6013, **2008**.
6. Wu M.R., Paris J., van de Ven T. G., Flocculation of Paper-making Fines by Poly (Ethylene Oxide) and Various Cofactors: Effects of PEO Entanglement, Salt and Fines Properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 303, 211-218, **2007**.
7. Lan H., Qi S., Yang D., Wang X., Zhang P., Zhang H., Sun, Y., Treatment of White Water with Combined Predominant Bacteria and Immobilized Enzyme, *Bio Resources*, 15, 4016-4025, **2020**.
8. Thorn I., Au C. O., Applications of wet-end paper chemistry, Second Edition, Springer, Netherlands, **2009**.
9. Fernandes S., Duarte A. P., Influence of Wet-end Variables on the Sizing Efficiency of ASA on Fine Papers Produced with Eucalyptus Globulus Kraft Pulps, *Tappi Journal*, 5, 17, **2006**.
10. Juneja P.K., Chaturvedi M., Ray A.K., Yadav G., Modeling for Headbox and Associated Wet end Systems. In *Proceedings of ICETIT 2019* (pp. 396-406). Springer, Cham, **2020**.
11. Wu R., Wang Q., Wang G., Immobilized Enzyme on Pulp Fiber Through Layer-by-layer Technique Using Cationic Polyacrylamide for Whitewater Treatment from Papermaking, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 42, 1583-1589, **2019**.
12. Varnaseri M., Peyghambarzadeh S.M., Amiri M., Experimental Study on Optimum Concentration of Polyacrylamide for Drag Reduction and Heat Transfer Performance in a Compact Heat Exchanger, *Heat and Mass Transfer*, 55, 1503-1511, **2019**.
13. Gess J.M., Retention of Fines and Fillers During Papermaking, *TAPPI press*, **1998**.
14. Wiśniewska M., High Performance Polymers and Their Nanocomposites, Polyacrylamide (PAM). Book Chapter4, Scrivener Publishing LLC and Wiley, UK, **2018**.
15. Xiong B., Loss R.D., Shields D., Pawlik T., Hochreiter R., Zydney A.L., Kumar, M., Polyacrylamide Degradation and Its Implications in Environmental Systems, *NPJ Clean Water*, 1, 1-9, **2018**.
16. Hubbe M.A., Nanko H., McNeal M.R., Retention Aid Polymer Interactions with Cellulosic Surfaces and Suspensions: A Review, *Bioresources*, 4, 850-906, **2009**.
17. Marandi G.B., Esfandiari K., Biranvand F., Babapour M., Sadeh S., Mahdavinia G.R., pH Sensitivity and Swelling Behavior of Partially Hydrolyzed Formaldehyde-crosslinked Poly (Acrylamide) Superabsorbent Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 1083-1092, **2008**.
18. Lu S., Liu, R., Sun X., A Study on the Synthesis and Application of an Inverse Emulsion of Amphoteric Polyacrylamide as a Retention Aid in Papermaking, *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 343-350, **2002**.
19. Yoon D.H., Jang J.W., Cheong, I.W., Synthesis of Cationic Polyacrylamide/silica Nanocomposites from Inverse Emulsion Polymerization and Their Flocculation Property for Papermaking, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 411, 18-23, **2012**.
20. Petzold G., Buchhammer H.M., Lunkwitz, K., The Use of Oppositely Charged Polyelectrolytes as Flocculants and Retention Aids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 119, 87-92, **1996**.
21. Wang L., Zhang Y., Li G., Behavior of Polyamine Fixing Agents on Agglomeration of Dissolved and Colloidal Substances in Papermaking, *Bioresources*, 9, 472-481, **2014**.
22. Ordóñez R., Hermosilla D., de la Fuente E., Blanco Á., Influence of Water Quality on the Efficiency of Retention Aids Systems for the Paper Industry, *Industrial & engineering Chemistry Research*, 48, 10247-10252, **2009**.
23. Hubbe M., Mini-Encyclopedia of Papermaking Wet-End Chemistry: Additives and Ingredients, their Composition, Functions, Strategies for Use. Retrieved online on Jun, 4, **2011**.
24. Hubbe M.A., Gill R.A., Fillers for Papermaking: A Review of Their Properties, Usage Practices, and Their Mechanistic Role, *Bioresources*, 11, 2886-2963, **2016**.

25. Zhang X., Huang Y., Fu K., Yuan S., Huang C., Li H., Preparation and Performance of Cationic Flocculant for Papermaking Based on the Graft Polymerization of Cationic Chains from Colloidal Silica Particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 491, 29-36, **2016**.
26. Bharti S., Mishra S., Controlled Drug Release Behavior of 5-aminosalicylic Acid Using Polyacrylamide Grafted Oatmeal (OAT-g-PAM): A pH-sensitive Drug Carrier, *Polymer Bulletin*, 76, 813-824, **2019**.
27. Asselman T., Alince B., Garnier G., van de Ven T.G., Mechanism of Polyacrylamide-bentonite-microparticulate Retention aids, *Nord. Pulp Pap. Res. J*, 15, 515-519, **2000**.
28. Ibrahem A.A., Nada A.M.A., El-Saied H., El-Ashmawy A.E., Polyacrylamide as a Filler Retention aid for Bagasse Paper Pulp, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics*, 127, 89-102, **1984**.
29. Yang K., Chen J., Fu Q., Dun X., Yao C., Preparation of Novel Amphoteric Polyacrylamide and Its Synergistic Retention with Cationic Polymers, *e-Polymers*, 20, 162-170, **2020**.
30. Li, H., Wu, S., Du, C., Zhong, Y., & Yang, C., Preparation, Performances, and Mechanisms of Microbial Flocculants for Wastewater Treatment, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 1360, **2020**.
31. Wong S.S., Teng T.T., Ahmad A.L., Zuhairi A., Najafpour G., Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater by Polyacrylamide (PAM) in Polymer Induced Flocculation, *Journal of Hazardous Materials*, 135, 378-388, **2006**.

واژه‌های کلیدی:

دارورسانی موضعی
ابزارهای کاشتنی
حامل‌های تجزیه پذیر
حامل‌های تجزیه ناپذیر
رهایش هوشمند

رهایش کنترل شده موضعی دارو با استفاده از کاشتنی‌های پلیمری

زهرا مزیدی، سید مرتضی نقیب*

تهران، دانشگاه علم و صنعت، دانشکده فناوری‌های نوین، گروه نانوفناوری

چکیده ...

مصرف دارو به روش متداول آن اغلب حساسیت‌زا بوده، باعث ایجاد تراکم در بافت سالم و نیازمند مراجعه مکرر و موجب بروز مشکلات دیگر است. از این رو محققان روش‌های مختلفی را برای کاهش عوارض و مشکلات ارائه داده‌اند. یکی از این روش‌ها دارورسانی موضعی با استفاده از حامل‌های کاشتنی در محل مورد نظر است. به‌طور مثال در درمان سرطان بعد از عمل جراحی به دلیل ایجاد عفونت، جلوگیری از عود تومور و داروهای دیگر، لازم است در محل جراحی رهایش داروهای انجام شود؛ اما این رهاسازی دارو تحت عوامل مختلفی با کنترل از خارج بدن یا تغییر عوامل داخل بدن انجام می‌شود که هرکدام به نوبه خود دارای معایب و مزایایی هستند. در رهایش کنترل شده موضعی دارو، برای ساخت حامل‌ها می‌توان از پلیمرهای تجزیه پذیر و تجزیه ناپذیر متناسب با نوع بیماری و محل کاشت استفاده کرد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Naghib@iust.ac.ir

۱ مقدمه

دارو، استرس مربوط به حریم خصوصی و موانع فرهنگی در انتقال دارو از طریق مقعد، محدودیت مولکول‌های مناسب برای رهایش پوستی دارو و در زمینه دارورسانی از طریق چشم جذب ضعیف داروها و فراهمی زیستی پایین (>۵٪) مشکل ساز است به همین جهت محققان روش‌های مختلفی را برای کاهش عوارض و مشکلات ارائه داده‌اند [۳]. یکی از این روش‌ها رهایش کنترل شده موضعی دارو است که در ادامه راجع به آن به تفصیل بحث خواهیم کرد.

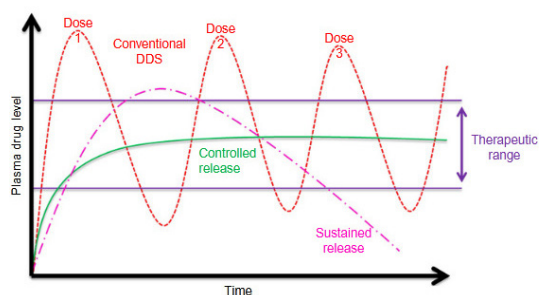
رهایش کنترل شده موضعی دارو فرایندی است که در آن حامل مناسب به طور حساب شده‌ای با دارو یا عامل فعال ترکیب می‌شود تا عامل فعال در بدن به طرز از پیش تعیین شده و دلخواه از این ماده رها شود. با وجود چنین سامانه‌هایی امکان ایجاد غلظت پلاسمایی ثابت و یکنواخت از داروها برای مدت زمان معین در خون وجود دارد و نوسانات تجویز سیستمی دارو حذف شده، عوارض جانبی کمتر، کارایی بیشتر و راحتی بیمار را به دنبال دارد.

سامانه رهایش کنترل شده موضعی دارو به دو طریق قابل تزریق و قابل کاشت انجام می‌شود که در این مطالعه به بررسی سامانه قابل کاشت می‌پردازیم. در سامانه رهایش موضعی قابل کاشت؛ کاشتنی موردنظر را با محتوای یک یا چند عامل درمانی در قسمت تعیین شده کاشته، سپس تحت عوامل برون یا دورن تنی (فعال-منفعل)، درمان دقیقاً در محل موردنظر انجام می‌شود. از آن جایی که دارو دقیقاً در محل موردنظر آزاد می‌شود باعث افزایش جذب، اثر بخشی، کنترل دوز مورد نیاز، کاهش اثر تهجمی و آسیب به بافت اطراف به خصوص در مواردی که تمامی تومور قابل جراحی و برداشتن نیست می‌شود و با آزادسازی داروی ضدسرطان می‌تواند سلول‌های سرطانی، رگ‌های خونی تأمین کننده مواد مغذی و اکسیژن حمایت کننده از رشد تومور را هدف قرار داده، همچنین از پیشروی تومور

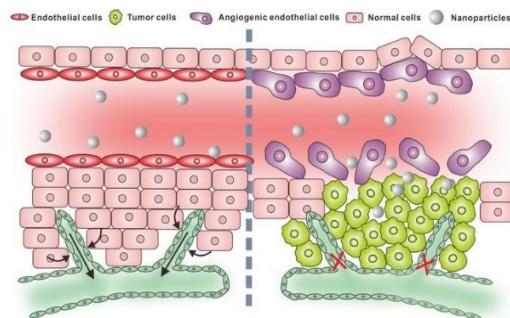
متأسفانه در چند دهه‌ی اخیر سرطان یکی از علل شایع مرگ انسان‌ها بوده است. تشخیص ندادن به موقع و درمان‌های ناکارآمد باعث شده تا پزشکان فرصت کافی برای مقابله با سرطان را نداشته باشند. امروزه نانوپزشکی، حوزه جدیدی از دانش که حاصل ادغام علوم نانو و پزشکی است، گام بزرگی در جهت پیشگیری، درمان و مراقبت‌های بعد از درمان برداشته است. نانو ساختارها به دلیل عبور از موانع زیستی، ماندگاری بالا، نفوذپذیری مناسب (ویژگی افزایش نفوذپذیری و نگه‌داری (Enhanced Permeation and Retention (EPR)) به درون تومور برای درمان سرطان بسیار کارآمد هستند (شکل ۱) [۱].

برای درمان سرطان و رهایش داروی مورد نظر راهکارهای مختلفی متناسب با شرایط بیمار در نظر گرفته شده است. رهایش دارو به مجموعه عملکردها و فنون برای انتقال داروی ترکیبی در بدن با هدف افزایش اثر درمان گفته می‌شود. عملکرد این مجموعه به دو طریق سیستمی و موضعی انجام می‌شود.

در روش سیستمی دارو از طریق سامانه‌های مخاطی، دستگاه گوارش (دهانی و معقد)، ریوی، پوستی، چشمی و تزریقی وارد سامانه گردش خون شده، وسیله نانوحامل‌های خود مانند، وزیکول‌ها، لیپوزوم‌ها، دندریمرها، آپتامرها و نانوذرات لیپیدی جامد (Solid Lipid Nanoparticle (SLN)) اثر خود را بر بدن می‌گذارد. در این روش پس از مصرف دارو دوز زیادی وارد بدن می‌شود و به علت عدم کنترل بر میزان آزادسازی، مقدار زیادی از دارو در ابتدا آزاد شده، با کاهش غلظت دارویی موثر بعد از مدت کوتاهی نیاز به استفاده مکرر از دارو وجود دارد (شکل ۲). به همین دلیل مصرف دارو به روش متداول آن اغلب حساسیت‌زا بوده، باعث ایجاد تراکم در بافت سالم و نیازمند مراجعه مکرر و موجب بروز مشکلات دیگر است. برای مثال در انتقال خوراکی دارو، احتمال فراموشی در مصرف به موقع



شکل ۲ تغییرات غلظت دارو نسبت به زمان در روش سیستمی (خطوط قرمز) [۴].



شکل ۱ نفوذ نانوذرات در سمت راست: بافت سرطانی و سمت چپ: بافت سالم [۲].

جلوگیری کنند [۵]. در ادامه تعدادی از این محرک های برون و درون تنی را نام برده، توضیح می دهیم.

۲-۲ سامانه های حساس به آنزیم

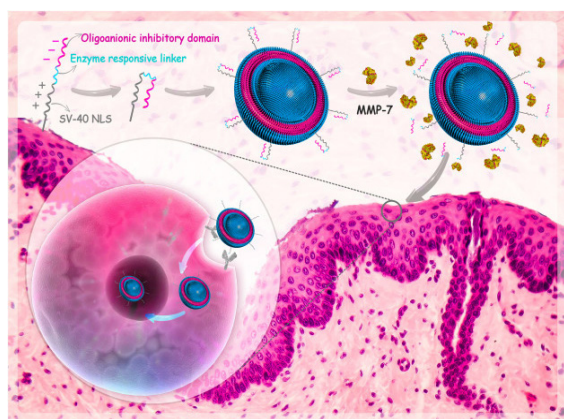
آنزیم ها یکی از مهم ترین اجزای بدن هستند که به روند دارورسانی کمک کرده، باعث تسریع واکنش های شیمیایی می شوند. از آنزیم ها به عنوان محرک برای در معرض قرار گرفتن لیگاندهای هدف استفاده شده (شکل ۴)، باعث تجمع در بافت تومور و در نتیجه جلوگیری از آسیب رسیدن به سلول سالم می شود. همچنین می توانند سرعت تولید برخی از مواد را تسهیل کنند. برای جاسازی مواد حساس به آنزیم ها، می توان از نانوذرات پلیمری مانند (PEG)، لیپوزوم ها و نانوذرات هیبریدی استفاده کرد [۸].

۲-۳ سامانه های حساس به pH

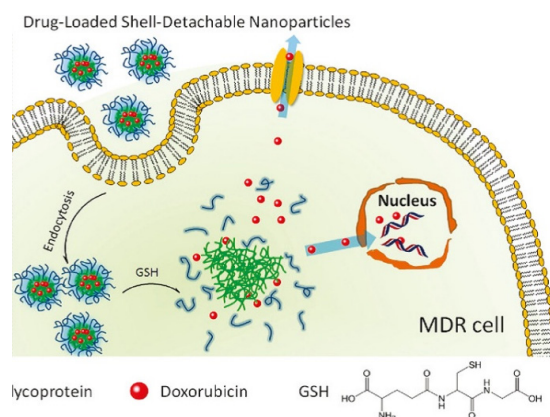
میکرومحیط فیزیکی تومور می تواند وضعیت بخصوصی را برای غلبه بر مقاومت به توده جامد تومور فراهم کند. به علت هیپوکسی و فعالیت بالا گلیکولیتیک در میکرومحیط اطراف مقدار زیادی H^+ و لاکتات تولید می شود. بنابراین محیط اطراف تومور اسیدی شده، pH بافت تومور پایین تر از خون در بافت طبیعی می شود. با ساخت نانوحامل های حساس به محیط اسیدی در اثر از بین رفتن پوشش حامل دارو، دارو به تدریج در نزدیکی تومور آزاد می شود. حامل های مناسب برای این روش می تواند هیدروژل های پلیمری حاوی اسیدهای ضعیف ($-COOH$) یا گروه های اصلی ($-NH_2$) مانند کربوکسیل، پیریدین، سولفونیک، فسفات آمین سوم (Tertiary Amine Phosphates)، مواد معدنی مانند نانوذرات سیلیس مزو متخلخل بر پایه نانوذرات فسفات کلسیم یا نانوساختارهای بر پایه کربن را می توان بدین

۲-۱ سامانه های حساس به اکسایش-کاهش

میکرو محیط تومورها نقش مهمی در شکل گیری، آغاز و پیشرفت تومورها و حتی درمان آن ها بر عهده دارد. سلول های سرطانی با دسترسی به مواد مغذی و مصرف اکسیژن اطراف و ایجاد رگ زایی بقای خود را تأمین می کنند. با مصرف اکسیژن محیط، تعادل روند اکسایش-کاهش را بهم زده، باعث تولید گونه های فعال اکسیژن می شوند. در این بین آنتی اکسیدان ها که سازوکار دفاعی در برابر عوامل اکسیدکننده هستند وارد عمل می شوند. یکی از آنتی اکسیدان ها گلوتاتیون (Glutathion (GSH)) است که میزان آن در اطراف تومور ۴ برابر بیشتر از بافت معمولی است؛ از این رو در روش موشک گونه (Rocket-mimetic) این نانوحامل بر اساس نانوذرات ترکیبی دی سولفید یا هیبرید گانوسیلیس-میسلا (Ganosilica-micellar Hybrid) و اصلاح عملکرد دوگانه با پلی اتیلن-گلیکول (PEG) پیوند شده به دی سولفید و پلی اتیلن آمین (PEI) متصل به امید ساخته می شود. در مرحله اول PEG به وسیله GSH شکسته شده، سپس PEI در معرض بار مثبت قرار می گیرد و پیوندهای دی سولفید از سیلیسکویوکسان شکسته شده و دارو آزاد می شود و به دلیل فعل و انفعالات الکترواستاتیک و وجود GSH بالا در تجزیه مرحله دوم نانوحامل ها از اندوزوم فرار کرده، به سیتوپلاسم می روند (شکل ۳). مورد دیگر استفاده از بدنه فلزی-آلی (Metal-organic Frameworks (MOF)) است. MOF حساس به نور در بدن کاشته می شود. عامل حساس کننده به نوری که در تومور قرار دارد نور را جذب و نوعی از اکسیژن فعال تولید



شکل ۴ طرح واره سامانه های حساس به آنزیم [۸].



شکل ۳ طرح واره عملکرد رهایش دارو در نانوحامل های حساس به اکسایش-کاهش [۷].

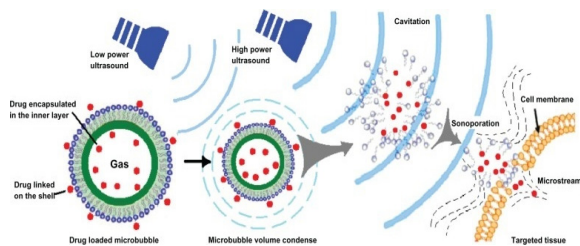
و مرگ سلولی می‌شود. در روش ایجاد حفره صوتی، حامل از هسته گازی و غشای لیپیدی تشکیل شده است که اعمال فراصوت، باعث ایجاد حفره‌هایی در غشا می‌شود که این پدیده به حفره‌زایی (Cavitation) معروف است. فشار ناشی از ایجاد این حفره‌ها در غشا باعث ترکیدن و آزاد سازی دارو می‌شود (شکل ۵) [۱۱].

۲-۶ رهایش قابل تنظیم با NIR

برای استفاده در رهاسازی دارو، نور به دلیل مولفه‌های قابل تنظیم مانند فاصله، شدت، طول موج و غیره بسیار کارآمد است. اما به دلیل اثرات سمی که بیشتر فلزات در اثر تابش نور ایجاد می‌کنند مانند سرطان‌زایی، طیف NIR را به دلیل نفوذ به اندازه، عدم آسیب‌رسانی، خاصیت فلورسانس کمتر، دسترسی به طیف طول موج گسترده و کاهش پراکندگی نور جایگزین کردند. در میان نانومواد حساس به NIR می‌توان به نانولوله‌های کربنی (CNTs)، اکسید گرافن، تحریک دو فوتونی (Two-photon Excitation (TPE))، نانوذرات با قابلیت تبدیل (Upconversion Nanoparticles (UCNP))، نیمه‌هادی‌ها، نانوذرات هیبریدی، سولفورها اشاره کرد. به عنوان مثال، در پلیمرها، نانوذرات دارویی حساس به نور می‌توانند با استفاده از میسل‌های پلیمری که دارای بخش فتوکرومیک هستند با تابش NIR از آب‌گریزی به آب‌دوستی تغییر کرده، بر اثر این جداسازی عوامل فتوکرومیک در زنجیره پلیمری، دارو آزاد می‌شود [۱۳].

۲-۷ رهایش قابل تنظیم به وسیله الکتریسته

سامانه‌های حساس به الکتریسته به عنوان کاشتنی‌های پزشکی، به صورت فیلم نازک یا نانوذرات، مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این روش میدان الکتریکی (معمولاً کمتر از ۱۰ ولت) باعث واکنش‌های اکسایش یا یونش می‌شوند، در نتیجه منجر به شکاف پیوندها یا تغییر در حالت حامل‌ها می‌شود. اصلاح



شکل ۵ پدیده حفره‌زایی. اعمال فراصوت تشکیل حباب و سپس رهاسازی [۱۲].

منظور استفاده کرد.

به عنوان مثال، سازوکار دستگاه نانو در سیلیس مزومتخلخل برای درمان سرطان استخوان به این طریق است:
الف) یک لایه پاسخگو به pH متشکل از اسید پلی‌اکریلیک (PAA) که می‌تواند از طریق اتصال دهنده استال قابل تجزیه با اسید به سطح برسد.
ب) اتصال لیگاند هدف، Concanavalin A Lectin (ConA)، متصل به PAA، برای سهولت انتخاب نانوذرات به سمت سلول‌های سرطانی و حفظ سلامت بافت‌های سالم [۹].

۲-۴ سامانه‌های حساس به دما

میکرو محیط اطراف سلول سرطانی به دلیل فعل‌وانفعالات غیرطبیعی و زیاد دمای بالاتری نسبت به سایر بافت‌های بدن دارد. بنابراین می‌توان از این ویژگی برای رهایش دارو استفاده کرد. بدین گونه که با ساخت حامل‌های دارویی حساس به دمای بالاتر از دمای طبیعی بدن منجر به رهاسازی دارو در اثر دلایلی از جمله برگشت به حالت طبیعی حامل و تورم شویم [۱۰].

۲-۵ رهایش قابل تنظیم به وسیله فراصوت

درمان در این سامانه‌های حلقه باز، مستقل از محیط فیزیولوژیکی هستند و مولکول‌های فعال بیولوژیکی را در پاسخ به تحریک خارجی آزاد می‌کنند؛ به این صورت که تنظیم و انتخاب دوز دقیق، توسط پزشک یا بیمار در مراحل مختلف بیماری در دوره زمانی انجام می‌شود. استفاده از فراصوت به دلایل کارآمدی مناسب، غیرتماسی و غیرتهاجمی بودن به ویژه با استفاده از فراصوت متمرکز با شدت بالا (High Intensity Focused Ultrasound (HIFU)) برای انتشار دارو و تصویربرداری مناسب است. بسامد متداول مورد استفاده برای رهایش دارو از kHz تا MHz بسته به نوع بافت و مدل ارگانیسم متفاوت است. این روش می‌تواند نقش خود را به دو شکل انجام دهد: اثر حرارتی و ایجاد اثر حفره صوتی. از اثر حرارتی برای هایپرترمیا و فرسایش تومور استفاده می‌شود. هایپرترمیا جریان خون را افزایش داده، باعث افزایش نفوذپذیری عروق می‌شود، بنابراین با افزایش جریان خون، نانوحامل‌ها به راحتی به سمت تومور جامد حرکت کرده، رهایش دارو را انجام می‌دهند. فرسایش تومور با تأمین انرژی برای نکروز موضعی سلول‌های توموری در نتیجه فرسایش با پرتو رادیوگرافی (RFA)، فرسایش با پرتو مایکروویو (MWA) و فراصوت با شدت بالا HIFU به سرعت (در چند ثانیه یا چند دقیقه) مکان مورد نظر را گرم می‌کند. وقتی دمای بافت محلی به دمای بالاتر از ۶۰ درجه سانتی‌گراد برسد، باعث نکروز انعقادی

۳-۱ کنترل رهایش با فرایند نفوذ

نفوذ عبارت است از انتقال خودبه خودی مولکول های یک ماده از مکان هایی با فعالیت شیمیایی بیشتر (غلظت بالا) به مناطق با فعالیت شیمیایی کمتر از طریق یک یا چند محیط همسانگرد. این فرایند نقش مهمی در رهایش دارو دارد زیرا نفوذ، سازوکار مهم (و اغلب اولیه) برای ورود مواد دارویی فعال (Active Drug Substances (API)) در غشای زیستی است. بنابراین این فرایند برای دستیابی به فراهمی زیستی مناسب مهم است. در این نوع سامانه، مخزن مورد نظر متشکل از هسته و دارویی است که اطراف آن با یک پوسته پلیمری احاطه شده، میزان انتشار دارو متناسب با تخریب این لایه است. سرعت رهایش دارو می تواند با ضخامت و نفوذپذیری غشا متناسب باشد که تحت تأثیر گرادیان غلظت، فاصله نفوذ و سرعت واپلیمر شدن (Depolymerization) است [۱۶].

۳-۲ کنترل رهایش با تورم

در سامانه های کنترل رهایش دارو با تورم، پلیمرهای استفاده شده در این روش، رفتاری هوشمندانه ندارند؛ یعنی به محرک های خارجی و داخلی پاسخ نمی دهند، اما در برابر تماس با آب یا مایعات زیستی واکنش نشان داده، ساختار پلیمر تغییر یافته، دارو را آزاد می کنند. رهایش دارو با متورم شدن ماتریس یا انحلال پلیمر کنترل می شود؛ به طوری که دو پدیده در این فرایند رخ می دهد: (۱) نفوذ آب و (۲) رهایش و جداسازی زنجیره پلیمر که مقدار داروی آزاد شده متناسب با میزان جذب آب است. ظرفیت تورم، میزان و سرعت رهایش به واکنش های آب دوست و آب گریز، میزان جذب آب هیدروژل، ضخامت پلیمر و پیوند عرضی هیدروژل بستگی دارد [۱۷].

۳-۳ کنترل رهایش با پدیده اسمزی

این سامانه ها که برای درمان از طریق جاگذاری کاشتنی ها یا داروهای خوراکی استفاده می شود، شامل هسته و غشا نیمه تراوا است. در صورت جذب آب توسط هسته، حجم آن افزایش یافته و دارو را به سمت خروجی سوق می دهد (شکل ۶). ترشح دارو در این سامانه تا حد زیادی مستقل از pH و سایر عوامل فیزیولوژیکی است و امکان تغییر و تنظیم خصوصیات آن با بهینه سازی ویژگی آن امکان پذیر است. سرعت آزادسازی دارو توسط سامانه تحویل دارویی اسمزی به حلالیت، وزن مولکولی، ضریب حلالیت ماده حل شونده بستگی دارد. مزایای سامانه های تحویل دارویی اسموزی به شرح زیر است: (۱) قابلیت تنظیم میزان رهایش دارو.

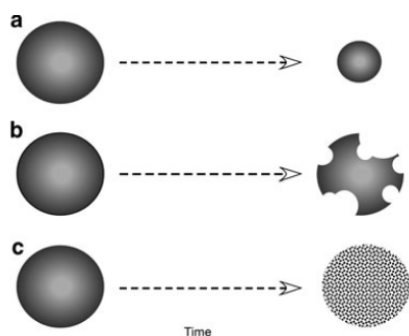
نفوذپذیری غشای سلولی کاربرد غالب میدان های الکتریکی پالسی است که بعضاً الکتروپوراسیون (Electroporation) نامیده می شود که باعث کاهش اندازه تومور، مرگ سلول ها به وسیله آپوپتوز، نکروز و القای مرگ سلول های ایمنی می شود. محرک های الکتریکی چندین مزیت نسبت به روش های دیگر دارند: الف) برای تولید علائم (Signals) الکتریکی نیاز به تجهیزات پیچیده ای نیست، ب) قابلیت کوچک سازی دستگاه های الکتریکی و ج) علائم الکتریکی به راحتی با تغییر ولتاژ، جریان و مدت زمان پالس قابل تنظیم هستند [۱۴].

۲-۸ سامانه های قابل تنظیم با میدان مغناطیسی

نانوذرات مغناطیسی (Magnetic Nano Particles (MNP)) به دلیل ویژگی های منحصر به فرد و امکان کنترل از راه دور در دارورسانی و تصویربرداری های پزشکی کاربردهای فراوانی دارند. سامانه های حساس به میدان مغناطیسی غالباً از هماتیت (Fe_3O_4) (مگنتیت (Fe_2O_3) ، فریت ها با ترکیب عمومی (M) Fe_2O_4 (که M می تواند کاتیون دو ظرفیتی شامل Mg, Co, Ni و Zn باشد) یا $(\gamma-Fe_3O_4)$ به شکل نانوذرات یا لیپوزوم های مغناطیسی یا نانوکپسول های فلزی متخلخل تشکیل شده اند. این ذرات به طور معمول در شکل فیزیکی خاص و حالت اعوجاج قرار گرفته اند که تحت جریان مغناطیسی اعمال شده از خارج برگشت پذیر هستند. این گروه از نانوحامل ها دارای اجزای پارامغناطیس یا سوپرمغناطیس هستند که در زنجیره پلیمر آلی جاسازی شده اند و باعث آزاد شدن دارو تحت محرک مغناطیسی خارجی می شوند یا به عنوان واسطه حرارتی برای درمان سرطان با استفاده از میدان های مغناطیسی متناوب (Alternating Magnetic Field (AMF)) استفاده می شود. هائپرترمیا، روش مناسب برای درمان موضعی است. سلول های سرطانی نسبت به سلول های سالم حساسیت بیشتری نسبت به گرما دارند، نانوذرات مغناطیسی در ناحیه تومور قرار گرفته، به عنوان عامل گرمایشی از آن استفاده می شود تا دمای موضعی را افزایش داده، منجر به مرگ سلول شود [۱۵].

۳ سازوکار رهایش کنترل شده موضعی دارو

یکی از مسائل مهم در مصرف داروها نحوه رهایش دارو در بدن و سرعت آن است. رهایش دارو به صورت کنترل شده دارای سرعت تقریباً ثابت از درجه صفر است. در این سامانه، رهایش دارو با سازوکارهای مختلفی صورت می گیرد که از این سازوکارها می توان کنترل رهایش با فرایند نفوذ، تورم، پدیده اسمزی و فرسایش نام برد.



شکل ۷ فرسایش (a) سطحی همگن (b) سطحی غیرهمگن (c) توده‌ای متناسب با زمان [۱۹].

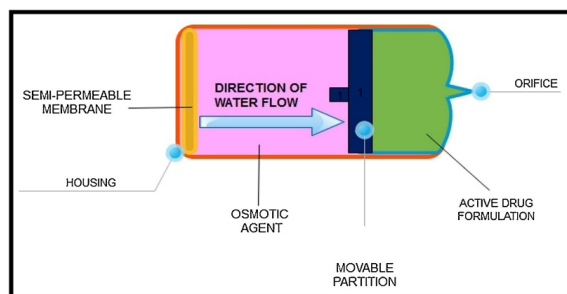
عوامل برون یا درون تنی، رهایش کنترل شده‌ای داشته باشد. برای ساخت کاشتنی‌ها از مواد مختلف در شکل‌های مختلفی استفاده می‌شود. این مواد شامل سرامیک‌ها، فلزات، سیلیکون‌ها و پلیمرها می‌شوند. در این میان پلیمرها بسیار قابل توجه هستند. زیرا در انواع زیست تخریب پذیر و زیست تخریب ناپذیر با ویژگی‌های ساختاری و مکانیکی در حالت‌های مختلف هیدروژل، میسل یا به صورت صلب استفاده می‌شود [۲۰].

۴-۱ پلیمرها

توسعه و تولید زیست پلیمرها در پزشکی در هزاره سوم رو به فزونی است. مواد پلیمری به دلیل خواص منحصر به فردشان مانند زیست سازگاری زیست تخریب پذیری و قابلیت عامل دار شدن دارای کاربردهای فراوانی در دارورسانی هستند. به این ترتیب پلیمرها از یک سو باعث محافظت ترکیب فعال دارویی شده از سوی دیگر امکان هدفمند سازی دارورسانی و آزادسازی کنترل شده و قابل پیش بینی دارو را پس از تجویز، چه به صورت موضعی و چه به صورت سیستمی فراهم می‌سازد.

پلیمرها به صورت گسترده به عنوان عامل‌های فعال به شکل‌های مختلف ماتریسی، لایه‌ای و فیلمی در دارورسانی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این صورت می‌توانند رهایش دارو را در دوره طولانی مدت کنترل کرده، باعث جلوگیری از تکرار مصرف آن شوند. همچنین می‌توانند به صورت ناقل‌های دارویی به ویژه در مورد داروهای کم محلول مورد استفاده قرار گیرند [۲۱].

دسته بندی‌های متعددی برای پلیمرها در نظر گرفته شده است که می‌توان به دو گروه طبیعی و مصنوعی یا تجزیه پذیر و تجزیه ناپذیر تقسیم کرد. پلیمرهای مصنوعی به پلیمرهایی گفته می‌شود که از طبیعت به دست نیامده، در فرایند سنتز



شکل ۶ طرح واره ساده پمپ اسمزی [۱۸].

- (۲) سرعت انتشار در سامانه‌های اسمزی در مقایسه با سایر سامانه‌ها بیشتر است.
 (۳) امکان تغییر مولفه‌های فرایند اسمزی.
 (۴) در روش خوراکی، این سامانه مستقل از pH معده و شرایط هیدرودینامیکی است [۱۸].

۳-۴ کنترل رهایش دارو با فرسایش

فرسایش را انحلال فیزیکی پلیمر در نتیجه تخریب آن تعریف می‌کنند. بیشتر پلیمرهای زیست تخریب پذیر که برای رهایش دارو استفاده می‌کنند با آبکافت زنجیره تخریب می‌شوند. آبکافت واکنشی بین مولکول‌های آب و پیوندهای موجود در زنجیره پلیمر است. به طور کلی فرسایش با دو سازوکار توده‌ای و سطحی انجام می‌شود. اگر ماتریس پلیمری همگن باشد فرسایش سطحی به صورت یکنواخت انجام می‌شود. در صورتی که ماتریس پلیمر غیرهمگن باشد به صورت غیریکنواخت تخریب انجام می‌شود. در تخریب توده‌ای، کل ماتریس تخریب شده، رهایش انجام می‌شود (شکل ۷). به طور کلی فرسایش ماتریس پلیمر در بدن ترکیبی از همه این سازوکارها است [۱۹].

۴ انواع کاشتنی‌ها

کاشتنی‌ها به دسته‌ای از ابزارهای کاشتنی در بدن گفته می‌شود که هم می‌توانند نقش حامل دارو را به نقطه مورد نظر داشته، هم به عنوان جایگزین عضوی از بدن قرار بگیرند. مهم ترین ویژگی این کاشتنی‌ها زیست سازگاری آن‌ها است؛ به طوری که توسط سامانه ایمنی بدن شناخته نشده، از پس زدگی آن جلوگیری شود. علاوه بر این در صورت استفاده از کاشتنی برای انتقال دارو، باید دارو با غلظت و فاصله مناسب از تومور رها شود. در مبحث دارورسانی در درمان سرطان بعد از جراحی تومور، امکان برگشت مجدد یا عفونت ناحیه برداشته شده وجود دارد؛ بنابراین با حمل داروهای ضدسرطان یا آنتی بیوتیک‌ها می‌توان کاری کرد که داروی مورد نظر متناسب با شرایط حامل توسط

اثر جراحی هیدروژل ایجاد شده جاسازی می شود. کاشت این نوع هیدروژل می تواند تا حد زیادی از برگشت تومور و متاستاز جلوگیری کند [۲۴].

در ادامه دو نوع از کاشتنی های رایج را توضیح خواهیم داد.

۴-۲ ووفرها (wafers)

متاسفانه در سرطان مغز به دلیل محدودیت آناتومیک، احتمال متاستاز و برگشت مجدد، زیاد است. ووفر GLIADe اولین مدل برای تحویل دارو برای درمان و جلوگیری از برگشت است. ووفر Gliadel (Polifeprosan 20) نوعی حامل داروی کارموستین کوچک و قابل تجزیه است که عمدتاً از پلی (کربوکسی فنوکسی پروپان/اسید سبسیک/پلی هیدرید) ساخته شده است و می تواند پس از جراحی برداشتن تومور مغز (حداکثر ۸ ووفر) در حفره قرار گرفته، در آن باقی بماند و امکان انتقال مستقیم دارو به محل تومور مغز را فراهم می کند که میزان داروی دریافتی به اندازه حفره و تعداد ووفرهای کاشته شده بستگی دارد. به دلیل نفوذ آب، پیوندها در مدت ۱۰ ساعت آب کافت شده، سپس از بین رفته و دارو آزاد می شود. این کاشتنی می تواند دارو را برای مدت طولانی (تقریباً ۵ روز) آزاد کرده، ساختار آن به تدریج طی ۶ تا ۸ هفته تخریب می شود [۲۵].

۴-۳ میکروتراشه ها

این سامانه ها از دستگاه های کوچک و قابل برنامه ریزی که توانایی ذخیره و آزادسازی مواد شیمیایی در صورت تقاضا را دارند، تشکیل شده است. این سامانه ها می توانند به تشخیص بیماری، تجزیه و تحلیل، درمان و رهایش دارو، کاهش عوارض جانبی، دارورسانی موثر، سهولت استفاده و هزینه کمتر کمک کند. این دستگاه ها به دو دسته فعال و منفعل تقسیم می شوند. دستگاه های فعال توسط محرک های خارجی مانند میدان مغناطیسی، میدان الکتریکی و غیره داروها را تحریک و آزاد می کنند و در دارورسانی منفعل به وسیله عوامل درونی بدن که تحت کنترل از خارج از بدن نیست رهایش دارو انجام می شود. همچنین با ادغام میکروتراشه و سامانه حسگرهای پزشکی پس از کارگذاری در بدن در صورتی که حسگر موجود در دستگاه، مولفه های محیطی را شناسایی کند، در صورت نیاز مقادیر مورد نیاز دارو را در فواصل کنترل شده متناسب با برنامه در طول مدتی مشخص آزاد می کند [۲۶].

۵ چالش ها

داروها معمولاً عوارضی جانبی به همراه دارند؛ به خصوص

آزمایشگاهی ساخته شده اند. پلی اتیلن گلیکول، پلی کاپرولاکتون، پلی گلیکولیک اسید و پلی لاکتیک اسید نمونه ای از این پلیمرها است. در کاربردهای زیستی به نظر می رسد که پلیمرهای طبیعی اولین انتخاب باشند، زیرا از زیست سازگاری خوبی برخوردار بوده، خواص مکانیکی منحصر به فردی دارند. همچنین این پلیمرها با سازوکارهای آنزیمی یا آبکافتی زیست تخریب پذیر هستند. از دیگر مزایای پلیمرهای طبیعی در دسترس بودن آنها، مقرون به صرفه بودن، حلالیت در آب، توانایی تشکیل هیدروژل، ساختار و خواص وسیع آنها است. به علاوه اکثر پلیمرهای طبیعی می توانند به سهولت اصلاح شوند، زیرا گروه های فعالی در زنجیره های پلیمری آنها وجود دارد. پلیمرهای طبیعی به دلیل اجزای خارج سلولی (ECM) (Extracellular Components) که حاوی حوزه های خاص سلولی RGD (Arg-Gly-Asp) هستند، از نظر زیستی سازگارتر از پلیمرهای مصنوعی هستند. زیست پلیمرهای طبیعی عمدتاً در سه دسته؛ منابع گیاهی (سلولز)، باکتریایی (پولولان، کفیران) یا حیوانی (ابریشم، کیتوزان) تقسیم بندی می شوند [۲۲].

همان طور که گفته شد پلیمرها می توانند در حالت های مختلفی از جمله هیدروژل باشند. هیدروژل اولین بار توسط ویچرل (Wichterle) و لیم (Lim) در سال (۱۹۶۰) معرفی شد. هرگاه حلال درون شبکه ژل، آب یا محلول های آبی باشد، ژل را هیدروژل می گویند. برخلاف سایر سامانه های کاشتنی که آب گریز هستند، این حالت از مواد دارای ویژگی آب دوستی هستند و به دلیل خواص مختلف از جمله تجزیه پذیری، زیست سازگاری، خواص مکانیکی قابل قبول و قابلیت جذب بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. هیدروژل، شبکه سه بعدی آب دوستی است که در پزشکی کاربردهای بسیار از جمله آزادسازی دارو، ایجاد داربست ها (ساختار آنها شبیه ماتریس خارج سلول بسیاری از بافت ها است)، حسگرهای زیستی، لنزهای تماسی و غیره دارد. کاشتنی هیدروژلی از ماتریس و دارویی که در آن پراکنده یا حل می شود تشکیل شده است و با قرار گرفتن در محیط زیستی تا ۵۰٪ آب را جذب کرده، در پی متورم شدن آن دارو آزاد می شود. خواص انتشار چنددارویی (Multi-drug Release)، کاهش مقاومت برای رهایش دارو کاهش احتمال متاستاز از جمله مزایای استفاده از این ساختار است [۲۳]. ژوانگ و همکاران برای کنترل موضعی رهایش ژمستابین (GEM) و دوکسوروبیسین (DOX) با هدف جلوگیری از برگشت تومور، هیدروژلی طراحی کردند که پس از مخلوط شدن با اسید آلدئید هیالورونیک (HA-CHO) و کربوکسی متیل کیتوزان (CM-CS) بلافاصله در حفره ای که در

وقتی درمان برای از بین بردن سلول‌های سرطانی باشد. بنابراین برخورد با سامانه ایمنی بدن هنگام مواجهه با عامل درمانی در موضع موردنظر حائز اهمیت است. به علاوه رسانش هدفمند داروهای حل‌ناپذیر در آب همواره یک چالش بوده است. بسیاری داروهای با ارزش بالقوه که به نظر خوش آتیه می‌رسند، متأسفانه، خیلی در آب قابل حل نیستند و کاربردهای بالینی آن‌ها به خاطر ضعف آن‌ها در ورود به جریان خون بسیار محدود است [۲۷].

حداقل پاسخ فوری میزبان (بدن) به کاشتنی، مربوط به تشکیل زخم، جذب پروتئین غیراختصاصی، رسوب فیبرینوژن، تشکیل ماتریس موقت مشتق از خون، تخریب اسیدی، عفونت در محل تومور است و در صورت عدم پذیرش کاشتنی از سوی بدن، می‌تواند منجر به جراحی‌هایی مانند قطع عضو، آرتروپلاستی مفصل یا التهاب و فیبروز شود. بایوفولینگ (رسوب و تجمع باکتری‌ها) یکی از دلایل اصلی عفونت است. ابتدا با جذب پروتئین باعث تشکیل رسوب شده، سپس به دلیل آب‌گیری باکتری‌ها منجر به تشکیل فیلم می‌شود [۲۸].

۶ نتیجه‌گیری

اگرچه تحقیقات گسترده‌ای در زمینه سامانه‌های انتقال دارو موضعی در حال انجام است اما بسیاری از این روش‌ها هنوز در مرحله آزمایش اولیه به‌منظور بررسی تجزیه‌پذیری و زیست‌سازگار بودن مواد، سببیتیک رهایش دارو و دیگر موارد هستند. از آنجایی که بعد از قرارگیری کاشتنی‌ها احتمال عفونت، نپذیرفتن جسم خارجی و پس زدن آن توسط سامانه ایمنی بدن و در نهایت جراحی مجدد وجود دارد. چالش‌های بسیاری را برای انتخاب جنس، شکل و اندازه کاشتنی به وجود آورده است. این سامانه‌ها باید توانایی بارگیری به‌اندازه، رهاسازی به‌موقع، هدایت به سمت هدف موردنظر، رهایش در زمان و غلظت مناسب را داشته باشد. در این میان با توجه به بحث‌های انجام شده پلیمرها مخصوصاً پلیمرهای طبیعی به دلیل ویژگی‌های ذاتی غیرسمی و قابلیت ترکیب و عوض کردن ویژگی‌های فیزیکی آن‌ها بسیار پرطرفدار بوده است. همچنین در زمینه انواع کاشتنی‌ها استفاده از فناوری MEMS برای سامانه‌های رهایش دارو همراه با حسگر برای تشخیص هر چه دقیق‌تر میزان و زمان رهایش دارو بسیار مفید خواهد بود. امید است با استفاده از این روش‌ها امکان تحویل داروهای درمانی با نرخ دلخواه در مدت زمان موردنظر، نیاز به دوزهای متعدد را از بین برده، باعث کاهش هزینه‌های درمانی و افزایش اثر بخشی داروها شود.

برای جلوگیری از بایوفولینگ، روش‌های مختلفی وجود دارد. یکی از این روش‌ها استفاده از مولکول زیستی NO است. اکسیدنیتریک (NO) مولکول رادیکال آزادی است که دارای الکترون جفت‌نشده و واکنش‌پذیری بسیار بالا است؛ به‌طوری‌که قادر به واکنش با اکسیژن و سایر گونه‌های واکنش‌پذیر اکسیژن به‌عنوان مثال سوپراکسید (O_2^-) برای تشکیل گونه‌های کشنده‌تر مانند دی‌اکسیدنیتروژن (NO_2)، دی‌نیتروژن‌تری‌اکسید (N_2O_3) و نیتريت پراکسید ($-OONO$) است. NO توسط علائم زیستی در بدن تولید می‌شود. برخی از عملکردهای فیزیولوژیکی آن جلوگیری از چسبیدن پلاکت به رگ‌های خونی، تنظیم فشار خون با گشاد شدن رگ‌ها است و با ماکروفاژ (بیگانه‌خواری) پاتوژن‌ها را از بین برده و دارای خواص آنتی‌بیوفیلم است. تعدادی از اهداکنندگان NO که تحت شرایط فیزیولوژیکی NO آزاد می‌کنند عبارتند از

مراجع

1. Patra J.K., Das G., Fraceto L.F., Campos E.V., Del Pilar Rodriguez-Torres M., Acosta-Torres L.S., Diaz-Torres L.A., Grillo R., Swamy M.K., Sharma S., Habtemariam S., Nano Based Drug Delivery Systems: Recen Developments and Future Prospects, *J. Nanobiotechnology*, 16, 1-33, **2018**.
2. Xie X., Zhang Y., Li F., Lv T., Li Z., Chen H., Jia L., Gao Y., Challenges and Opportunities from Basic Cancer Biology for Nanomedicine for Targeted Drug Delivery., *Current Cancer Drug Targets*, 19, 257-276, **2019**
3. Pattni B.S., Chupin V.V., Torchilin V.P., New Developments in Liposomal Drug Delivery., *Chem. Rev.*, 115, 10938–10966, **2015**.
4. Abu-Thabit N.Y., Makhlof A.S., Historical Development of Drug Delivery Systems: From Conventional Macroscale to Controlled, Targeted, and Responsive Nanoscale Systems., Woodhead Publishing, Holland, **2018**.
5. Weinberg B.D., Blanco E., Gao J., Polymer Implants for Intratumoral Drug Delivery and Cancer Therapy, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 97, 1681–1702, **2008**.
6. Jia X., He J., Shen L., Chen J., Wei Z., Qin X., Niu D., Li Y., Shi J., Gradient Redox-Responsive and Two-Stage Rocket -Mimetic Drug Delivery System for Improved Tumor Accumulation and Safe Chemotherapy, *Nano Lett.*, 19, 8690–8700, **2019**.
7. Yin Q., Shen J., Zhang Z., Yu H., Li Y., Reversal of Multidrug Resistance by Stimuli-Responsive Drug Delivery Systems for Therapy of Tumor, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 65, 1699–1715, **2013**.
8. Shahriari M., Zahiri M., Abnous K., Taghdisi S.M., Ramezani M., Alibolandi M., Enzyme Responsive Drug Delivery Systems in Cancer Treatment, *J. Control. Release*, 308, 172–189, **2019**.
9. Zhu Y.J., Chen F., pH-Responsive Drug-Delivery Systems, *Chem. - An Asian J.*, 10, 284–305, **2015**.
10. Ding Y., Liu J., Li X., Xu L., Li C., Ma L., Liu J., Ma R., An Y., Huang F., Liu Y., Jianfeng L., Rational Design of Drug Delivery Systems for Potential Programmable Drug Release and Improved Therapeutic Effect, *Mater. Chem. Front.*, 3, 1159–1167, **2019**.
11. Staruch R., Chopra R., Hynynen K., Localised Drug Release Using MRI-Controlled Focused Ultrasound Hyperthermia, *Int J Hyperthermia*, 27, 156–171, **2011**.
12. Zhao Y.Z., Du L.N., Lu C.T., Jin Y.G., Ge S.P., Potential and Problems in Ultrasound-Responsive Drug Delivery Systems, *Int. J. Nanomedicine*, 8, 1621–1633, **2013**.
13. Duan L., Yang L., Jin J., Yang F., Liu D., Hu K., Wang Q., Yue Y., Gu N., Theranostics Micro / Nano-Bubble-Assisted Ultrasound to Enhance the EPR Effect and Potential Theranostic Applications, *Theranostics*, 10, 462-483, **2020**.
14. Lin A., Truong B., Patel S., Kaushik N., Choi E.H., Fridman G., Fridman A., Miller V., Nanosecond-Pulsed DBD Plasma -Generated Reactive Oxygen Species Trigger Immunogenic Cell Death in a549 Lung Carcinoma Cells Through Intracellular Oxidative Stress, *Int. J. Mol. Sci.*, 18, 18-23, **2017**.
15. van den Bijgaart R.J., Eikelenboom D.C., Hoogenboom M., Fütterer J.J., den Brok M.H, Adema G.J., Thermal and Mechanical High – Intensity Focused Ultrasound: Perspectives on Tumor Ablation , Immune Effects and Combination Strategies, *Cancer Immunol. Immunother.*, 66, 247–258, **2017**.
16. Indermun S., Govender M., Kumar P., Choonara Y.E., Pillay V., Stimuli-Responsive Polymers as Smart Drug Delivery Dystems: Classifications Based on Carrier Type and Triggered-Release Mechanism, Elsevier Ltd., Holland, **2018**.
17. Pedacchia A., Adrover A., Swelling Kinetics of HPMC Tablets, *Chem. En. Comm.*, 202, 37–41, **2014**.
18. Das P., Singh K.K., Dutta S., Insight into Emerging Applications of Forward Osmosis Systems, *J. Ind. Eng. Chem.*, 72, 1–17, **2019**.
19. Rabin C.R., Siegel S.J., Delivery Systems and Dosing for Antipsychotics., *Current Antipsychotics*. Springer, Berlin, Heidelberg, 267-298, **2012**.
20. Wilhelm S., Tavares A.J., Dai Q., Ohta S., Audet J., Dvorak H.F., Chan W.C., Analysis of Nanoparticle Delivery to Tumours, *Nat. Rev. Mater.*, 1, 16014-16020, **2016**.
21. Talebian S., Foroughi J., Wade S.J., Vine K.L., Dolatshahi-Pirouz A., Mehrali M., Conde J., Wallace G.G., Biopolymers for Antitumor Implantable Drug Delivery Systems: Recent Advances and Future Outlook, *Adv. Mater.*, 30, 1–31, **2018**.
22. Jacob J., Haponiuk J.T., Thomas S., Gopi S., Biopolymer based Nanomaterials in Drug Delivery Systems: A Review, *Mater. Today Chem.*, 9, 43–55, **2018**.
23. Sepantafar M., Maheronnaghsh R., Mohammadi H., Radmanesh F., Hasani-Sadrabadi M.M., Ebrahimi M., Baharvand H., Engineered Hydrogels in Cancer Therapy and Diagnosis, *Trends Biotechnol.*, 35, 11, 1074–1087, **2017**.
24. Bahram M., Mohseni N., Moghtader M., An Introduction to

Hydrogels and Some Recent Applications, Intech Open, **2016**.

25. Li J., de Ávila B.E., Gao W., Zhang L., Wang J., Micro/Nanorobots for Biomedicine: Delivery, Surgery, Sensing, and Detoxification, *Sci. Robot.*, 2, 1–10, **2017**.

26. Sutradhar K.B., Sumi C.D., Implantable Microchip: The Futuristic Controlled Drug Delivery System, *Drug Deliv.*, 23, 1–11, **2016**.

27. Pan C., Zhou Z., Yu X., Coatings as the Useful Drug Delivery System for the Prevention of Implant-Related Infections, *J. Orthop. Surg. Res.*, 13, 1–11, **2018**.

28. Damodaran V.B., Murthy N.S., Bio-Inspired Strategies for Designing Antifouling Biomaterials, *Biomater. Res.*, 20, 1–11, **2016**.

29. Rong F., Tang Y., Wang T., Feng T., Song J., Li P., Huang W., Nitric Oxide-Releasing Polymeric Materials for Antimicrobial Applications: A Review, *Antioxidants*, 8, **2019**.

30. Hasan S., Thomas N., Thierry B., Prestidge C.A., Biodegradable Nitric Oxide Precursor-Loaded Micro- and Nanoparticles for the Treatment of Staphylococcus Aureus Biofilms, *J. Mater. Chem. B*, 5, 1005–1014, **2017**.

واژه‌های کلیدی:

چسب اپوکسی
سازوکار شکست رزین
چقرمگی
نانوذرات

اثر نانوذرات بر چقرمه‌سازی اپوکسی

نریمان رجبی فر*، رضا جهانمردی

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

چکیده ...

رزین اپوکسی دسته‌ای از مواد پلیمری گرماسخت است که علاوه بر کاربردهای متنوع آن در زمینه‌هایی از جمله ساخت کامپوزیت‌ها، رنگ و نیز پوشش سطوح، به دلیل مقاومت بسیار خوب در برابر خوردگی و مواد شیمیایی استفاده می‌شود. صنایع مختلف نظیر خودروسازی، هوافضا، ساختمان‌سازی و تولید قطعات الکترونیکی از چسب اپوکسی به عنوان اتصال دهنده‌های غیرمکانیکی استفاده می‌کنند. با وجود خواص مناسبی که از رزین اپوکسی انتظار می‌رود، به دلیل چگالی زیاد اتصالات عرضی در حالت پخت شده مقاومت ضعیفی در مقابل رشد ترک داشته و معمولاً شکننده است. بنابراین افزایش خواص مکانیکی چسب‌های اپوکسی یکی از زمینه‌های مورد توجه محققان است. از جمله راه‌هایی که برای دستیابی به این خواص استفاده شده می‌توان به استفاده از نانوذرات، پرکننده‌های لاستیکی و اضافه کردن پلیمرهای گرمانرم اشاره کرد.

هریک از روش‌های بیان شده که به منظور چقرمه‌سازی چسب‌های اپوکسی مورد استفاده قرار می‌گیرد، می‌تواند بر روی میزان چسبندگی، مقاومت شیمیایی، خواص مکانیکی و همچنین مقاومت گرمایی تأثیر گذار باشد که لازم است برای دستیابی به خواص مطلوب، نسبت به نحوه سازوکار آن‌ها آگاهی داشت.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

nariman.rf@aut.ac.ir

۱ مقدمه

میزان بار و دما نیز ارتباط دارد. به طور کلی می توان عامل اصلی شکست را وجود نقص هایی در چسب از جمله شکاف، حفره، پخش نامطلوب نانوذرات یا پرکننده ها و همچنین ترکچه های ریز معرفی کرد. برای برطرف کردن سازوکارهای شکستگی در اتصالات چسب، اهمیت بحث انرژی که از نظریه گریفیت به دست آمده، مورد توجه است.

نظریه گریفیت بیان می دارد که باید به منظور ایجاد سطح شکست جدید، به همان میزانی که برای ایجاد ترک، انرژی مصرف شده است، انرژی وجود داشته باشد تا سطوح شکسته شده توانایی رشد پیدا کنند که تولید آن از طریق انرژی پتانسیل ناشی از انرژی داخلی سامانه میسر خواهد بود. بنابراین سازوکار شکست به صورت ارزیابی مقدار انرژی آزاد شده از تغییر شکل بیان می شود که به عنوان G_c مشهور بوده و از طریق رابطه (۱) قابل محاسبه است:

$$\frac{1}{b} \frac{\partial (W_d - U)}{\partial a} \geq G_c \quad (1)$$

که در آن W_d کار انجام شده با نیروی خارجی، U انرژی الاستیک ذخیره شده در نمونه، ∂a افزایش رشد ترک و b ضخامت نمونه است. G_c شامل انرژی پراکنده شده در اطراف ترک است. شایان ذکر است این معادله بر پایه فرض مکانیک شکستگی الاستیک خطی (LEFM) است؛ اما ثابت شده که رابطه فوق برای توضیح رفتار الاستیک غیرخطی و برگشت پذیر هم معتبر است. علاوه بر این کین لک پیشنهاد کرده که این معادله برای مواد لاستیکی که مقدار زیادی اتلاف انرژی در داخل و خارج از ناحیه ترک دارند، کاربرد دارد [۱]. همچنین می توان میزان آزادسازی انرژی را به بار اعمال شده هم مرتبط دانست. بنابراین رابطه فوق به این شکل بیان می شود:

$$\frac{F_c^2}{2b} \frac{\partial c}{\partial a} = G_c \quad (2)$$

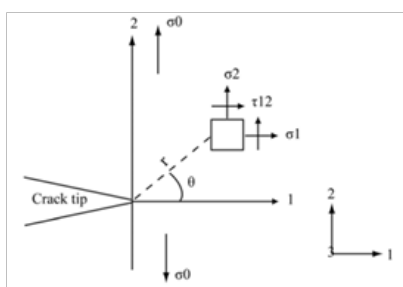
که F_c نیروی حاصل از رشد ترک و c ثابت انطباق سامانه است که به عنوان پارامتر متناظر منحنی بار جابه جایی تعریف شده است. از این معادله می توان میزان رهاسازی انرژی در آزمایش را اندازه گیری کرد. مثلاً بر طبق نظریه ساده میله (Beam)، مقدار انرژی آزاد شده از مدل ۱ و مدل ۲ می تواند از آزمون میله دو پایه و انتهای خم سوراخ شده به دست بیاید. برخی محققان میزان آزادسازی انرژی بحرانی را یکی از خاصیت های ذاتی مواد و مستقل از هندسه و عوامل بیرونی می دانند؛ در حالی که عده ای دیگر بر این باورند که G_c ترکیبی از انرژی شکست داخلی (G_i) و اتلاف انرژی (G_e) ناشی از کار بیرونی است [۲].

امروزه استفاده از پلیمرها برای ساخت قطعات گوناگون بسیار رواج یافته است. پلیمرهای گرمانرم و گرماسخت به دلیل ویژگی های مکانیکی قابل بهبود برای استفاده در شرایطی که عواملی چون وزن، ایمنی و قیمت در اولویت هستند، انتخاب بسیار مناسبی خواهند بود. گروهی از این مواد پلیمری، چسب ها هستند. از وسایل نقلیه موتوری گرفته تا خودروهای ورزشی و حتی کامیون های سنگین، همگی از چسب های متفاوتی برای اتصال قطعات خود استفاده می کنند؛ چرا که همواره اتصال دهنده مکانیکی به عنوان بهترین راه حل شناخته نمی شود. در مقایسه با سایر روش های اتصال مانند پرچ کردن قطعات یا اتصال با پیچ، بهره مندی از چسب ها باعث افزایش مقاومت خستگی، توزیع بار در منطقه وسیع تر و نیز ایجاد مقاومت بسیار مطلوب در برابر خوردگی در محیط های مختلف می شود؛ ضمن آنکه جرم چسب در مقایسه با کل ساختار بسیار اندک است.

چسب های ساختاری نقش بسیار مهمی در صنعت دارند و چسب مبتنی بر اپوکسی، بیش تر در کاربردهای پیوند ساختاری مشهور است. اگرچه طیف وسیعی از چسب ها با ساختارهای متفاوت به لحاظ شیمیایی وجود دارد که در زمینه های متنوع مورد استفاده قرار می گیرد، اما چسب های پایه اپوکسی به دلیل تحمل بار و سهولت فرایند پذیری، شهرت بسیاری کسب کرده است. با این حال، چسب اپوکسی به دلیل شکننده بودن ساختار در معرض ترک خوردگی و در نتیجه افت خواص مکانیکی است. چقرمگی شکست اپوکسی ها پایین تر از $1 \text{ MPa.m}^{0.5}$ است که در مقایسه با $10 \text{ MPa.m}^{0.5}$ برای فلزات می تواند بر روی پایداری استحکام ضربه در زمان مصرف، اثر مخرب داشته باشد. محققان در سال های اخیر بر روی افزایش چقرمگی چسب های اپوکسی مطالعات گسترده ای انجام داده و دریافته اند که برای افزایش خاصیت ضدضربه سازی این ماده می توان از نانوذرات، پلیمرهای گرمانرم و پرکننده های لاستیکی استفاده کرد. همچنین می توان با مخلوط کردن رزین اپوکسی با سایر رزین ها، انتخاب عامل پخت مناسب و افزودن اصلاح کننده ها، خواص این گونه چسب ها را برای کاربردهای مختلف بهبود داد. پیش از بررسی روش های چقرمه سازی در ابتدا لازم است به طور مختصر درباره سازوکار ایجاد شکست در چسب های اپوکسی توضیحاتی ارائه شود.

۲ سازوکارهای شکست در چسب های اپوکسی

به طور عملی، شکست در اتصالات ضمن آن که به خود مواد وابسته است، به هندسه اتصالات و نیز شرایط آزمایش مانند



شکل ۱ ترک شدید در نمونه یکدست تحت بار یکنواخت.

سبب متعادل شدن مدول یانگ و چقرمگی شود. آن‌ها از رزین اپوکسی بر پایه DGEBA به عنوان ماتریس چسب و تری اتیلن تترامین به عنوان عامل شبکه‌ای کننده استفاده کردند؛ همچنین از پرکننده‌های پودر لاستیک ضایعاتی و سیلیکا با قطر ذرات ۲۰ میکرومتر استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد که ذرات لاستیکی سبب کاهش تنش‌های هیدرواستاتیکی شده، همچنین سیلیکا با سازوکار جلوگیری از رشد ترک و انحراف مسیر رشد ترک، چقرمگی را افزایش می‌دهد [۵].

در این پژوهش نتایج به دست آمده از آزمون‌های استحکام کششی و مدول نیز قابل توجه بوده است. بر اساس جدول ۱ با اضافه کردن جزء غیرلاستیکی، استحکام کششی افزایش می‌یابد. دلیل این افزایش تشکیل پیوندهای هیدروژنی میان زنجیرهای رزین اپوکسی از طریق گروه عاملی OH با سطح ذرات سیلیکا است که سبب تقویت چسبندگی این ذرات به ماتریس چسب اپوکسی و در نهایت تشکیل شبکه سه بعدی می‌شود. اگر درصد سیلیکا افزایش یابد، مدول هم زیاد خواهد شد؛ به این ترتیب که ذرات سیلیکا با قرارگیری در فضای خالی بین زنجیرهای پلیمری، سبب کاهش تحرک آن‌ها می‌شوند.

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) از سطح شکست نمونه‌های شماره ۹ و ۴ است که به ترتیب بالاترین و پایین‌ترین خواص را نسبت به اپوکسی خالص دارند. ذرات پخش شده لاستیک در سطح ماتریس چسب به عنوان نقاط تمرکز تنش عمل کرده، تحت نیروهای قوی‌تر، این ذرات شروع به حفره‌زایی در اطراف خود می‌کنند که با رشد پلاستیک حفره‌ها، نوارهای برشی در ماتریس ایجاد می‌شود و شکست، سریع‌تر اتفاق می‌افتد. در این زمان، ذرات سیلیکا با سازوکار بستن نوک ترک و انحراف مسیر ترک، چقرمگی را افزایش می‌دهند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که حضور ذرات معدنی سیلیکا در کنار پودر لاستیک، می‌تواند تأثیر هم‌افزایی بر سازوکار چقرمگی چسب اپوکسی داشته باشد. سازوکار بهبود چقرمگی برای مواد لاستیکی توسط نظریه

به این ترتیب معادله زیر بیان خواهد شد:

$$G_c = G_1 + G_2 \quad (3)$$

بنابراین می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که انرژی شکست داخلی، مبین خاصیت ذاتی مواد بوده، اتلاف انرژی شکست خارجی، ناشی از تغییر شکل پلاستیک و در اطراف ترک است. ضمناً اتلاف انرژی از شکست خارجی، که عامل اصلی اتلاف انرژی بحرانی بوده، بدیهی است که به میزان بار و دما وابسته باشد. با این حال رفتار اتلاف انرژی خارجی باید به میزان رهاسازی انرژی ذاتی مرتبط باشد. از دیگر سازوکارهای بسیار مفید در بررسی شکستگی، عامل شدت تنش است که ایزوین با پارامتر K معرفی کرده است [۳].

ایزوین متوجه شد که درباره ترک شدید در مواد الاستیک خطی، تنش در اطراف ترک با معیاری بیان می‌شود که همان اندازه‌گیری مقاومت به شکست بوده، شکست به عنوان مقداری طبق پارامتر K ، از مقدار بحرانی فراتر می‌رود. در آزمایش، شکست متداول در چسب در حقیقت ترکیبی از حالت‌های مختلف است؛ یعنی حالت بازشدن، حالت برشی درون صفحه و همچنین حالت برشی بیرون از صفحه یا عرضی. در نتیجه عامل شدت تنش K ، عموماً دارای سه شکل برای بیان تنش است که طبق شکل ۱، وضعیت اطراف ترک شدید ترسیم شده است.

۳ روش‌های چقرمه سازی

۳-۱ پودر لاستیک

یکی از رایج‌ترین روش‌های چقرمه سازی چسب اپوکسی، استفاده از پودر لاستیک ضایعاتی است. به علت مشکلات زیست محیطی و اقتصادی، استفاده از لاستیک‌های مستعمل می‌تواند انتخابی مناسب برای افزایش خواص ضربه‌پذیری در چسب اپوکسی باشد. اگرچه می‌توان با افزودن لاستیک، خواص مکانیکی مناسبی به اپوکسی بخشید اما همچون دیگر چقرمه‌کننده‌ها، پودر لاستیک باعث کاهش دمای انتقال شیشه‌ای و نیز استحکام می‌شود. بنابراین لازم است تا از یک جزء غیر لاستیکی هم استفاده شود.

در تحقیق انجام شده توسط آکووالی و همکارانش مشخص شد با اضافه کردن ۵ درصد حجمی از پودر لاستیک ضایعاتی به ماتریس اپوکسی، چقرمگی شکست تا ۵۰ درصد بهبود داده می‌شود. اگر از یک نوع پرکننده دیگر در کنار قسمت لاستیکی استفاده شود، علاوه بر خاصیت چقرمگی، استحکام نیز افزایش می‌یابد [۴].

در پژوهشی دیگر توسط وانگ و همکارانش مشاهده شد که وجود هر دو ذره لاستیک و سیلیکا در ماتریس اپوکسی می‌تواند

جدول ۱ اطلاعات آزمون استحکام کششی اپوکسی و نانوکامپوزیت چسب اپوکسی.

آزمایش	استحکام کششی (MPa)	مدول یانگ (MPa)	ازدیاد طول تا شکست (%)	چقرمگی (kJ.m^3)
اپوکسی	۱/۹۰	۴۰/۳۳	۴/۲۴	۴۰/۱۰
۱	۰/۷۷	۲۲/۲۳	۶/۳۳	۳۲/۰۱
۲	۱/۳۸	۳۳/۷۵	۴/۲۰	۳۲/۰۱
۳	۱/۱۷	۲۶/۵۹	۳/۵۲	۱۹/۱۱
۴	۰/۸۵	۲۳/۳۳	۳/۵۴	۱۵/۷۴
۵	۱/۲۰	۳۷/۷۴	۳/۲۷	۲۰/۰۰
۶	۱/۶۰	۴۲/۷۸	۴/۲۱	۲۹/۱۰
۷	۱/۰۳	۲۹/۸۶	۲/۷۱	۱۲/۱۴
۸	۱/۱۴	۲۹/۷۲	۴/۱۱	۲۵/۲۰
۹	۱/۸۰	۴۵/۲۳	۴/۳۰	۳۵/۳۲

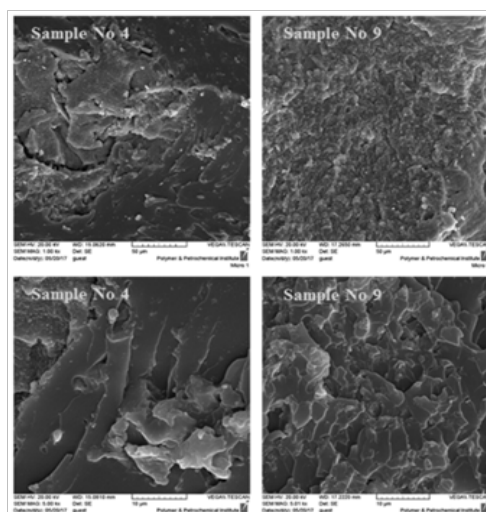
به عنوان ماده چقرمه کننده را تولید کشش سه محوری در ماتریس دانست؛ به طوری که منجر به افزایش حجم آزاد و در نتیجه نقطه تسلیم برشی شود.

به گفته دونالد و کرامر، نقش فاز لاستیکی پخش شده در اپوکسی، ایجاد نوارهای میکرو برشی در زاویه ۶۴-۵۵ درجه نسبت به جهت تنش اعمال شده است. قسمت جالب این نظریه آن است که ارتباط بین مقاومت و تغییر غیرشکل پلاستیک موجود در سطوح شکستگی را پیش بینی می کند. مشخص شده است که ذرات لاستیک، تغییر شکل پلاستیک در ماتریس را افزایش داده، توزیع تنش در اطراف ذرات لاستیک در مجاورت نوک ترک صورت می گیرد و اهمیت پیدا می کند. ایجاد تنش سه محوری باعث اتساع ماتریس شده، شرایط لازم را برای پدیده حفره ذرات فراهم می کند. مناطق تغییر شکل عملکرد برشی در ماتریس به دلیل افزایش تمرکز تنش در اطراف ذرات لاستیک در هنگام بارگذاری افزایش می یابد [۶].

۲-۳ نانوذرات سیلیکا (SiO_2)

دو دهه قبل، زمانی که برای نخستین بار نانوذرات سیلیکا به رزین های اپوکسی افزوده شدند، هدف محققان این بود که این ذرات بر گرانروی اپوکسی تأثیر نگذارند؛ چرا که پرکننده های مرسوم در مقیاس ماکرو، گرانروی اپوکسی را به میزان قابل توجهی افزایش می دادند که سبب جلوگیری استفاده از آن ها در بسیاری از فرمول بندی ها می شد. کوچک بودن اندازه ذرات سیلیکا با نور مرئی تداخل نمی کند و شفاف به نظر

بازده برشی که توسط نیومن و استرلا مطرح شده قابل توجه است. پیشنهاد اصلی نظریه این است که تغییر شکل به صورت نوارهای برشی در حال وقوع است که در شرایط تمرکز تنش به دلیل حضور ذرات لاستیک ایجاد می شود. این پدیده به عنوان پایه اصلی جذب انرژی عمل کرده، بهبود مقاومت در برابر ضربه را سبب می شود. می توان هدف استفاده از ذرات لاستیک



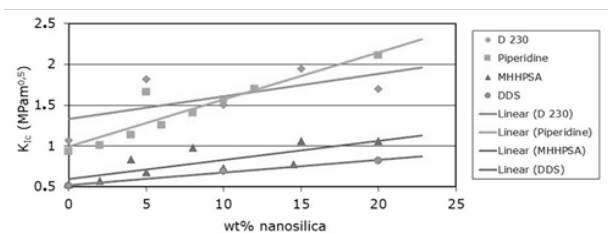
شکل ۲ تصاویر SEM از بدترین سطح شکست (نمونه ۴) و بهترین سطح شکست (نمونه ۹) در چسب اپوکسی تقویتی با ذرات لاستیک ضایعاتی و سیلیکا. (دو تصویر بالا مربوط به تصویربرداری از کناره و دو تصویر پایین در حالت بزرگ نمایی نزدیک است).

ماتریس اپوکسی ندارد؛ در حالی که افزودن ۱۰ درصد حجمی نانوذرات سیلیکا سبب افزایش مقدار مدول از ۳/۵ GPa به حدود ۴/۲ GPa و چقرمگی شکست از $1/11 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ به حدود $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ شده است [۱۰].

در شکل ۳، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مربوط به نمونه‌های حاوی نانوذرات سیلیکا و همچنین SEM سطح شکست همان نمونه‌ها آورده شده است. در این بررسی سازوکار نوار برشی از اهمیت بیش تر و سازوکار رشد فضای خالی پلاستیک از اهمیت کم تری برخوردار است.

طبق بررسی‌های انجام شده، استفاده از نانوذرات، باعث القای انحراف ترک ماکروسکوپی و تغییر شکل پلاستیک در بخش جلویی نوک ترک شده است. ارزیابی انرژی شکست (G_{IC}) این مواد به کمک آزمون خمش سه نقطه‌ای نمونه شکاف دار در محدوده دمایی ۲۵ الی ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد انجام شده است. این بررسی حاکی از آن است که نانوذرات سیلیکا با ماتریس تغییر شکل یافته احاطه شده است. این احاطه شدن با ماتریس اپوکسی به گونه‌ای است که نانوذرات سیلیکا سبب حرکت ترک در سطح بین ماتریس و نانوذرات سیلیکا شده است.

شکل (۴) افزایش مدول را به عنوان تابعی از درصد نانوذرات سیلیکا برای رزین اپوکسی استاندارد DGEBA نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار مشخص شده، عامل پخت برای هر نمونه متفاوت است. دی‌آمینودی فنیل سولفون (DDS) بالاترین مقدار را ارائه می‌دهد و به دنبال آن متیل‌هگزا هیدروفتالیک اسیدانیدرید (MHHPA)، پلی‌اترآمین (D230) و پپیریدین قرار دارد. افزایش بیش تر مدول رزین پخت شده با افزایش میزان افزودن نانوذرات سیلیکا به صورت خطی است [۱۱]. ژانگ و همکاران، بهبود استحکام را در این آزمایش‌ها به دلیل توزیع یکنواخت ذرات سیلیکا در رزین نسبت داده که ممکن است تمرکز تنش را که عاملی برای تخریب است، کاهش دهد. احتمالاً به دلیل کاهش برهم‌کنش میان نانوذرات و ماتریس رزین اپوکسی، بهبود چقرمگی در کرنش‌های پایین تر بیش تر

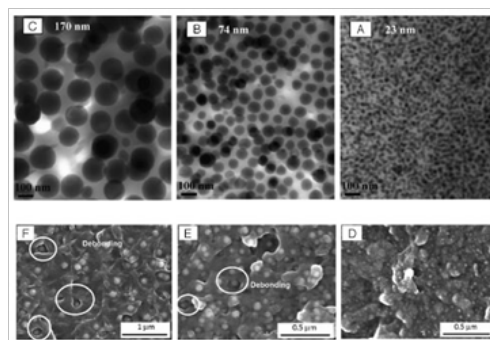


شکل ۴ مقاومت به شکست رزین اپوکسی DGEBA با استفاده از فاکتور شدت تنش به عنوان تابعی از نانوذرات سیلیکا برای عوامل پخت مختلف.

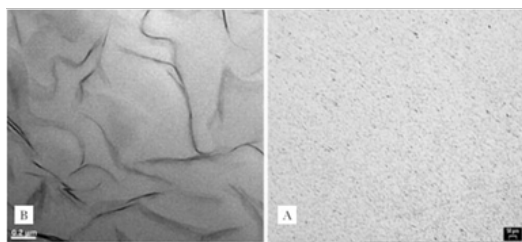
می‌رسد. این مورد برای سامانه‌های پخت با استفاده از اشعه بسیار مهم است؛ همچون رزین‌های اپوکسی سیکلو آلیفاتیک که در استریولیتوگرافی استفاده می‌شود.

طی آزمایشی توسط ژانگ و همکاران برای بررسی تأثیر نانوذرات سیلیکا، تصاویری از سطح شکست رزین اپوکسی بر پایه دی‌گلیسیدیل اتر بیسفنول‌آ (DGEBA) حاوی نانوذرات سیلیکا با درصد حجمی ۱۰ درصد به کمک SEM تهیه شد. این تصاویر نشان می‌دهد که فرورفتگی‌های کوچک عامل اصلی در سازوکار اتلاف انرژی و چقرمگی است. آن‌ها دریافتند که در سطح شکست، نانوذرات از ماتریس اپوکسی جدا شده، حفره‌هایی را ایجاد کرده‌اند [۷].

در مطالعات دیگری پیشنهاد شده که افزایش چقرمگی در چسب تقویت شده با نانوذرات را می‌توان با مدل رشد فضای خالی پلاستیک توجیه کرد [۸]. دیدگاه اخیر که حاصل بررسی‌های جانسون است، کمی بعد توسط هسی و همکاران اصلاح شد. آن‌ها به طور تجربی مشاهده کردند که تنها حجم کوچکی از نانوذرات قادر به جدا شدن و شروع رشد در فضای خالی پلاستیک هستند [۹]. طبق آزمایش‌های مشابهی که انجام شده این نتیجه قابل‌دستیابی است که تعیین دقیق سازوکار ضربه‌پذیری در سامانه‌های اپوکسی تقویت شده با نانوذرات سیلیکا همچنان نیاز به بررسی بیش تری دارد؛ چرا که هیچ یک از مدل‌ها به تنهایی گویای چگونگی ضربه‌پذیری رزین‌های اپوکسی پر شده با ذرات سیلیکا نیستند. در پژوهش پیرسون و همکارانش، تأثیر اندازه ذرات سیلیکا بر روی چقرمگی چسب‌های اپوکسی بررسی شد. این نانوذرات در اندازه‌های ۲۳، ۷۴ و ۱۷۰ نانومتر بودند. ملاحظه شد که اضافه کردن ذرات سیلیکا با هر اندازه‌ای، تأثیر زیادی بر روی دمای انتقال شیشه‌ای



شکل ۳ تصاویر TEM از نانوذرات سیلیکا با ابعاد ۲۳ نانومتر (A)، ۷۴ نانومتر (B) و ۱۷۰ نانومتر (C) در چسب اپوکسی و تصاویر SEM از سطح شکست نمونه‌های حاوی نانوذرات سیلیکا با ابعاد ۲۳ نانومتر (D)، ۷۴ نانومتر (E) و ۱۷۰ نانومتر (F).



شکل ۵ تصاویر SEM از سطح شکست چسب اپوکسی بدون نانوذرات (A) و شامل نانوذرات (B).

هیدروکسیل ماتریس پلیمری و در نتیجه سبب تشکیل پیوندهای هیدروژنی در سامانه می شود.

در شکل ۵ سطح شکست نشان داده شده است. در شکل (A) برای اپوکسی فاقد نانوذره، سطح شکست تک فاز و صافی را ایجاد کرده که نشان دهنده شکننده بودن این نمونه است. در شکل (B) نانوذرات به خوبی در سطح ماتریس پخش شده و برهم کنش های مناسبی را با ماتریس پلیمری ایجاد کرده است. بنابراین زمانی که در سامانه ترکی ایجاد می شود، نانوذرات کلسیم کربنات از مسیر جدا شدن اپوکسی و نانوذرات باعث افزایش انتشار ترک شده و مقدار زیادی انرژی جذب می شود که نهایتاً چقرمگی شکست بهبود می یابد.

در تحقیق دیگری، لی و همکاران تأثیر نانوذرات کلسیم کربنات را بر روی خصوصیات مکانیکی رزین اپوکسی، بررسی کردند [۱۳]. آن ها دریافتند زمانی که ۶ درصد وزنی نانوکلسیم کربنات به اپوکسی افزوده شود، مقاومت در برابر ضربه و مدول خمشی کامپوزیت به طور چشمگیری افزایش می یابد. نتیجه ای مشابه از پژوهش های هی و همکارانش به دست آمد. در مطالعات او مقدار کمی کلسیم کربنات (بین ۲ الی ۶ درصد وزنی) توانست علاوه بر ثبات حرارتی، چقرمگی را به میزان قابل توجهی بهبود دهد. در ادامه، لی متوجه شد ریزساختار، اندازه و میزان نانوذره به طور مستقیم بر روی اندرکنش سطحی میان ماتریس پلیمری و نیز تقویت کننده تأثیر می گذارد.

تا به امروز تحقیقات زیادی بر روی کامپوزیت های اپوکسی حاوی نانوذرات کلسیم کربنات و سایر افزودنی های معدنی انجام شده است؛ اما به ندرت اثر ریزساختار نانوذرات بر خواص مکانیکی اپوکسی ها مورد توجه قرار گرفته است. علاوه بر این، توزیع نانوذرات با ریز ساختارهای گوناگون (نظیر کروی، الیافی، لایه ای و غیره) در ماتریس متفاوت است. زوتی و همکاران، سامانه اپوکسی را با استفاده از کلسیم کربنات میله ای و مکعب مانند مورد بررسی قرار دادند. شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ SEM را از کامپوزیت های اپوکسی نشان می دهد.

بوده است و در سرعت کرنش های بالاتر، میزان کمتری داشته است. مشابه همین آزمایش را دیمیتریف و همکاران او نیز با هدف مدل سازی رفتار فشاری اپوکسی تکرار کردند؛ اما این بار از DGEBA با تراکم اتصالات عرضی کم تر استفاده شد. مدل سازی دیمیتریف با نتایج تجربی به طور خوبی هماهنگ بود و آن ها نیز افزایش چقرمگی را به اتصالات مناسب میان نانوذرات و اپوکسی نسبت دادند.

ذرات لاستیکی به میزان ۲ الی ۴ برابر می توانند ضربه پذیری اپوکسی را بهبود بخشند؛ این در حالی است که مقاومت به دست آمده از نانوذرات سیلیکا با ۱۰ درصد وزنی، ۵۰ درصد افزایش یافته است. رین و همکاران او گزارش کرده اند که انرژی شکست مخلوط پخت شده با انیدرید DGEBA و دی گلیسیدیل هگزان دیول (HDDGE) با افزودن ۲۴ درصد وزنی سیلیکا، دو برابر می شود.

۳-۳ نانوذرات کلسیم کربنات (CaCO₃)

نانوذرات کلسیم کربنات به عنوان یکی از ارزان ترین مواد پرکننده غیرآلی در شکل های مختلف معدنی نرم آهک، گچ سفید و سنگ آهک، به طور تجاری مورد استفاده قرار می گیرند. کلسیم کربنات به دلیل سمیت کم و اثرات زیست محیطی اندک در مواد پلیمری، مورد استفاده قرار می گیرد و نقش آن ها به عنوان بهبوددهنده ضربه پذیری در پلیمرهای گرمانرم، عامل هسته زایی در پلیمر شدن امولسیون و پودر افزودنی برای کنترل جریان است. نانوذرات کلسیم-کربنات دارای نسبت منظر کم و مساحت سطح ویژه زیادی هستند. این پدیده سبب برهم کنش قوی بین سطحی میان ذرات و ماتریس پلیمری می شود. سطح عامل دار و فعال این ذرات باعث کلوخه شدن آن ها می شود؛ بنابراین در بیش تر کاربردها از روش پلیمر شدن آبی یا اصلاح سطح ذرات برای بهبود پخش آن ها استفاده می شود. برای اصلاح سطح نانوذرات کلسیم کربنات، عموماً از ترکیبات آلی چون استئاریک اسید استفاده می شود.

در پژوهشی توسط پارک و همکاران، مقادیر چقرمگی شکست (K_{IC}) نمونه هایی بر حسب مقادیر مختلف نانوذرات کلسیم کربنات بررسی شد [۱۲]. آن ها دریافتند که چقرمگی شکست رزین اپوکسی سه عاملی فاقد نانوذرات با مقدار $0.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ شکننده است اما در حالت تقویت شده با ۶ درصد وزنی از این نانوذره، این خاصیت تا ۴۰ درصد بهبود یافته و به مقدار $0.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ رسیده است. اضافه شدن نانوذرات در ماتریس اپوکسی باعث برهم کنش بین مولکولی میان گروه های کربونیل یا هیدروکسیل موجود در سطح نانوذره و گروه های

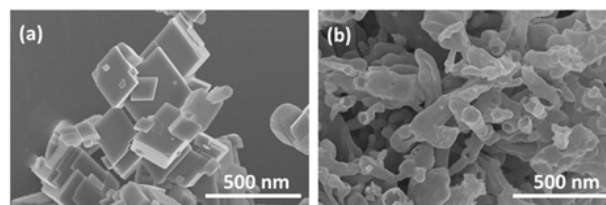
در پژوهشی دیگر، کیم و همکاران اثر نانوذرات رس و دوده را بر چقرمگی رزین اپوکسی در دمای اتاق بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که به دلیل مقاومت نانوذرات در برابر تنش وارد شده به سامانه و سازوکار پوسته پوسته شدن ذرات، ۲۰ و ۵۰ درصد بهبود در چقرمگی اپوکسی تنها با افزودن ۰/۵ و ۳ درصد وزنی از خاک رس حاصل می‌شود.

پژوهشگرانی از جمله هی و همکاران، نانوکامپوزیت اپوکسی-نانو خاک رس را با ساختار لایه لایه و طی فرایند دوغابی آماده کردند [۱۴]. در این آزمایش سازوکار چقرمه سازی رزین اپوکسی DGEBA به کمک نانوذرات خاک رس بررسی شد. در شکل ۷ ریزساختارهای این سامانه با استفاده از میکروسکوپ نوری و الکترونی عبوری مطالعه شده که پخش یکنواخت و تصادفی ذرات نانو در رزین اپوکسی را نشان می‌دهد. البته روش آمیزه کردن دوغابی برای لایه لایه سازی و همچنین پراکنش ذرات خاک رس موثر بوده است.

بررسی‌های حاصل از این پژوهش نشان داد که اضافه کردن نانوذرات خاک رس به طور یکنواخت و در مقدار ۵ درصد وزنی، سبب افزایش مدول یانگ از ۱/۹۶ GPa به ۲/۷۴ GPa شده است؛ اما مقدار انرژی شکست و چقرمگی در ۲/۵ درصد وزنی به حداکثر مقدار خود رسیده، سبب بهبود این خواص از مقدار ۰/۷ MPa.m^{0.5} و ۲۲۱۶ J.m⁻¹ به ۱/۲۶ MPa.m^{0.5} و ۱۱۰۷۰ J.m⁻¹ می‌باشد.

جدول ۲ مقادیر چقرمگی شکست نانوکامپوزیت اپوکسی-رس بر اساس میزان نانوذره.

محقق	نوع کامپوزیت	مقدار رس (بر ۱۰۰ واحد)	K _{IC} (MPa.m ^{0.5})
		۰	۰/۵۲
لیو و همکاران	اپوکسی - نانو رس	۱	۰/۷۵
		۲	۰/۷۹
		۴	۰/۸۸
		۰	۰/۷۵
		۰/۵	۰/۹
		۱	۱
کیم و همکاران	اپوکسی - نانو رس	۱/۵	۱/۸۸
		۲	۱/۸۷
		۲/۵	۱/۹
		۳	۱/۱



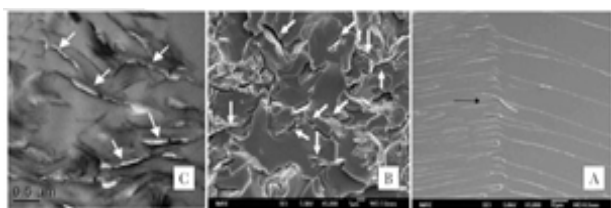
شکل ۶ تصاویر SEM از نانوذرات کلسیم کربنات مکعبی (a) و میله‌ای (b).

ذرات حاضر در شکل a مکعب‌هایی با طول ضلع حدود ۴۰۰ نانومتر هستند؛ در حالی که ذرات شکل b میله‌هایی با قطر ۵۰-۱۰۰ نانومتر و طول تقریبی ۵۰۰ نانومتر هستند. در مقایسه با نانوذرات کلسیم کربنات مکعبی، پخش نانوذرات میله‌ای بهتر است؛ همچنین ارتباط میان نانوذرات بهبود یافته، پدیده تجمع ذرات مشاهده نمی‌شود. پخش خوب به این معنی است که ذرات نانو به طور یکنواخت در ماتریس رزین اپوکسی پراکنده می‌شوند؛ در نتیجه کامپوزیت هنگام قرار گرفتن در معرض ضربه، میکرو ترک‌ها و تغییر شکل پلاستیک بیش تری ایجاد می‌کند و انرژی، ضربه بیش تری را برای شکست نیاز خواهد داشت. بنابراین مقاومت ضربه کل سامانه بهبود پیدا می‌کند.

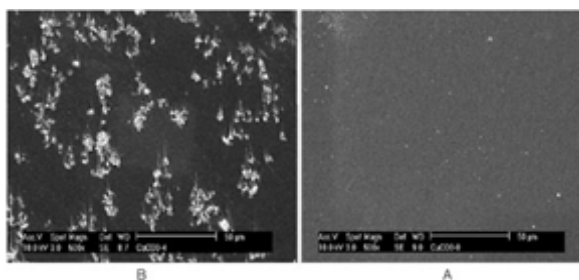
۳-۴ نانوذرات خاک رس (Nano Clay)

استفاده از ذرات خاک رس به دلیل سهولت فرآوری و کاربردهای گسترده در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-نانو خاک رس، مورد توجه محققان واقع شده است. طی آزمایش‌های انجام شده، استفاده از نانوذرات خاک رس باعث بهبود خواصی نظیر مدول، مقاومت گرمایی، استحکام، ناتراوایی گاز و البته کاهش ضریب انبساط حرارتی و اشتعال پذیری می‌شود. می‌توان عامل اصلی این پدیده‌ها را در برهم کنش بین سطحی قوی بین ماتریس اپوکسی و نانوذرات خاک رس جستجو کرد.

لیو و همکاران، کامپوزیت‌های حاوی ذرات خاک رس و اپوکسی را تهیه کرده، با استفاده از میکروسکوپ TEM و SEM، ترکیب و پخش لایه‌های رس را مطالعه کردند. بررسی‌های DMA افزایش مدول ذخیره و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای را به علت حضور نانوذرات رس تأیید کرد. طبق نتایجی که در جدول ۲ گزارش شده، افزایش مقاومت به شکست و فاکتور شدت تنش K_{IC}، اثر چقرمگی ذرات رس را نشان می‌دهد. تغییرات بسیار زیاد از سطح شکست صاف به سطح زبر یا خشن به دلیل افزودن نانوذرات خاک رس، با تصاویر SEM مشاهده شده است و تغییر شکل پلاستیک را ثابت می‌کند. این نانوذرات دو بعدی به عنوان مانع عمل کرده، مسیری پر پیچ و خم را برای رشد ترک ایجاد می‌کند و می‌تواند سبب مهار شکست در توده اپوکسی شود.



شکل ۸ تصاویر SEM از سطح شکست چسب اپوکسی: بدون پرکننده (A)، تقویت شده با ۲/۵ درصد وزنی نانو خاک رس (B) و تصویر TEM از اپوکسی تقویت شده حاوی ۲/۵ درصد وزنی نانو خاک رس (C).



شکل ۷ تصاویری از نانوکامپوزیت خاک رس و اپوکسی تهیه شده با میکروسکوپ نوری (A) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (B).

متفاوتی داشته باشند. در پژوهشی توسط گود و همکاران، از چسب اپوکسی بر پایه دی گلیسیدیل اتریسیفنول آ (DGEBA) با ۱۷۸ اکریلان گرم گروه اپوکسید به همراه عامل پخت ۴-۴-دی آمینودی فنیل متان استفاده شد [۱۵]. علاوه بر آن‌ها، از نانولوله‌های کربن و همچنین نانوالیاف کربن به منظور تقویت سازی اپوکسی نیز استفاده شده است. رفتار سطح لایه‌ها بر طبق روشی معروف به پخش سنگ‌ریزه (Grit Blasting) و همچنین اتمسفر پلاسما (Atmospheric Plasma) بررسی شد. در روش پخش سنگ‌ریزه (GB) از دستگاه پخش ذرات Guyson به صورت خشک استفاده شده است. برای روش پلاسما نیز از نازل چرخان استفاده شد؛ به این ترتیب که فاصله بین سطح لایه و نازل پلاسما ۷ میلی متر بود.

بر اساس شکل ۹ میزان انرژی شکست بر حسب طول ترک برای اپوکسی خالص، اپوکسی تقویت شده با نانوالیاف و نیز اپوکسی تقویت شده با نانولوله‌های کربن به دست آمد. دو نوع شکست قابل مشاهده است: گسترش پایدار و لغزش شکست. چسب تقویت شده با CNF یا CNT مقدار G_{IC} بالاتری را نشان می دهد. متوسط مقادیر رشد G_{IC} در جدول ۳ نشان داده شده است.

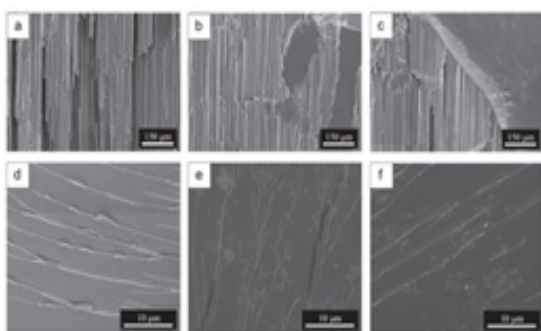
در اتصالات این چسب، تأثیر نانوالیاف و نانولوله‌ها مشابه است و انرژی شکست را ۲۴ الی ۲۶ درصد افزایش داده است. برای توضیح این بهبود باید سطح شکست را مشخصه یابی کرد. در مقیاس میکروسکوپی چسب تقویت شده با نانولوله‌های کربن، نوع شکست، ترکیب ۵۰ درصدی از چسبندگی و لایه لایه‌ای شدن است. در چسب تقویت شده با CNF، شکست تقریباً ۲۵ درصد از نوع چسبندگی و ۷۵ درصد لایه لایه‌ای شدن است. برخی از نانوالیاف کربنی و نانولوله‌های کربنی به صورت منفرد وجود دارند، اما بیشتر آن‌ها کلوخه‌هایی با اندازه متغیر هستند که به طور همگن در چسب اپوکسی توزیع می شوند. افزودن نانوالیاف کربن باعث افزایش تناسب لایه لایه شدن شکست در

2632 J.m^{-1} شده است. تغییر شکل و نیز سازوکار شکست با کمک میکروسکوپ‌های SEM و TEM ناحیه نوک ترک و منطقه آسیب دیدگی بررسی شده اند.

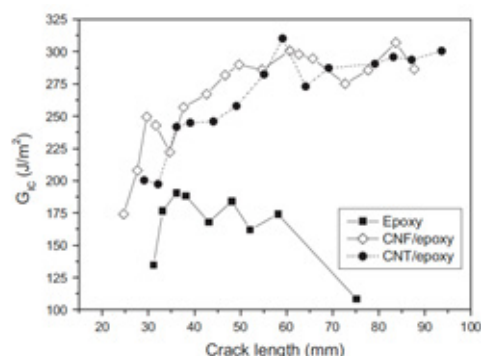
همان طور که دیده می شود، سطح شکست چسب در مقایسه با نمونه فاقد پرکننده، به طور قابل توجهی ناهموارتر و همراه با بخش‌های فلسی شکل است. این پدیده به دلیل هدایت ترک برای انتشار در طول مسیر پر پیچ و خم از طریق لایه‌های نانو خاک رس است. در شکل ۸ ترک‌های بسیاری در محل بین بخش‌های فلسی شکل مشاهده می شود که با پیکان سفید مشخص شده است (شکل B). وجود این، ترک‌ها بیان کننده رفتار تمرکز تنش از سوی نانو ذرات است که باعث به وجود آمدن تعداد زیادی ترکچه‌های ریز تحت بار اعمال شده است. همچنین طبق شکل ۸ (C)، ترک‌های اولیه شامل چندین حفره ناپیوسته است که این حفره‌ها با لایه‌هایی همراه هستند. این ریزترک‌ها هم در طول ناحیه بین سطحی ماتریس و خاک رس و هم درون صفحات کوچک از راه لایه لایه شدگی تشکیل شده است. بنابراین می توان چنین برداشت کرد که تغییر شکل تعداد زیادی از ریزترک‌ها و افزایش در مساحت سطح شکست ناشی از انحراف ترک، سازوکار اصلی در بهبود ضربه پذیری چسب اپوکسی با نانو ذرات خاک رس است. هی و همکاران او در این مطالعه ثابت کردند که در سامانه‌های اپوکسی-نانو خاک رس، هیچ یک از سازوکارهای تغییر شکل پلاستیکی و الحاق ترک‌ها موثر نبوده اند. در نتیجه تشکیل ریزترک‌های زیاد و نیز افزایش مساحت سطح شکست، ناشی از انحراف ترک، سازوکار اصلی در نانوکامپوزیت‌های اشاره شده است.

۳-۵ نانولوله‌های کربن (CNT)

نانولوله‌های کربنی دارای ساختارهای متنوع تک و چنددیواره هستند؛ بنابراین می توان انتظار داشت در سازوکار چقرمه سازی و همچنین مقدار تغییر خواص چسب‌های اپوکسی، تأثیر



شکل ۱۰ تصاویر SEM از اپوکسی تقویت شده با الیاف کربن.



شکل ۹ میزان انرژی شکست بر حسب طول ترک.

مختلف را نشان می‌دهد. این کلوخه‌ها تأثیر مخرب بر رفتار مکانیکی چسب تقویت شده اپوکسی با نانوالیاف کربن دارد. با وجود چنین پیشامدی، انرژی شکست اندازه‌گیری شده از این چسب نسبت به چسب بدون نانو مقدار بالاتری را نشان می‌دهد. این پیشرفت به فعال شدن میکروسازوکارهای بیرون کشیدگی و تشکیل الیاف مشاهده شده در سطح شکست چسب تقویت شده با نانوالیاف نسبت داده می‌شود. درباره چسب تقویت شده با نانولوله‌های کربنی، هیچ تفاوتی در حالت شکست ماکروسکوپی در مقایسه با چسب بدون نانو وجود ندارد. این گزارش حاکی از آن است که افزایش G_{IC} به دلیل ایجاد سازوکارهای جدید اتلاف انرژی هنگام انتشار ترک از طریق چسب است. در بزرگ‌نمایی بیش‌تر در سطح شکست، نانولوله‌های بیرون زده از سطح وجود دارد (شکل ۱۰c). این نشان می‌دهد که در طول آزمایش اتصالات چسب با این تقویت کننده نانو، سازوکار بیرون زدگی ناشی از انرژی اتلاف های

چسب فاقد نانوذره می‌شود که به معنای بهبود چقرمگی چسب است. نانولیف‌های کربنی به دلیل مدول بالا، مانع پیش‌روی ترک خواهد شد که برای این فرایند (ایجاد ترک) نیاز به انرژی بالاتری است.

در شکل a ۱۰، نانوالیاف با قطرهای مختلف که از سطح بیرون زده‌اند مشاهده می‌شود. در این مورد بیرون آمدن، کامل شده؛ همچنین سوراخ‌های دایره‌ای وجود دارد که مربوط به نانوالیاف کشیده شده است. از هم‌گسیختگی بین این نانوالیاف و چسب اپوکسی نشان می‌دهد که چسبندگی میان این دو جزء خیلی خوب نبوده است. رشد آغاز شده حفره پلاستیک در ماتریس اپوکسی به وسیله از هم‌گسیختگی میان نانوالیاف کربن و رزین، سازوکار دیگری از اتلاف انرژی است. در واقع این امر، سازوکار اصلی برای بهبود ضربه پذیری از رزین‌های اپوکسی تقویت شده با نانوذره است. شکل b ۱۰، کلوخه‌های تشکیل شده از نانوالیاف با اندازه‌های

جدول ۳ اطلاعات مربوط به متوسط مقادیر رشد G_{IC} بر حسب طول ترک.

رفتار سطح	چسب		
	اپوکسی	اپوکسی/نانو الیاف کربن	اپوکسی/نانو لوله کربن
پخش سنگریزه	۷۱۲/۸±۴۴/۳	۵۷۲/۵±۹/۱	۲۷۰/۱±۱۱/۰
	۵۰ درصد چسبندگی	۲۵ درصد چسبندگی	۵۰ درصد چسبندگی
پلاσμα	۱۶۶/۱±۱۸/۴	۱۷۳/۹±۳۶/۱	۲۳۱/۱±۳۰/۴
	۹۵ درصد چسبندگی	۹۰ درصد چسبندگی	۵۰ درصد چسبندگی
	۵ درصد لایه لایه‌ای شدن	۱۰ درصد لایه لایه‌ای شدن	۵۰ درصد لایه لایه‌ای شدن

است [۱۹]. باتوجه به خواص بسیار خوب نانوصفحات گرافن، پخش آن‌ها با درصدوزنی‌های خیلی کم سبب افزایش خواص ماتریس پلیمری خواهد شد؛ به همین دلیل عامل افزایش نیافتن استحکام برشی در کسر وزنی‌های بالاتر از ۱ درصد نانوصفحات گرافن را می‌توان در تجمع نانوصفحات گرافن جستجو کرد که سبب تمرکز تنش می‌شوند. در نتیجه می‌توان انتظار داشت که توده‌های صفحات گرافن به‌طور معمول در رزین‌های اپوکسی، در کسر وزنی بالاتر از ۱ درصد تشکیل می‌شود [۲۰].

در تحقیقی که کوراتکار و همکارانش انجام دادند، چقرمگی یک نمونه رزین اپوکسی بر پایه بیس فنول آ (DGEBA) تقویت شده با ذرات گرافن مورد بررسی قرار گرفت [۲۱]. میزان انرژی ضربه‌پذیری در این نمونه در حدود ۵۳ درصد نسبت به حالت خالص رزین اپوکسی که چقرمگی کم‌تر از $1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ دارد، به‌دست آمد. آن‌ها همین آزمایش را برای ۲ نمونه رزین اپوکسی مشابه انجام دادند که به جای صفحات گرافن، از نانولوله‌های کربن تک‌دیواره و نانولوله‌های چنددیواره به میزان ۱ درصد وزنی به‌منظور تقویت رزین استفاده شده است. نتایج حاصل از این آزمون نشان داد که ضربه‌پذیری نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره به میزان ۱۴ درصد و نمونه حاوی ذرات چنددیواره نانولوله کربن تقریباً ۲۰ درصد بهبود یافته است.

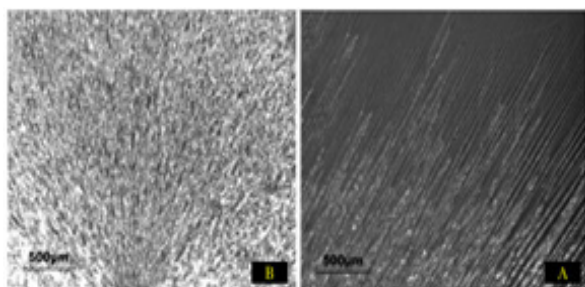
همچنین میزان انرژی شکست نانوکامپوزیت اپوکسی-نانو لوله‌های کربنی تک‌دیواره ۴۵ درصد، نانوکامپوزیت اپوکسی-نانولوله‌های کربن چنددیواره ۶۶ درصد و نانوکامپوزیت اپوکسی-گرافن ۱۲۶ درصد به نسبت رزین اپوکسی اولیه افزایش داشته است.

تصویر نشان داده شده از TEM حاکی از سازوکار تشکیل پل در ترک بوده است. حین رشد ترک، انرژی از طریق بیرون‌زدگی نانولوله‌ها از ماتریس اپوکسی اتلاف می‌شود. این امر موجب کم شدن سرعت رشد ترک می‌شود؛ اگرچه در نانوکامپوزیت‌های شامل ذرات گرافن، چنین رفتاری مشاهده نشده است. این موضوع نشان‌دهنده تفاوت سازوکار افزایش چقرمگی در این نمونه نسبت به نمونه‌های حاوی نانولوله‌های کربن است. چقرمگی ممکن است در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-نانو ذرات گرافن از مدل انحراف ترک باشد که بر طبق آن، وقتی ترک اولیه با ذرات سخت روبرو می‌شود، دچار پیچش و مورب شدن خواهد شد. این پدیده باعث افزایش مساحت سطح شکست شده که سرانجام در مقایسه با اپوکسی‌های فاقد نانوذرات گرافن، انرژی بیشتری را جذب می‌کند. در شکل ۱۲، تصاویر مربوط به آزمایش میکروسکوپ نوری از سطح شکست

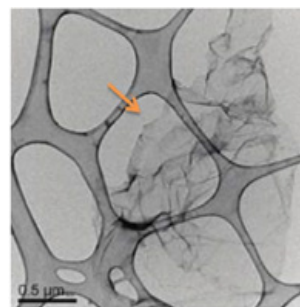
طول شکست فعال شده است. با این‌که نانولوله‌ها کاملاً خارج نشده اما هیچ حفره‌ای در مناطق مشخصه‌یابی شده پیدا نشد. در حقیقت این‌که نانولوله‌های کربن کاملاً از ماتریس خارج نشده‌اند، نشان‌دهنده چسبندگی بین سطحی خوب میان نانولوله و ماتریس است. شکل ۱۰d ترک‌های دیواره‌های داخلی تولیدشده در لایه‌های چسب را نشان می‌دهد. در دو دیواره می‌توان کلوخه‌های کوچک و مجموعه‌ای از نانولوله‌های پراکنده را مشاهده کرد. این تصویر نشان می‌دهد که ترک از کلوخه عبور کرده و ابتدا باعث ازهم‌گسیختگی و سپس شکست نانولوله‌های کربنی شده است. شایان ذکر است که نانولوله‌های کربنی به‌خوبی در ماتریس پراکنده شده است. این‌ها احتمالاً در سازوکارهای اتصال دادن شرکت داشته‌اند اما در نهایت تنش زیاد سبب شکست نانولوله‌های کربن شده است. این رفتار توسط جوینی و همکاران نیز گزارش شده است [۱۶].

۳-۶ نانوذرات گرافن (Graphene)

گرافن از دسته مواد کربنی مثل نانولوله‌های کربن است که خواص گرمایی و الکتریکی بسیار خوبی دارد. به‌عنوان مثال، مدول بالا (1 TPa)، ضریب رسانش حرارتی بسیار زیاد ($5000 \text{ W} \cdot \text{mK}^{-1}$)، مقاومت مطلوب در برابر شکست (125 GPa) و همچنین نسبت‌منظر به مساحت سطح بالا ($2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) از جمله این خواص است [۱۷]. نانوصفحات گرافن (GNP) دارای ساختار دوبعدی هستند که می‌توان آن‌ها را به‌صورت عمده از گرافیت‌های کم‌ارزش‌تر تولید و به‌عنوان تقویت‌کننده در ماتریس کامپوزیت‌های پلیمری استفاده کرد. سطح ویژه گرافن در مقایسه با نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره بیش‌تر است؛ بنابراین می‌توان درباره تغییر ویژگی‌های ماتریس پلیمری با افزودن مقدار اندکی از گرافن امیدوارتر بود. برخلاف این ویژگی‌ها، پخش نانوصفحات گرافن به‌دلیل خواص تقویت‌کنندگی بسیار بالایی که دارند دشوار بوده، خواص مکانیکی کلوخه‌های صفحات گرافن ضعیف است. بیشتر صفحات گرافنی به‌صورت توده‌اند؛ بنابراین قادر به تعامل با ماتریس پلیمری نیستند و نمی‌توان از ظرفیت‌های مکانیکی آن‌ها به‌طور کامل استفاده کرد. افزایش خواص اپوکسی، تأثیر یافته از میزان اتصالات سطحی و همچنین انتقال تنش در نانوکامپوزیت اپوکسی-گرافن است [۱۸]. طبق گزارشات منتشر شده، بیش‌ترین بهبود در مقاومت برشی اتصالات چسب اپوکسی و نانوصفحات گرافن، ۵۰ الی ۶۰ درصد به‌دست آمده که در اثر افزودن ۰/۵ الی ۲ درصد وزنی از آن به ماتریس اپوکسی بوده



شکل ۱۲ تصاویر TEM از سطح شکست نمونه های اپوکسی: بدون نانوذره گرافن (A)، شامل نانوذره گرافن (B).



شکل ۱۱ تصویر TEM از رزین اپوکسی تقویت شده بر پایه بیسفنول آ و نانوذرات گرافن.

در تحقیقی دیگر، کیان و همکاران او بر روی تأثیر گرافن و مشتقات آن بر چقرمگی اپوکسی های گرماسخت مطالعه کردند. مواد گرافنی با ساختارهای متنوع و گروه های عاملی در سطح، توسط روش پلیمرشدن درجا در رزین اپوکسی قرار گرفتند. اکسیدگرافن و اکسیدگرافن اصلاح شده به کمک آمین بوتادی ان آکریلونیتریل (ATBN) برای بهبود پخش صفحات گرافن در اپوکسی و افزایش چسبندگی سطحی استفاده شد. استفاده از گرافن به میزان کمتر از ۰/۱ درصد وزنی، تأثیرات قابل توجهی بر چقرمگی اپوکسی داشته است. سازوکار میکرو ترک ها بر اساس تصاویر میکروسکوپی از سطوح شکسته شده ارائه شد. به دلیل تمرکز تنش، نانوذرات گرافن ممکن است ترکچه هایی برای جذب انرژی شکست ایجاد شوند. همچنین بالاتر از غلظت مشخصی از گرافن، انعطاف پذیری ریزترک ها سبب سهولت رشد ترک و کاهش مقاومت در برابر شکست می شود. انحراف ترک ها و شکل سوزنی شکل آن ها احتمالاً به افزایش آهسته مقاومت در مقابل شکست در تنش های بالاتر کمک خواهد کرد.

۷-۳ نانوذرات آلومینا (Al_2O_3)

یکی از نانوذرات پرکاربرد برای چقرمه سازی، اکسید آلومینیم است؛ به عنوان عامل تقویت کننده برای بهبود مقاومت ضربه در رزین های اپوکسی استفاده می شود. در مطالعه ای توسط ژائو و همکاران، مقاومت در برابر شکست و همچنین میزان ترک خوردگی ناشی از خستگی اپوکسی تقویت شده با نانوذرات آلومینا مورد بررسی قرار گرفت [۶]. از دیدگاه آن ها تغییرات ایجاد شده در سازوکار چقرمه شدن به دلیل برهم کنش های میان نانوذرات و ماتریس پلیمری است. طی این پژوهش، هیچگونه بهبودی در مقاومت به ضربه مشاهده نشد اما با افزایش آلومینا به همراه APTES آلومینا (۳-آمینو پروپیل تری اتوکسیلان-آلومینا)، مقاومت به ترک خوردگی ناشی از خستگی افزایش یافت.

نمونه های حاوی ذرات گرافن با اپوکسی تقویت نشده نشان داده شده است. از این تصاویر می توان متوجه شد که سازوکار انحراف ترک، مدل اصلی اتلاف انرژی است.

کوراتکار و همکاران دریافتند که تنها با اضافه کردن ۰/۱۲۵ درصد وزنی گرافن به اپوکسی، میزان ضربه پذیری تا ۶۵ درصد افزایش خواهد یافت؛ در حالی که اگر همین میزان بهبود در چقرمگی با استفاده از ذرات سیلیکا (SiO_2) مد نظر باشد، می بایست ۱۴/۸ درصد وزنی از سیلیکا را اضافه کرد که ۱۲۰ برابر بیش تر از مقدار وزن گرافن است.

همچنین برای رسیدن به این مقدار از تقویت شدگی در رزین اپوکسی با استفاده از نانولوله های کربنی، به وزنی بیش تر معادل ۴ برابر گرافن نیاز خواهد بود. آزمایش های مشابه این تحقیق بر روی گرافن انجام شده اما تاکنون نظر یکسانی درباره علت دقیق چقرمه سازی به دست نیامده است. بنابراین محققان همچنان در حال بررسی این موضوع هستند.

علاوه بر خود گرافن، مشتقات آن نظیر اکسیدگرافن (GO) به عنوان عامل موثر برای تقویت خصوصیات مکانیکی و افزایش چقرمگی در اپوکسی معرفی شده است [۶]. کیو و همکاران دریافتند که وجود اکسیدگرافن با ایجاد مقدار زیادی تغییر شکل پلاستیک، ایجاد ترک را به تأخیر می اندازد. چاترجی و محققان نتیجه گرفتند که هر چه اندازه ذرات گرافن بزرگ تر باشد، عملکرد ضربه پذیری بهتر خواهد بود. از طیف سنجی رامان برای بررسی ساختار و تغییر شکل گرافن استفاده شده است که به کمک این روش می توان مقدار لایه های موجود در فیلم های گرافنی را نیز محاسبه کرد. علاوه بر این، برای بررسی چگونگی انتقال تنش میان ماتریس اپوکسی و نانوذرات در طی فرایند پخش تنش، از این روش استفاده شد. گزارش چاترجی نشان می دهد که چسبندگی شدید سطحی بین نانوذرات و سامانه رزینی در کامپوزیت، خواص را کاملاً بهبود می بخشد.

جدول ۴ مقادیر چقرمگی شکست و انرژی برای درصدهای متفاوت افزودن نانوذرات آلومینا در اپوکسی

محقق	نوع کامپوزیت	مقدار آلومینا (بر ۱۰۰ واحد)	K_{IC} (MPa.m ^{0.5})	G_{IC} (J.m ⁻²)
ژائو و همکاران	اپوکسی-آلومینا	۰	۰/۹۰±۰/۰۷	۲۲۷±۱۶/۹
		۵	۱/۰۰±۰/۰۵	۲۳۷±۱۱/۹
		۱۰	۱/۰۳±۰/۰۴	۲۳۹±۹/۳
		۱۵	۱/۰۵±۰/۰۷	۲۴۲±۱۶/۱
		۲۰	۱/۰۳±۰/۰۴	۲۳۰±۸/۹
اپوکسی-APTES آلومینا		۵	۱/۰۲±۰/۰۲	۲۶۲±۵/۱
		۱۰	۱/۰۹±۰/۰۶	۲۸۶±۱۵/۷
		۱۵	۱/۱۰±۰/۰۷	۲۸۶±۱۸/۲
		۲۰	۱/۰۸±۰/۰۶	۲۶۴±۱۴/۷
اوپلت و همکاران	اپوکسی-آلومینا	۰	۰/۸۷±۰/۰۵	۲۰۱/۱
		۰/۱۵	۱/۰۱±۰/۰۳	۲۵۶/۹
		۰/۵	۱/۰۱±۰/۰۴	۲۵۶/۴
		۱/۵	۱/۱۲±۰/۰۶	۲۹۵/۹

ذرات تقویت کننده در ماتریس اپوکسی سبب مقاومت بهتر در برابر شکستگی خواهد شد.

۴ نتیجه گیری

با این که امروزه استفاده از چسب های اپوکسی در صنایع مختلف نظیر خودروسازی، هوافضا، ساختمان سازی و تولید قطعات الکترونیکی بسیار رایج شده است و به عنوان راه حل مناسبی برای جایگزین کردن آن با اتصالات مکانیکی توجه می شود، اما به دلیل ساختار شکننده چسب های اپوکسی، استفاده از آن ها با محدودیت هایی همراه است. این شکست زمانی که اپوکسی در محیط هایی با تنش های متناوب و پویا به کار گرفته شود، آسیب بیش تری را به ساختار آن وارد خواهد کرد. محققان سعی در افزایش چقرمگی به کمک پرکننده های لاستیکی و همچنین نانوذرات معدنی کرده اند که نتایج هر یک می تواند بهبودهایی در خاصیت ضربه پذیری اپوکسی به همراه داشته باشد.

استفاده از پرکننده لاستیک ضایعاتی، سبب کاهش دمای انتقال شیشه ای، مدول و همچنین سفتی نمونه می شود. هر چند که بهره گیری از لاستیک ضایعاتی می تواند به محیط زیست کمک کند، اما ظاهراً ذرات معدنی همچون پودر سیلیکا، آلومینا، گرافن، نانولوله های کربن و البته خاک رس، می توانند بهبود خواص بیش تری برای رزین اپوکسی به دنبال داشته باشند.

اوپلت و همکارانش در پژوهشی سازوکار چقرمگی اپوکسی تقویت شده با نانوذرات آلومینا را بررسی کردند. حدود ۱۵ درصد افزایش مقاومت به ضربه در برابر شکست مشاهده شد. این مقادیر مقاومت در برابر شکست در جدول ۴ خلاصه شده است. از تحلیل اطلاعات ریخت شناسی اپوکسی مشخص شد که بهبود چقرمگی رزین به دلیل پدیده تشکیل حفره و تسلیم برشی است. علاوه بر این ها، ویتزل و همکاران مشاهده کردند که در صورت افزودن ۵ و ۱۰ درصد نانوذرات اکسید آلومینیم به اپوکسی، مقاومت به ضربه پذیری به ترتیب ۶۰ و ۱۲۰ درصد به دست می آید.

برای درک تأثیر اندازه و کسر حجمی ذرات بر چقرمگی، مارور و همکاران از آلومینای کروی استفاده کردند. اندازه ذرات، ۵۰، نانومتر، ۵۰۰ نانومتر و ۵ میکرومتر انتخاب شدند. نتایج به دست آمده حاکی از اهمیت بالای اندازه ذرات بر افزایش مقاومت به ضربه در مقابل حالت شکست ایستا و پویا دارد. درباره آلومینای ۵ میکرومتری، چقرمگی در حالت شکست پویا ابتدا با افزایش کسر حجمی افزایش یافته و به حداکثر می رسد و سپس کاهش می یابد. برای ذرات با اندازه ۵۰ و ۵۰۰ نانومتری، مقاومت در برابر شکست ایستا بالاتر از حالت پویا است و نکته جالب این است که چقرمگی در شکست پویا با افزایش کسر حجمی کم می شود. همانند دیگر نانوذرات، پراکندگی و توزیع مناسب

که در ابتدای مقاله به آن اشاره شد، برخوردار شد. با این حال اما محققان به دنبال روش دیگری هستند که هم‌زمان هر دو پرکننده لاستیکی و نانوذرات در ماتریس را به کار گیرند. این روش که از آن به عنوان روش هیبریدی نام برده می‌شود، ضمن حفظ تمام مزیت‌های تقویت‌کننده‌های لاستیکی، مشکلات آن‌ها را نیز بر طرف می‌کند و در نهایت به عنوان راه‌حل جدید برای افزایش خاصیت ضربه‌پذیری چسب اپوکسی مطرح خواهد شد. در این صورت نه تنها چقرمگی شکست افزایش می‌یابد، بلکه افت مدول، کاهش دمای انتقال شیشه‌ای و کاهش سفتی ماده نیز از بین خواهد رفت.

هر کدام از نانوذرات به شیوه‌ای متفاوت عمل کرده، در نتیجه میزان تقویت‌کنندگی و بهبود خواص مختلفی را نشان می‌دهند. مثلاً فقط با اضافه کردن ۰/۱۲۵ درصد وزنی از گرافن، چقرمگی تا ۶۵ درصد افزایش می‌یابد؛ در حالی که اگر همین میزان تقویت‌کنندگی مد نظر باشد، برای SiO_2 باید ۱۴/۸ درصد وزنی از سیلیکا را اضافه کرد.

امروزه استفاده از نانوذرات با در نظر گرفتن خواص هر یک و همچنین عملکردی که از کامپوزیت نهایی انتظار می‌رود، یکی از مناسب‌ترین راه‌ها برای بهبود ساختاری چسب‌های پایه اپوکسی است. با انجام اصلاحاتی بر روی نانوذرات می‌توان آن‌ها را برای چسب اپوکسی آماده کرد و از مزیت‌های اپوکسی

مراجع

1. Kinloch A.J., Adhesion and Adhesives: Science and Technology, Chapman and Hall Ltd: 282, United Kingdom, London, **1987**.
2. Wake W.C., Adhesion and the Formulation of Adhesive, Applied Science Pub, London, **1982**.
3. Irwin G.R., Structural Aspects of Brittle Fracture, *Applied Materials Research*, 3, 65-81, **1964**.
4. Akovali G., Sipahi-Saglam E., Kaynak C., A Fractographic Study on Toughening of Epoxy Resin Using Round Tire Rubber, *Polymer*, 42, 4393-4399, **2001**.
5. Wang G.T., Mai Y.W., Zeng Y., Liu H.Y., On Fracture Toughness of Nanoparticle Modified Epoxy, *Composites*, 42, 2170-2175, **2011**.
6. Jayan J.S., Saritha A., Joseph K., Innovative Materials of This Era for Toughening the Epoxy Matrix: A Review, *Polymer Composites*, 39, E1959, **2018**.
7. Zhang H., Tang L.C., Zhang Z., Friedrich K., Sprenger S., Fracture Behaviors of in Situ Silica Nanoparticle-filled Epoxy at Different Temperature, *Polymer*, 49, 3816-3825, **2008**.
8. Johnsen B.B., Kinloch A.J., Mohammed R.D., Taylor A.C., Sprenger S., Toughening Mechanisms of Nanoparticle-modified Epoxy Polymers, *Polymer*, 48, 530-541, **2007**.
9. Hsieh T.H., Kinloch A.J., Masania K., Taylor A.C., Sprenger S., The Mechanisms and Mechanics of the Toughening of Epoxy Polymers Modified with Silica Nanoparticles, *Polymer*, 51, 6284-6294, **2010**.
10. Dittanet P., Pearson R.A., Effect of Silica Nanoparticle Size on Toughening Mechanisms of Filled Epoxy, *Polymer*, 53, 1890-1905, **2012**.
11. Sprenger S., Nanosilica Toughened Epoxy Resins, *Polymers*, 12, 1777, **2020**.
12. Jin F.L., Park S.J., Interfacial Toughness Properties of Trifunctional Epoxy Resins/calcium Carbonate Nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A*, 475, 190-193, **2008**.
13. Yang G., Heo Y.J., Park S.J. Effect of Morphology of Calcium Carbonate on Toughness Behavior and Thermal Stability of Epoxy-based Composites, *Processes*, 7, 178, **2019**.
14. Wang K., Chen L., Wu J., Toh M.L., He C., Yee A.F., Epoxy Nanocomposites with Highly Exfoliated Clay: Mechanical Properties and Fracture Mechanisms, *Macromolecules*, 38, 788-800, **2005**.
15. Prolongo S.G., Gude M.R., Ureña A., Rheological Behavior of Nanoreinforced Epoxy Adhesives of Low Electrical Resistivity for Joining Carbon Fiber/epoxy Laminates, *J Adhes Sci Technol*, 24, 1097-1112, **2010**.
16. Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Fiedler B., Schulte K., Influence of Different Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Epoxy Matrix Composites: A comparative study, *Compos Sci Technol*, 65, 2300-2313, **2005**.
17. Geim A.K., Graphene: Status and Prospects, *Science*, 324, 1530-1534, **2009**.
18. Tang L.C., Wan Y.J., Yan D., Pei Y.B., Zhao L., Li Y.B., Wu L.B., Jiang J.X., Lai G.Q., The Effect of Graphene Dispersion on the Mechanical Properties of Graphene/epoxy Composites, *Carbon*, 60, 16-27, **2013**.
19. Nemat Giv A., Ayatollahi M.R., Ghaffari S.H., Da Silva L.F., Effect of Reinforcements at Different Scales on Mechanical Properties of Epoxy Adhesives and Adhesive Joints: A Review, *J Adhes*, 94, 1082-1121, **2018**.
20. Jojibabu P., Jagannatham M., Haridoss P., Ram G.D.J., Deshpande A.P., Bakshi S.R., Effect of Different Carbon Nano-fillers on Rheological Properties and Lap Shear Strength of Epoxy Adhesive Joints, *Compos Appl Sci Manuf*, 82, 53-64, **2016**.
21. Rafiee M.A., Rafiee J., Wang Z., Song H., Yu Z., and Koraktar N., Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content, *ACS Nano*, 3, 3884-3890, **2009**.

بررسی عملکرد نانوسیم‌ها در هدایت یونی الکترولیت‌های پلیمری حالت جامد برای باتری‌های یون لیتیوم

طهمورث نوری ثابت^۱، حامد جمشیدی اول^۲، رضا شیدپور^۳، لیلیا ناجی^۴

۱ مازندران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، گروه مهندسی مواد

۲ مازندران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، گروه مهندسی مواد

۳ مازندران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، گروه مهندسی مواد

۴ تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، گروه آموزشی شیمی کاربردی و آلی

چکیده ...

نانوسیم‌ها (Nanowires) یا نانوساختارهای تک‌بعدی به دلیل ویژگی‌های گوناگون، چون پایداری حرارتی بالا، استحکام مکانیکی مناسب و خصوصیات الکترونیکی، مغناطیسی و نوری، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. خواص نانوسیم‌ها، کاربردهای فوق‌العاده زیادی در تمامی صنایع به ویژه به عنوان افزودنی برای بهبود هدایت یونی الکترولیت پلیمری در باتری یون-لیتیوم ایجاد کرده است. نانوسیم‌ها در الکترولیت‌های پلیمری، می‌بایست ثابت دی‌الکتریک و چگالی بالا داشته، همچنین سبب بهبود عدد انتقال یون، خواص مکانیکی، خواص حرارتی، شیمیایی، الکتروشیمیایی و هدایت یونی شوند که برای کاربرد در غشاها بسیار مهم است. نانوسیم‌های اکسیدی به واسطه ویژگی‌های مطلوب مانند بهبود هدایت یونی، افزایش عدد انتقال لیتیوم، بهبود خواص مکانیکی، پایداری حرارتی بالا و پنجره پتانسیل الکتروشیمیایی وسیع، به طور گسترده در الکترولیت‌های باتری استفاده می‌شوند. در این مقاله، نانوسیم‌های مورد استفاده در الکترولیت‌های پایه پلیمری و الزامات عملکردی، بررسی شده است. همچنین، روش‌های ساخت نانوسیم‌ها، الکترولیت‌های پلیمری و راهکارهای شناخته شده برای بهبود ویژگی‌های هدایت یونی، مکانیکی و الکتروشیمیایی شرح داده شده، اثر نانوسیم‌ها بر هدایت یونی و عملکرد الکتروشیمیایی باتری یون-لیتیوم نیز مطرح شده است.

واژه‌های کلیدی:

نانوسیم
هدایت یونی
الکترولیت‌های پلیمری
حالت جامد
باتری‌های یون-لیتیوم

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

h.jamshidi@nit.ac.ir

۱ مقدمه

اشتعال پذیری و معایب الکتروشیمیایی دیگر هستند به طور گسترده‌ای به عنوان انتخاب مناسب و امیدوارکننده برای تولید باتری‌های یون-لیتیوم در نظر گرفته می‌شوند [۳].

الکترولیت‌های پلیمری حالت جامد با هدف افزایش ایمنی، چگالی انرژی و توانایی جریان یا بار تولید می‌شود. وظیفه این فیلم متخلخل، جلوگیری از ایجاد مدار کوتاه، از طریق جدا کردن آند و کاتد از یکدیگر، به منظور افزایش ایمنی باتری است. الکترولیت‌های پلیمری به سه دسته الکترولیت‌های جامد پلیمری (SPE)، ژل پلیمری (GPE) و کامپوزیت پلیمری (CPE) تقسیم می‌شوند. سازوکار هدایت یونی در SPE به طور دقیق با حرکت زنجیره‌های پلیمری ارتباط دارد. بنابراین SPE به عنوان مواد جایگزین الکترولیت‌های مایع باید دارای هدایت یونی مطلوب باشند تا انتقال یون راحت تر انجام شود. هدایت یونی SPE با استفاده از معادله (۱) محاسبه می‌شود که در آن A مساحت سطح الکتروود، L ضخامت غشا و مقاومت توده است [۴-۶].

$$\sigma = L/R_b.A \quad (1)$$

جدول (۱) ویژگی پلیمرهای رایج برای تهیه الکترولیت‌های پلیمری را نشان می‌دهد. تحقیقات نشان می‌دهد ویژگی

باتری‌های لیتیومی حالت جامد، امیدوارکننده‌ترین منابع ذخیره انرژی، برای نسل‌های آینده به شمار می‌روند. امروزه باتری‌های یون-لیتیوم، به دلیل ویژگی‌های مطلوبی چون چگالی انرژی بالا، شارژ سریع، سرعت تخلیه خودبه‌خودی کم تر، وزن پایین و سازگاری بیش تر با محیط زیست در وسایل نقلیه الکتریکی، دستگاه‌های ذخیره انرژی و همچنین در بازار محصولات الکترونیکی استفاده می‌شوند؛ با این حال، هدایت یونی پایین به عنوان یکی از عوامل اصلی محدودیت بهبود باتری‌های لیتیومی است [۲، ۱]. اقدام مؤثر برای حل این مسئله، افزودن نانوسیم‌ها به الکترولیت‌های پلیمری است که به واسطه بهبود زنجیره‌های پلیمری، افزایش مجاری مهاجرت یون‌ها، نقش تعیین‌کننده‌ای در انتقال یون، استحکام مکانیکی، پایداری حرارتی، چگالی انرژی، افزایش چرخه شارژ و تخلیه و نرخ کارایی در مقایسه با الکترولیت‌های بدون نانوسیم‌ها را دارند [۳].

۱۲ الکترولیت‌های پلیمری در باتری یون-لیتیوم

الکترولیت یکی از اجزای مهم باتری است. الکترولیت‌های پلیمری برخلاف الکترولیت‌های مایع که دارای نشتی،

جدول ۱ ویژگی پلیمرهای رایج برای تهیه الکترولیت‌های پلیمری را نشان می‌دهد [۷-۱۳].

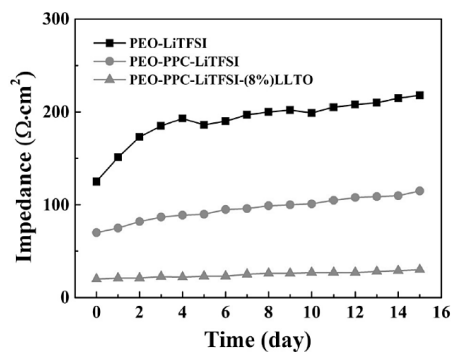
ویژگی‌ها	دمای (°C)		فرمول مولکولی	الکترولیت پلیمری
	ذوب	انتقال شیشه‌ای		
خواص مکانیکی مناسب [۷]. بلورینگی زیاد و محدود شدن انتقال یون لیتیوم [۸].	۶۵	-۶۴		PEO
استحکام مکانیکی مناسب، انعطاف پذیری زیاد [۹]. ایجاد اتصال کوتاه، وجود ناخالصی‌ها [۱۰].	۱۷۱	-۴۰		PVDF
مقاومت به اشتعال، عدم سازگاری با الکتروود لیتیوم و تشکیل عایق بر سطح الکتروود [۱۱].	۳۱۷	۱۲۵		PAN
خواص فیزیکی مناسب، انعطاف پذیری کم [۱۲].	بی شکل	۱۰۵		PMMA
قیمت پایین، و اشتعال پذیری کم، فرآوری عالی، رفتار مکانیکی شکننده، مشکلات زیست محیطی در تولید مونومر VC، استحکام ضربه‌ای کم و پایداری گرمایی ضعیف [۱۳].	۲۲۰	۸۰		PVC
مقاومت شیمیایی عالی، پایداری گرمایی، حلالیت مناسب، بلورینگی کم [۱۳]. استحکام مکانیکی ضعیف، قیمت بالا [۱۰].	۱۳۵	-۹۰		P(VDF-HFP)

می‌رود، برای حل این مشکل، می‌توان از افزودن نرم‌کننده‌ها، استفاده از روش وارونگی فاز برای ایجاد تخلخل، افزودن نانوساختارهای صفر، یک، دو و سه‌بعدی در الکترولیت‌های پلیمری و ترکیب پلیمرهای مختلف اشاره کرد. در این میان، استفاده از نانوساختارها در زمینه الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی، به دلیل کاهش درجه بلورینگی پلیمرها، مهاجرت یون‌ها در بخش پلیمری و همچنین بین دو فاز نانوسیم و اجزای دیگر الکترولیت و نهایتاً هدایت یون لیتیوم در درون نانوساختار، اثربخشی بیش‌تری در بهبود هدایت یونی، پایداری گرمایی و استحکام مکانیکی دارد [۱۸، ۱۹]. شکل (۱) مقایسه هدایت یونی در الکترولیت‌های پلیمری مختلف را نشان می‌دهد [۴]. در شکل (۱) ارزیابی مقاومت الکترولیت‌های پلیمری شامل پلی‌اتیلن‌اکسید (PEO)، پروپیلن‌کربنات (PPC) و نانوسیم را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، الکترولیت پلیمری کامپوزیتی شامل PEO-PPC و نانوسیم‌های LLTO دارای کم‌ترین مقاومتند. نانوذرات به‌عنوان ساختار صفربعدی با هدف بهبود عملکرد الکتروشیمیایی، پایداری ساختار و استحکام مکانیکی در الکترولیت‌های پلیمری افزوده می‌شوند.

با این حال، هدایت یونی و استحکام مکانیکی مناسبی در الکترولیت‌ها ایجاد نمی‌کنند. در حالی که، نانوسیم‌ها به‌عنوان ساختار یک‌بعدی، هدایت یونی بالا و استحکام مکانیکی مناسبی در الکترولیت‌های پلیمری ایجاد می‌کند. شکل (۲) مسیرهای هدایت یونی در نانوذرات (الف و ج) و نانوسیم‌های موجود در زمینه پلیمری (ب) را نشان می‌دهد که هدایت یونی در سطح و بین مجاری نانوسیم‌های هم‌راستا شده بیش‌تر از سطح و بین نانو ذرات است [۳].

۳-۱ روش‌های تهیه نانوسیم‌ها، نانو ساختارهای تک‌بعدی

نانوسیم‌ها (ساختارهای تک‌بعدی) می‌توانند به صورت



شکل ۱ مقایسه هدایت یونی در الکترولیت‌های پلیمری مختلف در دمای ۶۰ °C [۴].

الکترولیت‌های پلیمری بر پایه پلی‌اتیلن‌اکسید (PEO)، پلی‌وینیلیدین‌فلوئورید (PVDF) هدایت یونی بالاتری نسبت به الکترولیت‌های پلیمری بر پایه پلی‌وینیل‌کلرید (PVC)، پلی‌متیل‌متاکریلات (PMMA)، پلی‌آکریلونیتریل (PAN)، پلی‌وینیلیدین‌فلوئورید-هگزافلوئوروپروپیلن (PVDF-HFP) ایجاد می‌کند.

PVDF پلیمر نیمه‌بلوری و گرمانرم با واحد تکراری است که دارای استحکام مکانیکی زیاد، مقاومت شیمیایی و ثبات گرمایی خوب است [۱۴]. پلیمر PEO با فرمول شیمیایی دارای مقاومت سطحی کم و انعطاف‌پذیری، خواص کششی و قیمت مناسب است [۱۵]. از میان پلیمرهای نام‌برده، الکترولیت پلیمری بر پایه PEO و PVDF به‌علت پایداری الکتروشیمیایی زیاد به ترتیب (۷/۴) > و (۲۵/۴) > در باتری یون لیتیوم به‌عنوان گزینه‌های مناسب برای ساخت الکترولیت‌های پلیمری استفاده می‌شود. این پلیمرها پایداری نسبتاً زیادی در مقایسه با (PVDF-HFP) دارد. همچنین PVDF دارای ثابت دی‌الکتریک بالا است [۱۶].

۲-۱ روش‌های تهیه الکترولیت‌های پلیمری در باتری‌های یون لیتیوم

روش‌های تهیه الکترولیت‌های پلیمری شامل، وارونگی فاز/جدایش فاز، ریخته‌گری از محلول، روش پلیمر شدن درجا، روش الکتروریسی و روش غوطه‌وری است. در روش وارونگی فاز، غشاهای متخلخل با ساختارهای نامتقارن تشکیل می‌شود [۱۷]. در روش ریخته‌گری از محلول، الکترولیت از تبخیر حلال محلول پلیمری قالب‌گیری شده حاوی نمک لیتیومی به دست می‌آید. در روش پلیمر شدن درجا، ماتریس پلیمری با گرمادهی یا تابش‌دهی فرابنفش حاصل می‌شود. نکته کلیدی، توزیع مطلوب مواد افزودنی در بستر پلیمری است.

روش الکتروریسی، برای تولید نانوالیاف پلیمری کاربرد دارد که غشاهای متخلخل با اندازه حفره‌های کوچک تهیه می‌شود. در روش غوطه‌وری، غشای متخلخل در حلال حاوی نانوذرات مورد نظر فرو برده می‌شود که در این روش پایداری مکانیکی بالایی خواهیم داشت. از میان روش‌های تهیه الکترولیت‌های پلیمری، روش ریخته‌گری محلول به‌علت سادگی، یکی از آسان‌ترین روش‌ها برای تهیه الکترولیت‌های پلیمری است [۱۷].

۳ نانوسیم‌ها در الکترولیت‌های پلیمری حالت جامد

همان‌طوری که بیان شد، الکترولیت‌های پلیمری حالت جامد، هدایت یونی پایین دارند از آن‌جا که هدایت یونی مهم‌ترین شاخص در تعیین عملکرد الکترولیت‌های پلیمری به شمار

جامعه فناوری به خود جلب کرده است. معلوم شده است که به کارگیری فشار بر روی جامدات در دماهای بالا موجب رشد نانوسیم‌ها و ویسکریایی با قطر حدود 50 nm می‌شود. رشد چنین نانوسیم‌هایی بر پایه نابه جایی مستقر در قاعده نانوسیم‌ها ادامه می‌یابد [۲۱].

۳-۱-۲ تولید بر پایه استفاده از الگو (قالب)

استفاده از الگو یا قالب در تولید مواد نانو ساختار، روش بسیار جامعی است که به عنوان روش پایین به بالا در نظر گرفته می‌شود. رایج‌ترین و در دسترس‌ترین قالب‌ها، غشاهای پلیمری حفره‌دار شده با حکاکی و تابش است که نانو سیم‌ها از طریق روش‌های رسوب‌دهی الکتروشیمیایی، رسوب‌دهی الکتروفوریتیک و پرسازی قالب تولید می‌شوند [۲۱].

۳-۱-۳ لیتوگرافی (Lithography)

روش لیتوگرافی، روش بالا به پایین است. لیتوگرافی رویکرد دیگری در تولید نانوسیم‌ها در پیش دارد. تاکنون روش‌های بسیاری نظیر لیتوگرافی پرتو الکترونی، لیتوگرافی پرتو یونی، لیتوگرافی STM، لیتوگرافی پرتو ایکس، لیتوگرافی پروب پروکسیال (Proxial-probe Lithography) و فتولیتوگرافی میدان نزدیک (Near-field Photolithography) به منظور تولید نانوسیم‌ها ابداع شده است در این روش می‌توان نانوسیم‌ها با قطر کم‌تر از 10 nm و نسبت طول به قطر 100 را به راحتی تهیه کرد [۲۱].

۳-۱-۴ روش الکتروسی (Electrospinning)

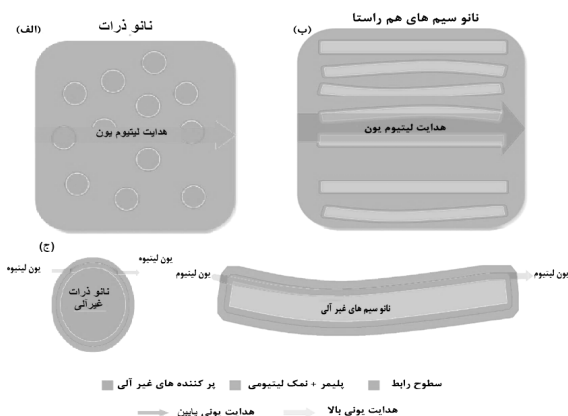
این روش به عنوان فراوری الکترواستاتیک الیاف شناخته می‌شود که در آن اصل برای تولید الیاف فوق باریک است. این فرایند هنگامی رخ می‌دهد که نیروهای الکتریکی موجود در سطح محلول یا مذاب بر کشش سطحی غلبه کند تا آن‌که در نهایت جت باردار الکتریکی از مجموعه خارج شود.

می‌توان ماده باردار را به وسیله نیروهای الکتریکی جهت و شتاب دارد و سپس بر روی صفحاتی یا به صورت اشکال کاربردی جمع‌آوری کرد. مورفولوژی محصول نهایی به پارامترهای تولید، نظیر غلظت محلول، شدت (قدرت) میدان الکتریکی و نرخ تغذیه محلول حاوی مواد اولیه، بستگی دارد [۲۱].

۳-۲ نانوسیم‌های مورد استفاده در طراحی الکترولیت‌های

پلیمری برای باتری‌های یون-لیتیوم

تا به امروز چندین نوع از نانوسیم‌ها با اهداف گوناگون در



شکل ۲ مقایسه هدایت یونی نانوذرات و نانوسیم‌ها در زمینه پلیمری [۳].

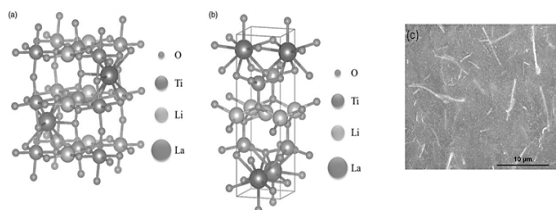
ساختارهایی با قطر چند ده نانومتر یا کم‌تر و طول از چند صد نانومتر تا میکرومتر و حتی میلی‌متر متغیر باشد [۲۰]. روش‌های تولید نانو ساختارهای تک‌بعدی به چهار دسته تقسیم می‌شود: رشد خودبه‌خودی، تولید بر پایه استفاده از قالب، لیتوگرافی، الکتروسیسی [۲۱].

۳-۱-۴ روش خودبه‌خودی (Spontaneous Growth)

روش خودبه‌خودی به عنوان روش پایین به بالا است و فرایندی است که نیروی محرکه آن از طریق کاهش انرژی آزاد گیبس یا پتانسیل شیمیایی تأمین می‌شود. در رشد خودبه‌خودی شرایط رشد، عیوب و ناخالصی‌های سطوح رشد، نقش مهمی را در تعیین مورفولوژی محصولات نهایی ایفا می‌کنند. روش‌های تولید بر پایه رشد خودبه‌خودی به سه دسته، تبخیر (یا انحلال)-چگالش، رشد بخار (یا محلول)-مایع-جامد (VLS یا SLS) و تبلور مجدد به کمک تنش تقسیم می‌شوند [۲۱].

نانوسیم‌های رشد یافته از طریق روش تبخیر-چگالش عموماً تک‌بلوری بوده، همراه با تعداد کمی از نواقص هستند. شکل‌گیری نانوسیم‌ها از طریق تبخیر یا انحلال-چگالش، به علت رشد ناهمسانگرد، غیریکنواخت است.

در روش‌های تولید بر پایه بخار-مایع-جامد، VLS، فاز ثانویه‌ای که عموماً به عنوان ناخالصی یا کاتالیزور در هنگام رشد بلور به طور هدفمند در جهت ویژه‌ای به طور مستقیم یا محبوس در فضای محدود وارد می‌شود. کاتالیزور، قطره مایعی را به وسیله خودش یا به وسیله آلیاژسازی با ماده رشد که به عنوان دام برای گونه‌های رشد عمل می‌کند، تشکیل می‌دهد. در نتیجه، گونه‌های رشد غنی شده که درون قطرات کاتالیزور قرار دارند بر روی سطح رشد رسوب می‌کنند که این موجب رشد تک‌بعدی می‌شود. تولید بر پایه تبلور مجدد به کمک تنش، توجه زیادی را در



شکل ۳ تصویر گرافیکی از سلول واحد مکعبی (a) و تراگونال (b) لیتیوم لانتان تیتانات LLTO [۲۵] و تصویر SEM برای الکترولیت کامپوزیتی با ۱۰wt% نانوسیم‌های LLTO [۱۹]

الکترولیت‌های پلیمری حالت جامد مشخص شده‌اند که با توجه به خواص فیزیکی و ویژگی‌های ساختاری، اثرات مختلفی در بهبود عملکرد نشان داده‌اند. تعدادی از این نانوسیم‌ها شامل: دی‌اکسید سیلیسیم یا سیلیکا (SiO₂) [۲۲]، اکسید آلومینیوم یا آلومینا (Al₂O₃) [۲۳]، اکسیدروی (ZnO) [۲۴]، منیزیم بورات [۱۵]، لیتیوم لانتان-زیرکونیم [۱] و لیتیوم لانتان تیتانات [۴]. جدول (۲) ویژگی‌های ساختاری نانوسیم‌های مورد استفاده در طراحی الکترولیت‌های پلیمری را نشان می‌دهد که در بهبود عملکرد الکترولیت‌های باتری لیتیوم-یون تأثیرگذارند [۲۱]. نانوسیم‌های LiLaTiO₃ (LLTO) ساختار سه اکسید

جدول ۲ ویژگی‌های ساختاری نانوسیم‌های رایج در تهیه الکترولیت‌های پلیمری حالت جامد.

ویژگی‌ها	فشرده‌گی آنیونی Anion packing	ساختار مولکولی (ساختار اولیه که این ساختار از آنها مشتق شده باشد)	عدد همسایگی Coordination number	مکان کاتیون‌ها Site Bye cations	نام ساختار	نانو سیم
بهبود خواص الکتروشیمیایی و مکانیکی [۲۲].	Hexagonal close packing		6 4	.Oct 1/2 .Tet 1/8	Olivine	SiO ₂
بهبود هدایت یونی، افزایش پویایی و تحرک پذیری الکترولیت‌های پلیمری [۲۳].	Hexagonal close packing		6	.Oct 2/3	Corundum	Al ₂ O ₃
انعطاف پذیر، بازده و کارایی بالا [۲۴].	Hexagonal close packing		4	.Tet 1/2	Wurtzite	ZnO
هدایت یونی، خواص مکانیکی مناسب و مقاوم در برابر حرارت [۱۵].	Triclinic		6	.Oct	Pyroborate	Mg ₂ B ₂ O ₅
بهبود هدایت یونی، بهبود استحکام مکانیکی [۱].	Cubic close-packing	Garnet, (A) ₃ (B) ₂ (C) ₃ O ₁₂ 	X: 8 Y: 6 Z: 4	X: 24 Y: 16 Z: 24	Garnet X ₃ Y ₂ Z ₃ O ₁₂	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂
هدایت یونی، عدد انتقال یون، پنجره الکتروشیمیایی وسیع، سازگاری با فلز لیتیوم [۴].	Cubic close-packing		12	.Oct 1/4	Perovskite	LiLaTiO ₃

جدول ۳ بهبود هدایت یونی زیرمجموعه های LLTO.

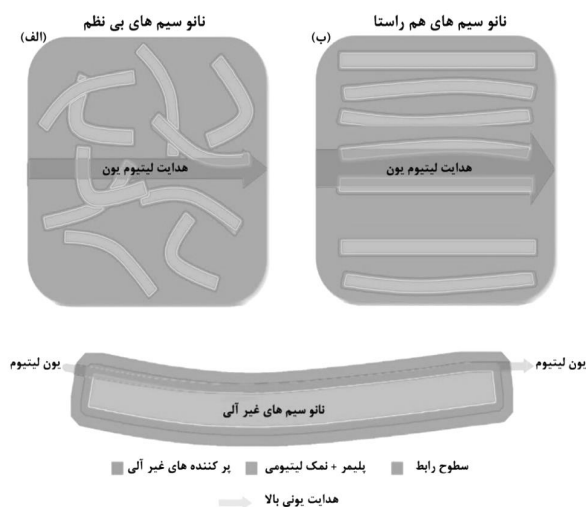
اجزا	هدایت یونی (RT)	سازوکار
$\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.555}\text{Nd}_{0.005}\text{TiO}_3$	$1/26 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$	Increase A-site disordered phase ⁹⁸
$\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.03}\text{Li}_{0.36}\text{TiO}_3$	$2/54 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$	8% A-site vacancy ¹⁰³
$\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Ge}_{0.008}\text{Ti}_{0.992}\text{O}_3$	$1/15 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$	Larger lattice parameter ¹⁰⁷
$\text{Li}_{0.36}\text{La}_{0.56}\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_3$	$2/95 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$	8% A-site vacancy ¹⁰³
$\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.543}\text{TiO}_{2.949}\text{F}_{0.051}$	$2/3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$	Expanded bottleneck ¹¹⁷

الحاق کاتیون‌های مختلف به جای A (یون‌های بزرگ معمولی) و B (یون‌های انتقال کوچک) خواص ماده دست خوش تغییر می‌شود و محلول جامد LLTO، در مقایسه با ساختارهای پروسکایت دیگر، دارای بیش‌ترین هدایت یونی است. جدول (۳) کاتیون‌های مختلف در ساختار پروسکایت و تأثیر آن در بهبود هدایت یونی را نشان می‌دهد [۲۵]. نانوسیم‌های مختلف در الکترولیت‌های پلیمری، اثرات و

پروسکایت (Perovskite) با فرمول عمومی ABO_3 و وزن مولکولی ۲۴۱/۷۱ است. شکل (۳) به ترتیب تصویر گرافیکی از سلول مکعبی و تراگونال LLTO و تصویر SEM نانوسیم‌های LLTO را در زمینه پلیمری نشان می‌دهد [۱۹، ۲۵] که دارای چگالی بالا، استحکام مکانیکی بالا و مقاوم به احتراق است. این ویژگی‌ها برای کاربرد در غشاها بسیار مهم هستند. مطالعات نشان می‌دهد در ساختار پروسکایت ABO_3 با

جدول ۴ اثر نانوسیم‌ها در الکترولیت‌های پلیمری باتری‌های یون لیتیوم.

اثر نانو سیم بر پایه الکترولیت‌های پلیمری	هدایت یونی و ظرفیت مخصوص	نانوسیم‌های افزودنی	پایه الکترولیت پلیمری
هدایت یونی، عدد انتقال یون، پنجره الکتروشیمیایی وسیع، سازگاری با فلز لیتیوم [۴].	$5/66 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$	نانوسیم LiLaTiO_3	PEO-PPC
بهبود خواص الکتروشیمیایی و مکانیکی [۲۲].	$4/58 \times 10^{-5} \text{ S/cm}^{-1}$	نانوسیم SiO_2	PEO-PPO
بهبود هدایت یونی، افزایش پویایی و تحرک پذیری الکترولیت‌های پلیمری [۲۳].	$1/5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}^{-1}$	نانوسیم Al_2O_3	PEO
بهبود کارایی و ظرفیت الکتروشیمیایی [۲۴].	$18/5 \text{ Fg}^{-1}$	نانوسیم ZnO	(P(VDF-TrFE
بهبود هدایت یونی، بهبود استحکام مکانیکی، مقاوم در برابر احتراق [۱۵].	$1/53 \times 10^{-2} \text{ S/cm}^{-1}$	نانوسیم $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$	PEO
بهبود هدایت یونی، بهبود استحکام مکانیکی [۱].	$2/39 \times 10^{-2} \text{ S/cm}^{-1}$	نانوسیم $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	PEO

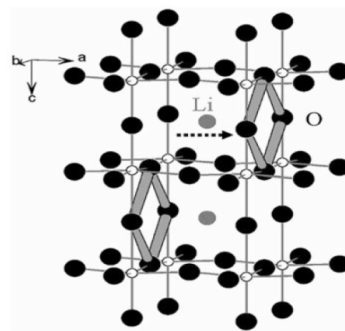


شکل ۵ مسیرهای بهبود هدایت یونی ممکن در اثر افزودن نانوسیم‌ها در الکترولیت‌های پلیمری را نشان می‌دهد [۳].

مهاجرت بهتر یون‌های لیتیوم را به دنبال دارد. شکل (۵) تصویر مسیرهای بهبود هدایت یونی در سطح نانوسیم‌ها و همچنین مجاری ایجاد شده در الکترولیت‌ها را نشان می‌دهد. بخش‌های الف و ب نشان می‌دهد هدایت یونی در نانوسیم‌های هم‌راستا شده بیش‌تر از سیم‌های نامنظم در بستر پلیمرها است که یکی از روش‌های مناسب برای بهبود هدایت یونی الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی است [۳]. به طور کلی، هدایت یونی در الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی به نوع پلیمر، درصد وزنی و جنس اجزاء، اندازه قطر، دمای کلسینه شدن و روش سنتز نانوسیم‌های LLTO مرتبط است. تحقیقات نشان می‌دهد سنتز نانوسیم‌های LLTO به روش الکترورسی، هدایت یونی بیش‌تری نسبت به روش‌های دیگر مانند سل ژل ایجاد می‌کند [۲۷]. پلیمرهای PEO و PVDF هدایت یونی بیش‌تری نسبت به سایر پلیمرها ایجاد می‌کند. جدول (۵) هدایت یونی و انرژی فعال‌سازی الکترولیت‌های کامپوزیتی با درصدهای متفاوتی از LLTO را نشان می‌دهد [۲۷] در جدول (۵) الکترولیت کامپوزیتی شامل ۳۰ درصد وزنی نانوسیم‌های LLTO، هدایت یونی بیش‌تری نسبت به ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی نانوسیم ایجاد می‌کند [۲۷].

۵ نتیجه‌گیری

بهبود عملکرد الکترولیت‌های پلیمری حالت جامد در باتری‌های یون لیتیوم به شاخص‌های مهمی چون هدایت یونی و خواص مکانیکی بستگی دارد. دستیابی به این عوامل و تعادل بین آن‌ها،



شکل ۴ طرح‌واره انتقال یون لیتیوم در ساختار LLTO [۲۵].

ویژگی‌های متفاوتی دارند. در جدول (۴) اثر نانوسیم‌های افزودنی مختلف بر الکترولیت‌های پلیمری باتری یون لیتیوم بررسی شده است. مقدار بلورینگی پلیمرها در اثر افزودن نانوسیم‌ها کاهش و به دنبال آن شکل‌گیری سایر روش‌ها به دما و زمان کم‌تری نیاز دارند و از طرفی چگالی بالا و فضای خالی کم‌تر در ساختارها و همچنین افزایش عدد انتقال یون لیتیوم، سبب افزایش هدایت یونی الکترولیت‌های پلیمری می‌شود. این موارد، سبب توجه بیشتر نسبت به سایر نانوسیم‌ها شده است [۲۶].

۴ هدایت یونی در الکترولیت‌های پلیمری حاوی نانوسیم‌ها

از آن‌جا که عملکرد الکترولیت باتری با هدایت یونی آن تعیین می‌شود، بی‌شک هدایت یونی الکترولیت‌های پلیمری، مهم‌ترین عامل برای به کارگیری در باتری‌های یون لیتیوم است. پژوهشگران نشان داده‌اند که لیتیوم‌لانتان تیتانات LLTO یکی از امیدوارکننده‌ترین مواد در الکترولیت‌های جامد با هدایت یونی بالا در حدود 1×10^{-3} S/cm در دمای محیط است که گزینه مناسبی برای باتری‌های نسل بعد به شمار می‌روند [۲۶]. سازوکار انتقال یون در ساختار LLTO شامل دو مرحله است، ابتدا یون‌های لیتیوم به دلیل انرژی فعال‌سازی پایین‌تر وارد مکانی خالی می‌شوند؛ سپس یون لیتیوم در فضای خالی که به وسیله چهار اکسیژن همسایه احاطه شده است، نفوذ می‌کند. شکل (۴) طرح‌واره سازوکار انتقال یون را نشان می‌دهد [۲۵]. بهبود هدایت یونی به واسطه افزودن نانوسیم‌های LLTO در الکترولیت‌های پلیمری، به دلیل مهاجرت یون‌های لیتیوم در بخش پلیمری، بین دو فاز نانوسیم و اجزای دیگر الکترولیت و نهایتاً هدایت یون‌های لیتیوم در ساختار LLTO است. این امر، افزایش عدد انتقال یون ناشی از کاهش مقدار بلوری شدن الکترولیت پلیمری و به دنبال آن شکل‌گیری مجاری بیش‌تر و

جدول ۵ هدایت یونی و انرژی فعال سازی الکترولیت های کامپوزیتی با درصدهای مختلفی از نانوسیم های LLTO.

انرژی فعال سازی	هدایت یونی	مقدار درصد وزنی نانوسیم (S/cm) (at 25°C)	نمونه
0.28 ± 0.01	1.7×10^{-6}	۱۰	PVDF-HEP/LiTFSI/LLTO(10)
0.25 ± 0.01	2.4×10^{-6}	۲۰	PVDF-HEP/LiTFSI/LLTO(20)
0.23 ± 0.02	4.0×10^{-6}	۳۰	PVDF-HEP/LiTFSI/LLTO(30)
0.22 ± 0.01	5.1×10^{-6}	$30 + \text{Li}_3\text{PO}_4$	PVDF-HEP/LiTFSI/LLTO(30)/ Li_3PO_4

در الکترولیت های پلیمری PEO با ویژگی های استحکام و انعطاف پذیری مناسب و هزینه ساخت پایین در کنار الکترولیت پلیمری PVDF با ویژگی های بلورینگی پایین، انعطاف پذیری مناسب و مقاوم به خوردگی بالا، بسیار تأثیرگذار بوده سبب بهبود هدایت یونی، خواص مکانیکی، افزایش عدد انتقال یون و بهبود خواص شیمیایی و الکتروشیمیایی می شود.

هنوز با مشکل روبرو بوده، نیازمند بهبود مستمر است. یکی از روش های پیشنهادی برای بهبود عملکرد الکترولیت های پلیمری حالت جامد، افزودن نانوسیم ها با ساختارهای فشرده پروسکایت، به زمینه های پلیمری است که برای بهبود هدایت یونی و خواص مکانیکی، مناسب است. در این میان، استفاده از نانوسیم های لیتیوم لانتان تیتانات LLTO و آمیخته سازی آن ها

مراجع

1. Wan Z., Low Resistance–integrated All-solid-state Battery Achieved by $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Nanowire Upgrading Polyethylene Oxide (PEO) Composite Electrolyte and PEO Cathode Binder, *Advanced Functional Materials.*, 29, 1805301, **2019**.
2. Yang M., and Hou J., Membranes in Lithium ion Batteries, *Membranes*, 2, 367-383, **2012**.
3. Liu W., *et al.*, Enhancing Ionic Conductivity in Composite Polymer Electrolytes with Well-aligned Ceramic Nanowires, *Nature Energy*, 2, 1-7, **2017**.
4. Zhu L., Zhu P., Yao S., Shen X., and Tu F., High-performance Solid PEO/PPC/LLTO-nanowires Polymer Composite Electrolyte for Solid-state Lithium Battery, *International Journal of Energy Research*, 43, 4854-4866, **2019**.
5. Liu J., Wu X., He J., Li J., and Lai Y., Preparation and Performance of a Novel Gel Polymer Electrolyte Based on Poly (Vinylidene Fluoride)/Graphene Separator for Lithium Ion Battery, *Electrochimica Acta*, 235, 500-507, **2017**.
6. Long L., Wang S., Xiao M., and Meng Y., Polymer Electrolytes for Lithium Polymer Batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 10038-10069, **2016**.
7. Kammoun M., Berg S., and Ardebili H., Flexible Thin-film Battery Based on Graphene-oxide Embedded in Solid Polymer Electrolyte, *Nanoscale*, 7, 41, 17516-17522, **2015**.
8. Zhang S.S., “A Review on the Separators of Liquid Electrolyte Li-ion Batteries,” *Journal of Power Sources*, 164, 351-364, **2007**.
9. Kang G.d., and Cao Y.M., Application and Modification of Poly (Vinylidene Fluoride)(PVDF) Membranes—a Review, *Journal of Membrane Science*, 463, 145-165, **2014**.
10. Raghavan P., *et al.*, Electrochemical Performance of Electrospun Poly (Vinylidene Fluoride-co-Hexafluoropropylene)- based Nanocomposite Polymer Electrolytes Incorporating Ceramic Fillers and Room Temperature Ionic Liquid, *Electrochimica Acta*, 55, 1347-1354, **2010**.
11. Zhu Y., *et al.*, Modification and Characterization of Electrospun Poly (Vinylidene Fluoride)/Poly (Acrylonitrile) Blend Separator Membranes, *Composites Part B: Engineering*, 112, 31-37, **2017**.
12. Iijima T., Toyoguchi Y., and Eda N., Quasi-solid Organic Electrolytes Gelatinized with Polymethyl-methacrylate and their Applications for Lithium Batteries, *Denki Kagaku*, 53, 8, 619-623, **1985**.
13. Elashmawi I., Alatawi N. S., and Elsayed N. H., Preparation and Characterization of Polymer Nanocomposites Based on PVDF/PVC Doped with Graphene Nanoparticles, *Results in Physics*, 7, 636-640, **2017**.
14. Abasipour M., Khajavi R., Yousefi A.A., M. Yazdanshenas I., and Razaghian F., Different Methods of Changing Piezoelectric Properties in Poly (Vinylidene Fluoride): A Review, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, 32, 283-301, **2019**.
15. Jin C., Metal Oxide Nanoparticles Induced Step-edge Nucleation of Stable Li Metal Anode Working Under an Ultrahigh Current Density of 15 mA cm⁻², *Nano Energy*, 45, 203-209, **2018**.
16. Zhu Y., Wang F., Liu L., Xiao S., Chang Z., and Wu Y., “Composite of a Nonwoven Fabric with Poly (Vinylidene Fluoride) as a Gel Membrane of high Safety for Lithium ion Battery, *Energy & Environmental Science*, 6, 2, 618-624, **2013**.
۱۷. ناجی، فولادوند، مارال، جوانبخت، مهران، بررسی عملکرد الکترولیت‌های پلیمری بر پایه پلی‌وینیلیدن فلئورید (PVDF) در باتری‌های یون لیتیم، فصلنامه علمی بسپارش، ۲، ۱۵-۲۶، **۱۳۹۸**.
18. Zhang P., Yang L., Li L., Ding M., Wu Y., Holze R., Enhanced Electrochemical and Mechanical Properties of PVDF-HFP-based Composite Polymer Electrolytes with SiO_2 Nanowires, *Journal of Membrane Science*, 379, 80-85, **2011**.
19. Liu W., Ionic Conductivity Enhancement of Polymer Electrolytes with Ceramic Nanowire Fillers, *Nano Letters*, 15, 2740-2745, **2015**.
20. Lupu N., *Nanowires: Science and Technology*. BoD–Books on Demand, National Institute of Research and Development for Technical Physics, Romania, **2010**.
21. Cao G., *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. Imperial College Press, *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 14676-14680, **2004**.
22. Liu Y., Liu Z., Huang D., Cheng M., Metal or Metal-Containing Nanoparticle@ MOF Nanocomposites as a Promising Type of Photocatalyst, *Coordination Chemistry Reviews*, 388, 63-78, **2019**.
23. Kwon S.J., Influence of Al_2O_3 Nanowires on Ion Transport in Nanocomposite Solid Polymer Electrolytes, *Macromolecules*, 51, 10194-10201, **2018**.
24. Yoo H., Park E., Bae J., Si Nanocrystal-Embedded SiO_x Nanofolds: Two-Dimensional Nanotechnology-Enabled High Performance Li Storage Materials, *Scientific Reports*, 8, 1-9, **2018**.
25. Sun Y., Guan P., Liu Y., Xu H., Li S., and Chu D., Recent

Progress in Lithium Lanthanum Titanate Electrolyte Towards All Solid-state Lithium Ion Secondary Battery, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 44, 265-282, **2019**.

26. Yang T., Li Y., and Chan C.K., Enhanced Lithium ion Conductivity in Lithium Lanthanum Titanate Solid Electrolyte Nanowires Prepared by Electrospinning, *Journal of Power*

Sources, 287, 164-169, **2015**.

27. Yang H., Bright J., Chen B., Zheng P., Chemical Interaction and Enhanced Interfacial ion Transport in a Ceramic Nanofiber-Polymer Composite Electrolyte for All-solid-state Lithium Metal Batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 7261-7272, **2020**.

آموزش دانشگاهی پلیمر در تایلند

هوری میوه چی

عضو هیئت مدیره انجمن پلیمر ایران

واژه‌های کلیدی:

آموزش
پلیمر
تایلند

صنعت می شوند و تقریباً ۵۰ درصد آن‌ها به عضویت هیئت علمی دانشگاه‌ها، به ویژه مراکز دانشگاهی جدید دور از مرکز، در می آیند و حدود ۲۰ درصد هم وارد پژوهشگاه‌های دولتی می شوند.

چشم انداز ملی تایلند

در حال حاضر آموزش علوم و فناوری پلیمر، در همه سطوح آموزشی مرحله سوم آموزش عالی، در تایلند صورت می گیرد. گرچه داده‌ها و اطلاعات از یک منبع متمرکز به دست نیامده است ولی گزارش‌های مورد نیاز از تک تک مراکز آموزشی، کالج‌ها و دانشگاه‌ها دریافت شده است.

مقدمه

در این مقاله مروری، به وضعیت و چشم انداز آموزش علوم و فناوری پلیمر در کشور تایلند پرداخته می شود. در این کشور، پنج کالج فناوری در رشته لاستیک، دیپلم علوم و فناوری لاستیک ارائه می دهند. چند دانشگاه مدرک کارشناسی علوم و فناوری پلیمر، لاستیک و یا مهندسی ارائه می دهند. تعدادی دانشگاه نیز در تایلند دوره‌های عالی را در علوم، فناوری و مهندسی پلیمر دایر کرده‌اند.

گواهی کارشناسی ارشد برای چندین دهه است که ارائه می شود و در حال حاضر چندین برنامه دکتری نیز مجوز لازم را دارند. بیشتر اساتید دانشگاه‌ها دارای مدرک دکتری از یک کشور توسعه یافته‌اند، گرچه دانش‌آموختگان خود تایلند به تدریج در صنعت استخدام می شوند.

در فرایند بررسی و مشاوره باید به جنبه‌های مختلف روند آموزش و تعلیم در مدارس تایلند توجه شود. در برنامه‌های آموزش عالی لازم است کمیت محدود سطح کارشناسی و مسائل فرهنگی نیز مد نظر قرار گیرد. هر سال بیشتر دانش‌آموختگان کارشناسی پلیمر و ۸۰ درصد کارشناسان ارشد آن نیز به صنعت راه می یابند. از دانش‌آموختگان دوره دکتری ۳۰ درصد وارد

دیپلم‌ها

جدول ۱ دیپلم دانشگاه سونگ کلارجب‌هات: فناوری لاستیک.

شروع	۱۹۸۷
تعداد دانشجویان در سال	۴۰
تعداد دانش‌آموختگان تا حال	۲۷۱
درصد ورود به صنعت	۸۰
درصد ورود به نهادهای دولتی	۱۰
درصد ورود به سطوح بالاتر علمی	۱۰

به دلیل این که تایلند یکی از کشورهای مهم تولید کننده لاستیک طبیعی است، دارای تاریخچه طولانی تدریس در رشته‌های مرتبط با لاستیک در کالج‌های فنی است. افزون بر برنامه‌های فنی در مدارس حرفه‌ای و کالج‌ها تعداد پنج کالج فنی مدرک قابل قبول دیپلم در علوم و فناوری لاستیک ارائه می‌دهد. نام این مراکز: ریونگ (Rayong)، چانتابوری (Chantaburi)، سی ساکت (Si Sa Ket)، ترانگ (Trang) و یالا (Yala) است. اما آمار جهانی روی فقط پلیمر برای تمام کالج‌ها و مدارس حرفه‌ای به آسانی قابل دسترسی نیست.

دانشگاه سونگ کلارجب‌هات (Songkla Rajabhat) نیز دیپلم می‌دهد که آمار آن در جدول ۱ آمده است.

برنامه‌های مدرک دانشگاهی و مراکز ویژه

چندین دانشگاه در تایلند مجوز دوره‌های رسمی علوم و فناوری پلیمر و مهندسی (BSc or BEng, MSc) را دارند و در بسیاری از دانشگاه‌ها شیمی پلیمر، فیزیک پلیمر یا مهندسی پلیمر ردر خلال برنامه‌های کارشناسی و کارشناسی ارشد تدریس می‌شود و یا پژوهش‌های پلیمری صورت می‌گیرد، ولی مدرک ویژه علوم و فناوری پلیمر اعطا نمی‌شود.

در تایلند با توجه به کمیت پوشش درسی کارشناسی، بنابر توصیه‌های بین‌المللی علم مواد، منطبق بر موضوعات کنگره ماکرومولکول آیوپاک، (IUPAC) پلیمر فقط در مقطع آموزش عالی ارائه می‌شود. تدریس آن به طور مشخص توسط افرادی با پیش زمینه شیمی صورت می‌گیرد که خود به خود تاکید دروس بر سنتز و ساختار مولکولی پلیمرهاست و مقداری ناکافی روی مبحث رابطه ساختار-خواص و فناوری پلیمر تدریس می‌شود. در موارد معدودی در مقطع کارشناسی دروس به زبان انگلیسی است. مباحث پلیمری در مقطع کارشناسی ارشد به بالا، تقریباً مشابه مدل‌های آمریکایی است. بیشتر دانشگاه‌ها ابتدا خواستار اجرای برنامه‌های علوم پلیمر در مقطع کارشناسی ارشد هستند قبل از این که به سطح دکترا بپردازند. اخیراً دانشجویان کارشناسی ارشدی که عملکرد خوبی نشان داده اند، به مقطع دکتری راه یافته‌اند. بعضی برنامه‌ها به عنوان برنامه‌های بین‌المللی شناخته شده‌اند و به زبان انگلیسی ارائه می‌شوند.

با توجه به اهمیت لاستیک طبیعی در اقتصاد تایلند تعداد ۴ مرکز در علوم و فناوری لاستیک موجود است. اول مرکز پژوهشی لاستیک در دانشگاه علوم و فناوری لاستیک (RTEC) در ماهیدول (Mahidol) است، مرکزی که قطب اصلی برنامه علوم و فناوری در دانشکده شیمی است. اجرای این برنامه

پلیمری در اواخر دهه ۸۰ آغاز شد و تا کنون هم این فعالیت ادامه دارد و به تازگی عنوان مرکز بین‌المللی را توسط وزارت آموزشی تایلند دریافت کرده است.

RTEC با هدف اجرای یک برنامه با کیفیت خوب پژوهشی و توسعه روی لاستیک‌ها به ویژه لاستیک طبیعی تاسیس شد که بتواند به توسعه قابلیت‌های بومی در صنعت تایلند بپردازد. از آن جا که لاستیک در بخش جنوبی تایلند کشت می‌شود، آموزش مرتبط با آن نیز در سه مرکز دانشکده علوم دانشگاه سونگ کلا (Songkla) انجام می‌شود، که این مرکز بر انتقال فناوری محصولات لاستیک طبیعی متمرکز است. این مرکز در سال ۲۰۰۴ شروع به فعالیت کرده و اخیراً با تاریخچه سنی صنعت لاستیک مقایسه شده است این مرکز واحد ویژه‌ای است برای پژوهش و انتقال مناسب فرایندهای جدید که پشتیبان فعالیت‌های مختلف (شامل کشت لاستیک) در مناطق جنوبی است. دانش‌آموختگان و دانشجویان از این مراکز فرصت هم‌اندیشی با سایر متخصصان در محیط دانشگاه را دارند. این مراکز به قدر لازم درگیر توسعه صنعتی کشور نیستند که وجه غالب تمام دانشگاه‌های جهان است و به فرهنگ تایلند نیز مرتبط است که همواره مورد بحث است. به عنوان استثنا برنامه علوم و فناوری پلیمر در دانشگاه ماهیدول (Mahidol) است. در این دانشگاه دوره‌های اجباری شیمی پلیمر، فیزیک پلیمر و فناوری پلیمر تدریس می‌شوند و با وجود تعداد اندک دانشجو و نیز استاد، همبستگی بین این سه موضوع برقرار شده است. این برنامه‌ها مشکل‌تر از برنامه‌های مشابه در اروپا نیست ولی نتایج آن‌ها مهم‌تر است، زیرا وضعیت استخدام دانش‌آموختگان در صنایع تایلند نیاز به هماهنگ‌سازی بین رشته‌ای است. در مورد کالج شیمی نفت دانشگاه چولالانگ کورن (Chulalong korn) لازم به ذکر است که این دانشگاه فعالیت‌های پژوهشی در سطح بسیار بالایی را اجرا می‌کند ولی پوشش موضوع به وسعت دانشگاه ماهیدول نیست.

جدول ۲ برنامه های کارشناسی ارشد در لاستیک و علوم فناوری پلیمر و مهندسی.

SU	RMUTSV	SUT	SKRU	UBU	MJU	PSU (Pattani)	PSU (Hat yai)	نام دانشگاه
۱۹۹۲	۲۰۰۶	۱۹۹۳	۱۹۹۹	۲۰۰۷	۲۰۰۴	۱۹۸۵	۱۹۹۰	شروع
۱۶۰	۳۰	۹۰	۲۵-۳۰	۲۰	۳۰	۵۵	۳۰-۵۰	تعداد دانشجویان در سال
۲۱۷۳	۲۷۰	۶۵۶	۱۴۹	۶۰	۱۸۰	۵۸۵	۵۴۰	دانش آموخته
۴۸	۸۰	۹۰	۹۰	۹۰	۸۰	۸۵	۵۰	درصد در صنعت
۲	۱۰	۲	۵	-	-	۱۰	۲۰	درصد به مراکز دولتی
۴۸	۱۰	۸	۵	۱۰	-	۵	۲۰	درصد به درجات بالاتر

نام کامل اسامی اختصاری:

PSU: دانشگاه پرنس سونگ کلا- دانشکده پاتانی (فناوری لاستیک)، MJU: دانشگاه ماژو (علوم و فناوری لاستیک)، UBU: دانشگاه اوبون راجاتانی (علوم و فناوری لاستیک)، SKRU: دانشگاه سونگ کلارجهات (لاستیک و فناوری پلیمر)، SUT: دانشگاه مهندسی سوراناری، RMUTSV: (دانشگاه فناوری پلیمر)، SU: دانشگاه سیل پاکورن (کارشناسی در مهندسی پلیمر).

برنامه های مقطع کارشناسی

کینگ مانگوت (King Mongkut) در بانگوک و لادکرابانگ (Thonburi, North Bangkok, Lad Krabang) و دانشگاه سریناکارینورت (Srinakarinwirote) هستند.

برنامه های مقطع کارشناسی ارشد

هفت دانشگاه در حال حاضر مجوز ارائه دوره کارشناسی ارشد در علوم و فناوری پلیمر را دارند. وضعیت و آمار تعداد دانشجوی و دانش آموختگان و استخدام آن ها در جدول ۳ آمده است.

چند دانشگاه کارشناسی ارشد را در علوم و فناوری لاستیک و مهندسی پلیمر ارائه می دهند. اسامی دانشگاه های مطرح در جدول ۲ درج شده است.

از دانشگاه های یاد شده از تعداد ۴۶۵-۴۴۰ دانش آموخته در هر سال بیشتر آنان مستقیم وارد صنعت می شوند.

در بین بسیاری از مراکز دانشگاهی که مدرک علوم و فناوری پلیمر ارائه می دهند، سه مورد مدرک شیمی صنعتی با تاکید بر فناوری پلیمر ارائه می دهند. مهم ترین آنها سه دانشگاه فنی

جدول ۳ برنامه های کارشناسی ارشد در علوم و مهندسی پلیمر و فناوری.

SU	SUT	KKU	KMITL	PSU (Pattani)	PSU (Hat yai)	PPC-CU	MU	نام دانشگاه
۲۰۰۱	۲۰۰۰	۲۰۰۳	۲۰۰۴	۱۹۹۸	۲۰۰۳	۱۹۹۳	۱۹۸۸	شروع
۱۲	۱۰	۵	۱۰	۱۰	۱۰	۳۰	۲۰	تعداد دانشجویان در سال
۱۲۴	۳۸	۳۰	۸۰	۷۸	۲۵	۵۰۵	۲۳۴	دانش آموخته
۲۸	۹۰	۱۰	۹۰	۶۰	۳۶	۶۵	-	درصد در صنعت
۶	۲	۶۰	-	۳۰	۲۸	۱۰	-	درصد به مراکز دولتی
۱۲	۸	۳۰	-	۱۰	۱۰	۲۰	-	درصد به درجات بالاتر

نام کامل اسامی اختصاری:

MU: دانشگاه ماهیدول (علوم و فناوری پلیمر)، PPC-CU: کالج شیمی نفت دانشگاه جولانگ کورن، PSU: دانشگاه پرنس سونگ کلا (دانشکده هات یای علوم و فناوری پلیمر) و دانشکده پاتانی (فناوری پلیمر)، KMITL: کینگ مانگوت (پژوهشگاه فناوری) در لادکرابانگ، KKU: دانشگاه خوهن کاین (علوم فناوری پلیمر)، SUT: دانشگاه فناوری سوراناری، SU: دانشگاه سیلپا پاکورن برنامه های مهندسی پلیمر ارائه می دهد.

در روزگار تیره جنگ جهانی دوم نرفته است، در نتیجه صنعت لاستیک تایلد طی سال‌های ۱۹۵۰ و ۱۹۶۰ به رخدادهای بزرگ در شیمی و فیزیک پلیمرها عنایت لازم نداشته است. از دیدگاه پژوهش در لاستیک هم تایلد هیچ کوشش قابل رقابتی با دانشگاه‌های آکرون آمریکا یا منچستر در انگلستان نداشته است و یا پژوهشگاهی که بتواند با کالج ملی لاستیک (دانشگاه شمال لندن) برابری کند. از آن غمناک‌تر این که این کشور طی سال‌های ۱۹۷۰ و ۱۹۸۰ میلادی، بزرگترین مصرف‌کننده تایر خودرو که توسط شرکت‌های نامدار خارجی تولید می‌شوند بوده است. هم اکنون کل صنعت لاستیک تایلد از فناوری‌های دست دوم وارداتی استفاده می‌کند و تعداد اندکی واحد پژوهشی در صنعت بومی وجود دارد. اضافه بر آن تا سال ۱۹۹۰ همکاری بین صنعت و دانشگاه‌ها در پایین‌ترین میزان ممکن بوده است. امروزه گرچه همکاری صنعت و دانشگاه بسیار فزونی یافته، اما صنعت لاستیک نمونه‌ای قدیمی از بخش اقتصادی مهمی است که در "قفس درآمد متوسط" گرفتار شده است و موضوعی است که آموزش مرتبط با لاستیک را در دانشگاه‌ها با مشکل روبرو کرده است. از آنجا که بیشتر دانش‌آموختگان به استخدام دانشگاه در نمی‌آیند باید به دنبال محیط کاری باشند که دارای انعطاف پذیری چند جانبه باشد.

ب- آمادگی صنعت پلاستیک

چهار دهه پیش صنعت پلاستیک در تایلد کاملاً منحصر به تولید پلی‌اتیلن و پلی‌وینیل کلراید بود. از آن زمان تا بحال تقریباً تمام صنایع پلاستیک در تایلد تولید و فراورش می‌شوند.

جدول ۴ برنامه‌های دکتری در علوم فناوری و مهندسی پلیمر.

نام دانشگاه	MU	PPC-CU	PSU (Hat yay)	PSU (Pattani)	SUT	SU
شروع	۱۹۹۸	۱۹۹۷	۲۰۰۵	۲۰۰۳	۲۰۰۰	۲۰۰۸
تعداد دانشجویان در سال	۵	۱۰	۵	۵	۵	۲
دانش آموخته	۴۰	۸۵	۶	۱۳	۷	۴
درصد در صنعت	۵۰	۴۵	۱۷	۳۸/۵	۵۰	۲۵
درصد به مراکز دولتی	۵۰	۴۰	۶۰	۶۱/۵	۵۰	۷۵
درصد به درجات بالاتر	-	۱۰	-	-	۰	۰

نام کامل اسامی اختصاری:

MU: دانشگاه ماهیدول (علوم و فناوری پلیمر)، PPC: کالج نفت و پتروشیمی جولانگ کورن (علوم پلیمر)، PSU: دانشگاه پرنس سونگ کلا- دانشکده هات یای (علوم پلیمر) و پاتانی (فناوری پلیمر)، SUT: دانشگاه فناوری سوراناری، SU دانشگاه سیلپاکورن.

برنامه‌های مقطع دکتری

تعداد ۵ دانشگاه (یک مورد آن شامل ۲ دانشکده) برنامه‌های دکترای پلیمر را دایر کرده‌اند. نام دانشگاه‌ها و مراکز پژوهشی در رشته پلیمر در جدول ۴ آمده است. در این دانشگاه‌ها در هر سال از تعداد ۳۲ دانش آموخته دکتری، نیمی از آن‌ها وارد صنعت می‌شوند.

مشاغل دانش‌آموختگان پلیمر

دانش‌آموختگان تازه وارد به صنعت متوجه می‌شوند که باید مهارت‌های خود را در بسیاری موارد به صورت غیر منتظره بکار ببندند. از طرفی دیگر از آنجا که پژوهش‌های پلیمری با حمایت دانشگاه انجام می‌شود دانشجویان نه تنها باید رضایت اهداف آکادمی خود را محقق کنند، بلکه توانایی گذر از "قفس درآمد متوسط" را نیز دارا باشند.

الف- آمادگی صنعت لاستیک

تایلد یکی از کشورهای درجه یک تولیدکننده و هم صادرکننده لاستیک و در ردیف نهم تولیدکننده محصولات لاستیکی جهان قرار دارد. در نتیجه جای تعجب نیست که دارای صنعت لاستیک پیشرفته باشد و دانش‌آموختگان متعددی را استخدام کند. با وجود این که ذخیره زیاد لاستیک طبیعی موضوعی مثبت و شادی‌آوری است اما باعث زیان‌هایی شده است. توجه به توسعه، نشان دهنده ضرورت توجه به آموزش پلیمر بسیار فراتر از وضع موجود است. تایلد با دسترسی به لاستیک طبیعی به مسیر انتخاب سنتزهای پلیمری همانند آلمان، انگلستان و آمریکا

به دست می‌آورند. در نتیجه جوانان کاملاً نا آشنا با حجم وسیع پژوهش پلیمر بعد از جنگ جهانی دوم و سه دهه بعد از آن انگیزه پویش موضوع‌های مختلف را از دست داده‌اند.

برنامه های آکادمیک دانشجویان

تا سال های اخیر برای بیشتر دانشجویان گذراندن دوره کارشناسی ارشد ۹ سال به طول می‌انجامید و ۳ سال نیز برای انجام پژوهش و سپس ۱ سال پس از آن برای ارائه رساله دکتری. این در کل ۹ سال در دانشگاه (رساله معمولاً هنگام استخدام نوشته می‌شود) پس از ترک دبیرستان است. در حال حاضر بعضی دانشگاه‌ها شرایط ورود به دکتری را پس از اخذ کارشناسی ارشد آسان تر کرده‌اند. برای آنان که نمرات و نتایج عالی در دانشگاه به دست آورند از کارشناسی ارشد به دکتری منتقل می‌شوند. در دانشگاه ماهیدول (Mahidol) و کالج نفت و پتروشیمی دانشگاه چولالانگ کورن رساله پژوهشی به زبان انگلیسی نوشته می‌شود که دانشجویان تایلندی را با مشکل روبرو کرده است. بیشتر دانشجویان نگارش رساله را تا پایان کار پژوهشی به تعویق می‌اندازند که هم مشکل‌تر و هم وقت گیرتر است. همچنین در بیشتر دانشگاه‌ها باید دانشجو حداقل یک مقاله در یک نشریه بین‌المللی قبل از پایان دکتری به چاپ برساند.

وسعت دید و چشم‌انداز دانشجویان

باید توجه داشت، در کشوری با درآمد متوسط، برنامه آموزشی علوم و فناوری پلیمر فقط در ارتباط تنگاتنگ با تولید صنعتی می‌تواند مفید باشد و توسعه یابد. متأسفانه بیشتر اساتید دانشگاه‌ها و اغلب دانشجویان به این واقعیت توجه ندارند، در نتیجه تمرکز دانشجویان بیشتر معطوف به زمینه پژوهشی و تخصص استاد راهنما است. این پدیده با وجود دوره‌های اجباری هم در کارشناسی ارشد و هم دکتری که دارای زمینه‌های مختلف پلیمری‌اند تجلی پیدا می‌کند.

پیشینه و توانایی دانشجویان

بیشتر دانش‌آموختگان با مدرک کارشناسی در رشته شیمی یا علم مواد پس از ۴ سال وارد کارشناسی ارشد می‌شوند. در دوره کارشناسی از دانش عمیق به حد لازم در سطح دانشجویان دیگر کشورها برخوردار نیستند. موضوع عمق دانش روی موضوع پلیمر با دوره‌های اجباری دانش‌آموختگی تکمیل می‌شود. نبود دانش کافی از موضوع مورد نظر در بیشتر علوم فیزیکی مسائل متعددی را به همراه دارد. دانشجویان دوره بالاتر از کارشناسی از عهده سنتز و تعیین ساختار برمی‌آیند ولی روی موضوع‌های

بنابراین مسئله را کجا باید ببینیم؟ داستان همان است که تشریح شده است. تقریباً تمام صنایع بر اساس فناوری وارداتی است. پژوهش صنعتی بسیار در مقیاس اندک است. هرکار مرتبط با دانشگاه بنیادی است و در ایجاد پل ارتباطی با فناوری علوم کاربردی با مشکل مواجه می‌شود.

دانش‌آموختگان به ویژه در رشته شیمی به آسانی زیر بار حل پیچیدگی‌هایی صنعت نمی‌روند. همان طور که قبلاً اشاره شد کشورهای که در "فقس درآمد متوسط" گیرافتاده‌اند پژوهش صنعتی آن‌ها نسبت به کشورهای پیشرفته از تمرکز کمتری برخوردار است. اما فعلاً تعدادی شرکت بزرگ شروع به سرمایه‌گذاری در پژوهش بومی کرده‌اند. با وجود این بسیاری از موضوع‌های پژوهشی مرتبط با صنعت باید در دانشگاه انجام شود. اخیراً همکاری موثر اندکی بین برنامه‌های پژوهشی دانشگاهی و نیاز به پژوهش صنعتی دیده می‌شود. خوشبختانه این وضعیت در حال تغییر است و رشد تدریجی در همکاری شروع شده گرچه آنچنان گسترده نیست.

آموزش در تایلند

این فصل به تجربه، رضایتمندی و مسائل آموزش تکمیلی علوم پلیمر می‌پردازد.

امکانات

در تمام دانشگاه‌ها سالن‌های سخنرانی دارای تهویه و وسایل ضروری سمعی و بصری وجود دارد. در دانشگاه‌های بزرگتر و با قدمت بیشتر تمام امکانات همانند کشورهای توسعه یافته دنیا وجود دارد. در صورتی که در دانشگاه‌های جدیدتر و کوچک تر وسایل آزمایشگاهی تخصصی برای کار روی پلیمر جامعیت و فراگیری دانشگاه‌های اروپایی را ندارند.

دانشگاه‌های جامع تاسیس یافته مبالغ زیادی برای منابع کتابخانه‌های بزرگ هزینه کرده‌اند. با وجود این دانشگاه‌های جدید در تایلند مانند سایر جاهای دیگر دو دهه اخیر قادر نیستند که برای کتابخانه با منابع متمرکز علمی هزینه زیادی بپردازند. در عین حال سازمان مدیریتی آموزش عالی هزینه اشتراک بعضی مجلات را برای دانشگاه‌ها در نظر گرفته است، گرچه موضوع‌های مرتبط با علوم و فناوری پلیمر را به اندازه نیاز نمی‌پوشاند. این کمبود اطلاعات از طریق اینترنت تا حدودی رفع شده است. به عنوان بخشی از فرهنگ جوانان استفاده از رایانه به جای کتاب باعث شده که آنان کمتر به کتابخانه مراجعه کنند. در نتیجه انتشارات دوره ای را برای دریافت اطلاعات روز پویش نمی‌کنند و به ندرت هم اطلاعات ۱۰ سال قبل را

نیز عواملی این مشکل را تشدید کرده است. اول این که در فرهنگ تایلند احترام کوچکترها به بزرگترها و لزوم دستگیری بزرگترها از کوچکترها واجب است. جنبه مثبت آن توسعه پیشرفت هماهنگ است و جنبه منفی آن یک شکل مشخص از رودربایستی با نزدیکان و رفقا است. جنبه خوب آن احترام زیاد به معلم است که تدریس را حرفه‌ای افتخارآمیز و شادی‌آور می‌کند، در جایی که در بعضی از کشورهای فقیر شغل معلمی با دید پایین نگاه می‌شود. اما جنبه منفی آن جلوگیری از سؤال کردن و نقش فعال در یادگیری است. در این صورت طرح سوال با هدف درک درست مطالب ناممکن است. تا حدی که سؤال از معلم به معنای اینست که وی نتوانسته موضوع را خوب تفهیم کند. در مورد رودرویی با اساتید خارجی نشانه علم که تمایل به طرح سؤال است با شرم و خجالت و عدم اطمینان بنفس نیز همراه است. در نتیجه کلاس‌ها از محیط تحلیل‌گری بی‌بهره‌اند. بنابراین در رابطه با دانشجویان، توجه مثبت به این جنبه، با هدف تربیت و شکوفایی و برخورداری از قدرت نقد و انتقاد باید مد نظر قرار گیرد. البته این ترسیم از وضع آموزش تایلند به این معنا نیست که آموزش تایلند منفی است بلکه دانشجویان ما بسیار مشتاق یادگیری و فراگرفتن مطالب همانند کشورهای توسعه یافته‌اند. در بسیاری مواقع واکنش خوبی نسبت به تلاش‌های مدرسان دارند و سپاسگزاری قلبی عمیقی نسبت به آنان ابراز می‌کنند.

جنسیت

در تایلند تعداد دختران و خانم‌های علاقمند به شیمی فیزیک و علوم پلیمر از تعداد مردها بیشتر است. این پدیده در دوره‌های تحصیلات عالی واضح است و عکس آن در اروپا وجود دارد. غالباً گفته می‌شود که در مدارس تایلند دختران از پسرها کوشاترند و بیشتر به دروس خود می‌پردازند. این وضعیت تا سطح دانشگاه ادامه دارد ولی الزاماً در مقطع تحصیلات عالی صدق نمی‌کند. اما به این معناست که تعداد بیشتری از خانم‌ها نسبت به مردان، به نیروی کار پیشرفته تر پلیمری تبدیل می‌شوند. دانشجویان در مقطع کارشناسی باید با لباس یکنواخت (یونیفرم) باشند و خیلی مسئله عجیبی نیست. دانشجویان مقاطع بالاتر آزاد لباس می‌پوشند ولی باید به مقررات نانوخته‌ای توجه داشته باشند. مثلاً از لحاظ اخلاقی انتظار نمی‌رود که خانم‌ها با شلوار در کلاس باشند، گرچه در آزمایشگاه بیشتر آنان با شلوار هستند.

نتیجه‌گیری

در تایلند برنامه‌های خوب آموزشی در علوم و فناوری پلیمر و

فیزیکی در برقراری ارتباط بین ترمودینامیک، سرعت واکنش و اعداد کمپلکس با مشکل مواجه می‌شوند. همانند بیشتر کشورهای دنیا ضعف آمادگی در محتوای آموزشی با مقررات از پیش تعیین شده و امتحان‌های مدرسه‌ای و کارشناسی دانشگاهی تشدید می‌شود. این موضوع به ویژه در تایلند امید بخش نیست. دانشجویان طبق طرح‌های از پیش تعیین شده تعلیم می‌بینند و نمره قبولی نیز می‌گیرند و پس از آن یا فراموش می‌کنند و یا بخشی از مطالب در ذهن آنان هیچ ارتباطی با دانش‌های دیگر پیدا نمی‌کند. آموزش به سبک اروپایی در تایلند همواره بر ارتباط بین یادگیری مطلب با تجربه علمی در ابعاد وسیع تر آن تاکید می‌شود. در بعضی برنامه‌های حمایتی بین‌المللی برگزاری دروس به زبان انگلیسی است. با وجود آموزش ۱۲ سال انگلیسی در مدرسه (حتی قبل از آن در کودکان) و پس از آن با راهنمایی‌های اجباری در دانشگاه، دانشجویان از ایجاد ارتباط و یادگیری و تفهیم مطالب به زبان انگلیسی ناتوان هستند. برای مدرسان تدریس به انگلیسی مشکل است زیرا هدف آموزش در بدو امر تسلط به علوم و فناوری پلیمر است و نه توانمند سازی به زبان انگلیسی. تعداد زیادی از دانش‌آموختگان در رساندن فهم مطلب با سایر دانشجویان کشورهای دیگر مشکل پیدا می‌کنند. دانشجویانی که سعی می‌کنند با انگلیسی تفهیم مطلب کنند همزمان با تمرکز روی ابعاد عالی آموزش نمی‌توانند از عهده تحلیل و تفسیر مسئله برآیند. این مسئله ارتباط نزدیک با مسئله اصلی آموزش تایلند و عدم توانایی در قدرت تثبیت تفکر نقد و انتقاد و تحلیلی دارد. آن دسته از دانشگاه‌هایی که برنامه تدریس پلیمر دارند بطور مشخص نمی‌توانند شیمی را با فناوری به طرز موفقیت آمیزی ربط دهند. در نتیجه دانشجویان آمادگی لازم را برای مواجه با مسائل بین رشته‌ای که در صنعت با آن مواجه هستند، ندارند.

مباحث فرهنگی

فرهنگ تایلند هم دارای مشکلات و هم نکات مثبت خوب در تعلیم دانش‌آموختگی عالی است. مشکل اصلی عدم موفقیت کل سامانه آموزشی تایلند در آموزش بزرگسالانی است که بتوانند ظرفیت نقد پردازی را به وجود بیاورند. تایلند هزینه ملی زیادی از کل ناخالص کشور را برای آموزش مصرف می‌کند که با مقایسه سایر کشورهای آسیا خوب است ولی از نتایج آن رضایت خوبی به دست نیامده است. در واقع مسائل خوب تشخیص داده شده است، اما راه حلی برای رفع مشکلات ارائه نشده است. این نبود توانایی در امر نقد و تحلیل، شاخصه دانشجویان در آموزش عالی تایلند در علوم پلیمری است. از لحاظ فرهنگی

علاوه بر آن هم در تعلیم و آموزش و هم پژوهش دانشگاه‌ها سعی می‌کنند که روش نظام‌مند کشورهای پیشرفته را اجرا کنند در حالی که متناسب با درآمد و حقوق متوسط کشور تایلند نیست.

منبع

Macromol. Symp.2015, 355, 82-89.

DOI: 10.1002/masy.201500038.

مهندسی در همه مقاطع دیپلم، کارشناسی ارشد و دکتری وجود دارد. تعداد دانش‌آموختگان برای رفع نیازهای فعلی صنایع پلاستیک و لاستیک کافی است. اما پژوهش در لاستیک هنوز بسیار اندک است تا بتواند سطح درآمد متوسط را شکسته، به شرایط بهتری برسد. در هر حال ارتباط بین دانشگاه و صنعت در حال رشد است، گرچه دور از کیفیت مورد نظر است تا نیازهای توسعه‌ای کشور را برآورده کند.