



مجله علمی و تکنولوژی

فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال پنجم، شماره ۴
شماره پیاپی ۲۰، زمستان ۱۳۹۹، بهار، ۲۵۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



شناسنامه |

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوكبی

سر دبیر:

دکتر محمدرضا مقبلی

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

فهرست مطالب |

۳ ... سخن نخست «

مقالات علمی «

۵ مروری بر کاربرد نانوذرات مغناطیسی با پوشش

هانیه سادات غزالی، سید مرتضی نقیب

۱۵ مخازن کامپوزیتی گاز طبیعی فشرده

زهره طاهرخانی

۲۵ مروری بر روش های اندازه گیری سریع مقاومت

زهره یعقوبی، کمال افزلی، عبدالحنان سپاهی، رضا راشدی

۳۵ میکروکره ها، روش های ساخت، مشخصه یابی و

فاطمه مولوی، فرناز منجم زاده

۴۵ مروری بر روش های پیش بینی و تخمین ویژگی نمونه ها

سید محمدرضا میلانی حسینی، سید مجید هاشمیان زاده، بیتا یاراحمدی

۵۹ مروری بر الاستومرهای گرمانرم: انواع، خواص

احسان عالی خانی، محسن محمدی

۶۷ آخرین پیشرفت ها برای افزایش عملکرد چرخ دنده های

رسول محسن زاده

تبلیغات «

۷۳

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

اعضای هیئت تحریریه

شروین احمدی

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

فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Afshar@aut.ac.ir

محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mhkish@aut.ac.ir

اعظم رحیمی

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

مهدی رزاقی کاشانی

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

فاطمه رفیع منزلت

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

احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Ramazani@sharif.edu

اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Akbar.shojaei@sharif.edu

محمد حسین نوید فامیلی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Nfamili@modares.ac.ir

فرهنگ عباسی

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

مهرداد کوکبی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Mehrir@modares.ac.ir

نادره گلشن ابراهیمی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس
Ebrahimn@modares.ac.ir

فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Goharpey@aut.ac.ir

محمد رضا مقبلی

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

حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mirzadeh@aut.ac.ir

مهدی نکومنش حقیقی

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

ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Evf@modares.ac.ir



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

سخن نخست ...

پلیمر ایران و راه آینده

وقتی به حافظه تاریخی خود در خصوص تاریخچه پاگیری نظام آموزشی مهندسان پلیمری در پلی تکنیک تهران (دانشگاه صنعتی امیرکبیر) رجوع می‌کنم، اساتید جوان تازه ورود تحصیل کرده در خارج از کشور، همچون استاد دکتر محمدعلی سمسارزاده، استاد دکتر هرایرقره‌پتیان و مهندس ماسیس اکبریان را به خاطر می‌آورم که در دانشکده مهندسی نساجی در کنار اساتید فعال و آینده‌نگر دانشکده همچون استاد دکتر محمد حقیقت‌کیش، استاد دکتر پرویز نورپناه، استاد دکتر میرهادی سیداصفهان‌ی، با همکاری استاد دکتر عباس ایت‌اللهی، استاد دکتر هوشمند بهزادان و استاد دکتر محسن حاج شریفی و خانم مهندس آذر دیوشلی را به خاطر می‌آورم که در سال ۵۵-۵۴ پایه‌گذار نظام آموزشی علوم و تکنولوژی پلیمر در ایران به صورت رسمی در دانشکده مهندسی نساجی بودند. تولید الیاف مصنوعی در ایران و وجود صنایع تایرسازی و پلاستیک در این تصمیم بی‌تردید بی‌تأثیر نبوده‌است. با پیوستن اساتید پرتلاش بعدی همچون استاد دکتر فرامرز افشار طارمی، استاد دکتر علی اصغر کتاب و استاد دکتر حسین نازکدست و حمایت‌های همه‌جانبه و بی‌دریغ و همیشگی استاد دکتر حمید میرزاده و استقبال دانشجویان به این رشته راهبردی در قبل از انقلاب اسلامی و بویژه پس از پیروزی آن و بازگشایی دانشگاه‌ها پس از انقلاب فرهنگی رسماً رشته مهندسی پلیمر در دانشگاه صنعتی امیرکبیر ابتدا در گروهی مستقل و سپس در دانشکده‌ای نوساخت موجودیت یافت و از آن زمان تا کنون، توسعه کمی همه‌جانبه‌ای در دانشگاه‌ها و پژوهشگاه‌های مختلف کشور پیدا کرده است و از نقطه نظر کیفی در کلیه مقاطع تحصیلی کارشناسی، کارشناسی ارشد، دکترا و پس‌ادکترها به صورت گسترده در تمامی زمینه‌های آموزشی و پژوهشی پیشرفته مورد نیاز کشور رشد یافته و فعال است، به طوری که امروزه در جامعه جهانی پلیمر، خانواده پلیمر ایران جایگاه با ارزش و در خور توجهی یافته است.

اینک پس از طی سال‌های خسارت بار جنگ تحمیلی و با تحمل تحریم‌های ظالمانه که هنوز توسط استکبار جهانی به سرکردگی شیطان بزرگ آمریکای جهان‌خوار اعمال می‌شود، خوشبختانه در زمینه صنایع مادر پتروشیمیایی و تولید پلیمرهای پر مصرف، کشور از زیرساخت‌های مستحکمی برخوردار است به طوری که صنایع پایین دستی پلیمر را از خارج بی‌نیاز کرده، حتی مازاد محصولات را صادر می‌کند. صنایع متعدد تبدیل پلیمرها و صنایع لاستیک و تایرسازی کشور هم از توسعه خوبی برخوردار شده و توانسته است اکثر نیازهای کشور را تولید و تامین کند. در این میان نقش دانشگاه‌ها و مراکز آموزشی و پژوهشی کشور در تربیت نیروی انسانی مولد و کارآفرین مناسب صنایع پتروشیمیایی و پلیمری، بسیار تعیین کننده و راهبردی بوده و هست. در حال حاضر، برای توسعه بیش از پیش کشور، لزوم توجه بیشتر به گرایش‌های پلیمری کاربردی، منطبق بر نیازهای صنایع داخلی کاملاً احساس می‌شود. از طرف دیگر واقعیت‌های اجتماعی نظیر رکود اقتصادی ناشی از تحریم‌های ظالمانه و سوء مدیریت‌های اجرایی، کاهش نرخ رشد جمعیت، اشتغال‌زدایی و مسائلی از این قبیل، ضرورت پرداختن به آمایش علوم و مهندسی پلیمر، با عنایت به مراکز متعدد آموزشی و پژوهشی موجود که به تربیت نیرو در سطوح مختلف اشتغال دارند، اجتناب ناپذیر کرده است. اخیراً بخشنامه‌ای مبنی بر ضابطه‌مند کردن و کاهش ظرفیت پذیرش دانشجو در مقاطع تحصیلات تکمیلی با عنایت به تعداد اعضای هیئت علمی و رتبه دانشگاهی آنان از طرف وزارت متبوع، ابلاغ شده است که ورودی‌های مهر ۱۴۰۰ به بعد را شامل می‌شود. توجه داریم که ارضای ضوابط سخت‌گیرانه ارتقای هیئت علمی در خصوص شاخص‌های فعالیت‌های آموزشی، پژوهشی و تعاملات بین‌المللی و کارآفرینی و خودکفایی اقتصادی با اجرای پژوهش‌های ملی و بین‌المللی، مستلزم زنده نگهداشتن محیط‌های آموزشی و پژوهشی با حضور جوانان و دانشجویان علاقه‌مند و امیدوار به آینده‌ای روشن است.

با این تفصیل به نظر می‌رسد کمیته برنامه‌ریزی آموزشی و توسعه در وزارت متبوع و افراد با تجربه و مطلع از وضعیت فعلی میهن اسلامی در زمینه‌های مختلف پلیمر و برنامه توسعه کشور، باید بازنگری اساسی در محتوای رشته-گرایش‌ها، ماموریت مراکز مختلف آموزشی و پژوهشی، جذب هیئت علمی و ظرفیت دانشجویی داشته باشند تا بتوانند به صورت کنترل‌شده و هدفمند، آینده پلیمر ایران را ترسیم و اجرایی نمایند. باید توجه داشت که آموزش خوب و مفید در رشته‌های مهندسی بسیار گران و پرهزینه است و در برخی از این رشته‌ها نیاز به سرمایه ثابت کلان، مخارج نگهداری و نوسازی لازم، مواد مصرفی گران و متخصصان با تجربه است. بنابراین باید در تاسیس و ادامه این رشته‌ها و انتخاب دانشجویان دقت و برنامه‌ریزی خاصی صورت گیرد تا از اتلاف سرمایه‌های کشور جلوگیری شود. این نکات موضوع برنامه‌ریزی را پیچیده‌تر می‌کند. بی‌تردید دسترسی به اطلاعات وضعیت موجود نیروی انسانی، صنعت و مراکز آموزشی و پژوهشی و مدنظر قرار دادن اسناد بالادستی و برنامه‌های توسعه‌ای کشور از ضروریات کار است. تصور می‌کنم ورود و برخورد فعال انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران در این موضوع با بسیج کلیه صاحب‌نظران و ذینفعان می‌تواند متضمن حصول نتایج مفید برای آینده کشور و خانواده پلیمر ایران باشد.

مهرداد کوکبی

مدیر مسئول و

عضو هیئت علمی گروه مهندسی پلیمر دانشگاه تربیت مدرس

واژه‌های کلیدی:

پزشکی مبتنی بر فرد
نانوذرات مغناطیسی
مدل سازی تومور
مهندسی بافت

مروری بر کاربرد نانوذرات مغناطیسی با پوشش پلیمری در مهندسی بافت

هانیه سادات غزالی، سید مرتضی نقیب*

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

چکیده ...

مهندسی بافت، از جمله علوم نوین در زیست‌پزشکی است که با استفاده از آن در حوزه زیست‌پزشکی، راهکارهای نوین از جمله دفاع هوشمندانه در برابر سرطان، ممکن می‌شود. این رویکردهای درمانی معمولاً شامل مراحل جداسازی سلول از بدن فرد، شبیه‌سازی بافت به وسیله سلول‌ها و در نهایت امتحان روش درمانی بر روی بافت شبیه‌سازی شده است. هدف نهایی، آرایه درمان‌های شخصی به هر بیمار بر اساس علت زمینه‌ای بیماری، شرایط فیزیکی و سبک زندگی وی است که علم پزشکی را در حوزه «پزشکی مبتنی بر فرد» وارد خواهد کرد. نانوذرات مغناطیسی، می‌توانند در حوزه تشخیص و درمان، به‌ویژه سرطان، مورد استفاده قرار گیرند. در این تحقیق، علاوه بر تشریحی بر سرطان و روش‌های درمانی، به تشریح فواید استفاده از فناوری نانو و به‌طور خاص، نانوذرات مغناطیسی با پوشش پلیمری در درمان این بیماری خواهیم پرداخت.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Naghib@iust.ac.ir

۱ مقدمه

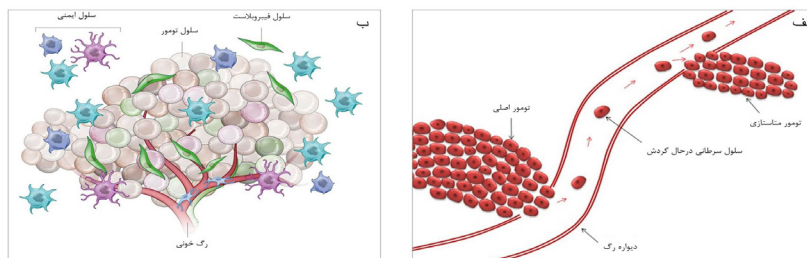
سرطان، امروزه یکی از شایع‌ترین بیماری‌های بشری به حساب می‌آید که به دلیل تنوع در پایه ژنتیکی از دشواری‌های زیادی در تشخیص و درمان برخوردار است. امروزه روش استاندارد برای تعیین پیش‌آگهی و پیگیری این بیماران، بررسی‌های بالینی، اندازه‌گیری زیست‌شیمیایی و تصویربرداری پرتونگاشتی است و از جمله بزرگ‌ترین محدودیت‌های این روش‌ها حساسیت و ویژگی پایین در شناسایی بیماران مقاوم به درمان، بیماران دچار عود یا نهایتاً متاستاز است که در نتیجه استفاده از این روش‌ها به تأخیر در شناسایی برخی از بیماران منجر می‌شود و تشخیص دیر هنگام، سبب ضعیف شدن پیش‌آگهی این دسته از بیماران خواهد شد. از جمله مهم‌ترین عوامل تعیین‌کننده پیش‌آگهی بیمار، احتمال بروز متاستاز یا عود سرطان در همان ناحیه است که منجر به افزایش مرگ‌ومیر می‌شود. در ادامه، بررسی سازوکار متاستاز می‌تواند توجیه‌کننده اهمیت کشف سلول‌های توموری در گردش خون (Circulating Tumor Cells-CTC) باشد. سلول‌های سرطانی تحت عنوان سلول‌هایی که تومور تشکیل می‌دهند، معرفی می‌شوند و بیان می‌شود که این سلول‌ها در داخل خون وجود دارند [۱]. این سلول‌ها اولین بار در سال ۱۸۶۹ توسط توماس اشورث که پزشکی استرالیایی بود، توصیف شدند. تخمین زده شده است که روزانه هزاران سلول از تومورها به داخل گردش خون رها می‌شوند. در داخل خون CTCها در حدود ۱ تا ۲/۵ ساعت می‌توانند زنده بمانند [۲ و ۳]. اغلب این سلول‌ها بعد از داخل شدن به جریان خون در اثر آپوپتوز از بین می‌روند. سلول‌های توموری که CTCها هم جزو آنها محسوب می‌شود، طیف اندازه ۹ تا ۳۰ میکرومتر را دارند. مویرگ‌های خونی، قطری در حدود ۳/۸ میکرومتر را دارند. از این رو CTCها می‌توانند در حفرات آنها به دام بیفتند. فرایند مهاجرت اندوتلیالی سلول‌های سرطانی به داخل خون، مشابه عملی است که سلول‌های ایمنی انجام می‌دهند. غالب CTCها دچار آپوپتوز می‌شوند یا به صورت به خواب رفته باقی می‌مانند و فقط تعداد بسیار کمی (حدود ۱ درصد) قادر هستند زنده بمانند و موجب بروز متاستاز شوند [۴ و ۵]. در واقع، در تعامل با اندامگان (Organ) هدف، سلول‌های سرطانی امکان دارد برای ۲۰ الی ۲۵ سال به خواب بروند یا این‌که امکان دارد تقسیم را آغاز کرده و تومور ثانویه را به وجود آورند. سرنوشت این سلول‌ها به وسیله‌ی محیط آنها مشخص می‌شود که می‌تواند موجب تشکیل متاستاز توسط آنها شود یا این‌که تشکیل متاستاز را مهار کند.

۲ درمان سرطان: دلایل شکست درمان‌های حال حاضر در مراحل درون‌تنی (In-vivo)

امروزه، آزمایش‌های برون‌تنی (in-vitro)، با استفاده از رده‌های سلولی مشتق شده از تومور، به منظور مطالعات دارو برای فرد انجام می‌شوند. اما نتایج، محدودیت استفاده از رده‌های سلولی را نشان می‌دهند که از مهم‌ترین این محدودیت‌ها، می‌توان به عدم نمایش برهم‌کنش بین سلول-ماتریس خارج سلولی (Extracellular Matrix-ECM) و برهم‌کنش تومور-سامانه ایمنی اشاره کرد که هر دو این‌ها مخصوصاً سامانه ایمنی می‌تواند نقش بسیاری در درمان سرطان داشته باشد. بنابراین، رده‌های سلولی در دسترس نتوانستند نقش زیادی در تقلید محیط تومور برای ارزیابی داروهای جدید و شیمی درمانی داشته باشند. پس از ظهور کشت سه‌بعدی، تقلید نسبی از محیط تومور (Tumor Microenvironment)، محققان را قادر ساخت تا عملکرد داروها را در حضور برهم‌کنش سلول-سلول و ماتریس خارج سلولی در معماری سه‌بعدی بررسی کنند. با این وجود، این روش‌ها با محدودیت‌های متعددی مواجه هستند که در ادامه به آنها خواهیم پرداخت و تاکنون در کاربرد در مدل‌سازی تومورهای شخصی ناموفق بوده‌اند. مدل‌های سنتی تومور سه‌بعدی می‌توانند از کشت نوعی سلول سرطانی (Homotypic Spheroids Culture) یا کشت چند سلول (Heterotypic Spheroids Coculture) تولید شوند. این مدل‌ها مجموعه‌ای از چالش‌ها را دارند که کاربردهای آنها را به عنوان مدل‌های تومور پیش-بالینی (Preclinical) محدود می‌کنند. چالش‌هایی مانند تنوع در روش‌های کشت سه‌بعدی، فقدان برهم‌کنش سلول-سامانه ایمنی در کشت و ناتوانی در تقلید کامل محیط تومور است. از لحاظ بیان ژن، مقایسه بین تومور اصلی و تومور مبتنی بر رده سلولی، تفاوت‌های قابل توجهی را نشان داده است که در آن جهش‌های شایع می‌توانند در رده‌های سلولی سرطان مشاهده شوند، در حالی که جهش‌های نادر و اصلی مشاهده نمی‌شوند. بنابراین، مدل‌های مبتنی بر رده سلولی قادر به تقلید کامل و صحیح ژنوم تومورها و در نتیجه، پاسخ دارویی هدف نیستند (شکل ۱) [۶ و ۷].

۳ ضرورت پزشکی مبتنی بر فرد (Personalized Medicine) و مدل‌سازی تومور

در روش‌های مرسوم برای درمان سرطان، اغلب بیمارانی که نوع خاصی از سرطان دارند، درمان‌های مشابهی را با عنوان «یک دوز برای همه» دریافت می‌کنند. با این حال، اخیراً مشخص شده است



شکل ۱ الف. تصویری از سلول‌های سرطانی در حال گردش و متاستاز و ب. تصویری از تومور و ریز محیط اطراف آن.

متفاوتی وجود دارد که این روش‌ها در تقسیم‌بندی کلی براساس ویژگی‌های سلولی و مولکولی سلول‌های سرطانی به کار گرفته می‌شوند. برای طراحی و ارزیابی هر یک از سامانه‌های جداسازی توجه به سه عامل طراحی ضروری است، این عوامل‌ها که به‌عنوان عوامل‌های عملکردی دستگاه شناخته می‌شوند [۹]. عبارتند از: بازده، خلوص و سرعت عملکرد. به‌طور کلی در راستای تشخیص CTCها روش‌های مختلفی توسعه یافته‌اند که پرکاربردترین آن‌ها جداسازی بر اساس چگالی، جداسازی بر اساس اندازه و جداسازی با نشانگرهای زیستی (Biomarkers) است. در بین تمامی روش‌ها، استفاده از ذرات مغناطیسی متصل به نشانگرهای اختصاصی سرطان می‌تواند جامعیت و اختصاصیت قابل‌قبولی را در راستای تشخیص و جداسازی سلول‌های سرطانی در گردش خون فراهم آورد. از این رو، امروزه گستره وسیعی از تحقیقات مهندسی و زیستی مربوط به توسعه سامانه‌های مغناطیسی مناسب و جدید در مقیاس ماکرو یا میکرو است؛ به طوری که می‌تواند کم‌ترین میزان سلول‌های سرطانی در گردش خون را نیز برای پیش‌آگهی متاستاز تشخیص و ردیابی کنند. در این بین رایج‌ترین روش‌های آشکارسازی سلول‌های توموری در گردش، مبتنی بر پادتن علیه نشانگرهای اختصاصی است [۱۰]. آشکارسازی این سلول‌ها تنها به کمک نشانگر زیستی مقدر نخواهد شد و به این منظور لازم است که نشانگرهای زیستی متعددی مورد آشکارسازی قرار گیرد که همپوشانی کافی با یکدیگر به منظور افزایش حساسیت کشف سلول‌های توموری در گردش را فراهم آورد. راه دیگر، انتخاب نشانگر زیستی عمومی است که در تمامی این دسته از سلول‌ها وجود داشته باشد و البته چنین انتخابی در حال حاضر با توجه به ناهمگن بودن جمعیت این سلول‌ها مقدر نیست. از این رو یکی از نشانگرهای زیستی مطرح در سرطان پستان HER-2 است که از آن‌جا که این نشانگر زیستی نیز در سطح سلول‌های سلول‌های توموری در گردش نیز بیان می‌شود همچون نشانگر زیستی EpCAM می‌تواند در کشف و آشکارسازی این سلول‌ها

که درمان‌های خاص برای برخی از بیماران خوب کار می‌کنند اما نتایج امیدوارکننده‌ای را در دیگران نشان نمی‌دهند. در حال حاضر، درمان‌های فردی به علت شناسایی بهتر ویژگی‌های مولکولی و ژنومی دارویی تومور (Tumor Pharmacogenomics)، به تدریج در حال بهبود هستند. این رویکرد اخیر، با عنوان «یک بیمار، یک دوز» یا پزشکی مبتنی بر فرد توصیف می‌شود [۷]. همان‌طور که گفته شد، هر تومور با محیط اطرافش همراه است که این محیط می‌تواند به طور قابل‌توجهی پاسخ به درمان و نتایج آزمایش‌های بالینی را تحت‌تأثیر قرار دهد. با این حال، استفاده از دارو بر اساس اختلالات ژنتیکی تومور ممکن است به دلیل نبود درک زیستی از پاسخ تومور به دارو، محدود باشد. به عبارت دیگر، تشخیص جهش ژنی در اثر مصرف دارو، لزوماً به این معنی نیست که تومور به درمان انتخابی حساس است. در زمینه پزشکی مبتنی بر فرد، ارتباط بین ژنومیک عملکردی فرد و اطلاعات به‌دست آمده از نتایج آزمایش‌های آسیب‌شناسی بیمار، چالش بزرگی است. برای پاسخ به این چالش، مدل‌های مختلف توموری توسعه یافته‌اند. در این میان به تشریح اندام‌سازها (Organoids) می‌پردازیم. اندام‌سازها کشت سه‌بعدی سلول‌ها هستند که ویژگی‌های کلیدی اندام نماینده را حفظ می‌کنند. اندام‌سازها حاوی سلول‌های مختص اندام با معماری مکانی مشابه با اندامگان مربوط هستند. این مدل‌ها می‌توانند برخی از کارکردهای کلیدی آن اندام را به‌دست آورند. اندام‌سازها ممکن است از یک یا چند سلول حاصل از نمونه‌های بافت اولیه، سلول‌های بنیادی بالغ یا تمایز مستقیم سلول‌های بنیادی پرتوان (Pluripotent Stem Cells) حاصل شود. اندام‌ساز تومور کشت سه‌بعدی از سلول‌های سرطانی است که می‌تواند برای تقلید بهتر تومور، از خود بافت توموری به‌دست آید [۸].

۴ جداسازی سلول سرطانی (Circulating Tumor Cell Isolation)

برای شناسایی و جداسازی CTCها از سلول‌های خونی روش‌های

مورد استفاده قرار گیرد [۱۱].

۵ نانوذرات مغناطیسی: خواص

ترکیب نانوفناوری و مغناطیس، توجه بسیاری از محققان را به علت کاربردهای بسیاری که در زمینه‌های مختلف مثل سیالات مغناطیسی، کاتالیزورها، تصفیه آب، تصاویر رزونانس مغناطیسی، زیست فناوری، زیست پزشکی، سامانه‌های دارورسانی و غیره دارند، به خود جلب کرده است. نانوذرات مغناطیسی کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف دارند که کاربرد موفقیت آمیز آن‌ها وابسته به پایداری نانوذرات در محدوده‌ای از شرایط مختلف است. نانوذرات هنگامی بهترین عملکرد را دارند که دارای خاصیت سوپرپارامغناطیسی می‌شوند. رفتار سوپرپارامغناطیس مواد دارای ویژگی‌هایی است، مانند ممان مغناطیسی ثابت بزرگ که مشابه اتم پارامغناطیس غول‌پیکر عمل می‌کند، پاسخ سریع به میدان مغناطیسی اعمال شده، مغناطیس باقی مانده و نیروی ضدپسماند ناچیز [۱۲]. نانوذرات مغناطیسی باید دارای ویژگی‌های اساسی زیر باشد:

- پایداری شیمیایی و کلوییدی
- اندازه کوچک ذرات
- قابلیت جداسازی سریع و کامل
- تولید آسان و کم هزینه
- پاسخ مناسب به میدان مغناطیسی اعمالی
- سطح زیست سازگار

دو نقطه کلیدی که خواص نانوذرات مغناطیسی را تعیین می‌کند، اثر سطح و اثر محدودیت اندازه است.

اثر سطح: همانگونه که اندازه ذرات کاهش می‌یابد سطح ذرات بیش‌تر شده و اثر سطح مشترک اهمیت می‌یابد.

اثر محدودیت اندازه: وقتی اندازه نانوذرات کاهش می‌یابد، به حدی می‌رسد که به صورت تک حوزه مغناطیسی در می‌آید و دارای خواص سوپرپارامغناطیسی می‌شود [۱۳].

نانوذرات مغناطیسی توسط روش‌های گوناگونی تولید می‌شوند، مانند کاهش اندازه مکانیکی، خشک کردن انجمادی، هم‌رسوبی، میکرومولسیون، تجزیه حرارتی، رسوب‌دهی شیمیایی بخار و غیره.

۶ سمیت سلولی

سمیت سلولی به‌عنوان اولین آزمایش برای ارزیابی زیست‌سازگاری زیست ماده (Bimaterial) شناخته می‌شود. پاسخ مثبت در سمیت سلولی، نشان‌دهنده عدم زیست‌سازگاری زیست ماده بوده درحالی‌که پاسخ منفی (عدم سمیت) لزوماً

نشان‌دهنده زیست‌سازگار بودن ماده نیست. در بسیاری از فعالیت‌های تحقیقاتی و دانشگاهی به دلیل اهمیت اساسی، ارزیابی سمیت سلولی مدنظر قرار می‌گیرد. عموماً زنده ماندن یا مردن سلول‌ها به‌عنوان معیار سمیت زیست ماده در نظر گرفته می‌شود اما در برخی موارد، خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت زیست مواد که باعث تغییرات رفتاری در سلول‌ها می‌شود نیز به نوعی نشان‌دهنده تأثیر غیرطبیعی و سمی بر روی سلول‌ها است [۱۴]. بنابراین برای ارزیابی سمیت سلولی در شرایط برون‌تنی آزمایش‌های بسیار زیادی طراحی می‌شود. اولین قدم در ارزیابی‌های برون‌تنی، تعیین مرگ سلولی است که آن را می‌توان با روش‌های مختلفی مشخص کرد. برای ارزیابی‌های سمیت برون‌تنی بهتر است انواع مرگ سلول‌ها را بشناسیم. به‌طور کلی دو نوع مرگ سلولی وجود دارد: آپوپتوز و نکروز. نکروز پاسخ طبیعی سلول‌های بدن به صدمه‌های فیزیولوژیکی است. هرگاه سلول‌ها و بافت‌های بدن در اثر عوامل و آسیب‌های محیطی مثل بریدگی یا سوختگی آسیب ببینند، نکروز رخ می‌دهد. آپوپتوز، فرایند زیست‌شیمیایی هماهنگ است که در شرایطی خاص به مرگ برنامه‌ریزی شده بعضی از سلول‌ها ختم می‌شود. در این روش، سلول‌های ناخواسته بدن، در اثر تحریک‌های داخل سلولی، طی فرایند خودکشی از بین می‌روند [۱۵]. نانوذرات مغناطیسی با وجود مزیت‌هایی که ارائه می‌دهند، می‌توانند مشکلاتی را از قبیل سمیت سلولی و ناپایداری داشته باشند. در واقع با کوچک شدن اندازه ذرات تا ابعاد نانو، ویژگی‌های سطحی آن‌ها نیز تغییر می‌کند و فعالیت شیمیایی افزایش می‌یابد که منجر به سمیت نیز خواهد شد. به دلیل کاربرد روز افزون نانوذرات مغناطیسی، مطالعه سمیت آن‌ها ضرورت پیدا می‌کند. بررسی‌های انجام شده در زمینه سمیت نانوذرات مغناطیسی متعدد بوده و هر کدام منجر به نتایج متفاوت گشته است که در ادامه اشاره خواهد شد. مواد مختلفی برای پوشش نانوذرات مغناطیسی به کار می‌رود و هر کدام اثرات مختلفی بر سمیت حاصل از آن دارد [۱۶]. بنابراین عوامل مختلفی از جمله نوع سلول، غلظت نانوذره، طولی بودن پلیمر پوشش آن و بار نانوذره بر سمیت ناشی از آن مؤثر است و در هر کاربرد خاص، باید مورد مطالعه قرار گیرد. از میان این عوامل به بررسی پلیمری پوشش نانوذره که از مهم‌ترین و پرکاربردترین آن‌هاست، می‌پردازیم.

۷ پوشش‌دهی پلیمری نانوذرات

علاوه بر سمیت سلولی که از مهم‌ترین موانع استفاده از نانوذرات است، سطح ویژه نانوذرات مغناطیسی، استفاده از

برای انواع سلول‌های دندریتیک و ماکروفاژهای مشتق شده از مونوسیت‌ها ایجاد سمیت نکردند [۲۰ و ۲۱]. در حالی که استفاده از نانوذرات مغناطیسی مانند اکسید آهن در مقادیر نه چندان زیاد و یا تکرار استفاده از آنها، باعث ایجاد سمیت سلولی می‌شود و تخریب آنها در محیط درون‌تنی مواد نامطلوب تولید می‌کند، استفاده از نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده با پلیمر حتی در دوزهای بالا اثر زیستی نشان ندادند [۲۲]. در مطالعه دیگری نیز استفاده از پلی‌وینیل‌الکل، کاهش سمیت و زیست‌عملگرا شدن نانوذرات مغناطیسی را در مقایسه با نمونه کنترل بدون پوشش نشان داده است [۲۳]. یکی دیگر از انواع پوشش‌های پلیمری پرکاربرد، کیتوسان است که استفاده از آن، مزایای بسیاری را از جمله زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و ضد عفونی‌کنندگی (زیست‌کش) به دنبال دارد. وجود گروه‌های آمین و هیدروکسیل در هرواحد کیتوسان، موجب تسهیل استفاده از داروها، اتصال به گیرنده‌های زیستی و استفاده در تصویربرداری خواهد شد [۲۴].

۸ کاربرد نانوذرات مغناطیسی در مهندسی بافت

نانوذرات مغناطیسی، کاربردهای مختلفی در مهندسی بافت دارند از جمله بهبود خواص مکانیکی، الکتریکی و زیستی، انتقال ژن (DNA Transfection)، تحویل ژن (Gene Delivery)، الگویابی سلول و غیره دارند که به طور خلاصه برخی از کاربردها را توصیف خواهیم کرد.

۸-۱ بهبود خواص زیستی

نانوذرات طلا و اکسید تیتانیوم برای افزایش تکثیر سلولی در استخوان و بازسازی بافت قلب به کار رفته‌اند. نانوذرات طلا زیست‌سازگاری مناسبی نشان داده‌اند و برای دستکاری سطح به کار می‌روند. در نتیجه مطالعات، نانوذرات طلا برای استفاده در مهندسی بافت استخوان، مناسب تشخیص داده شده‌اند [۲۵].

۸-۲ بهبود خواص الکتریکی

نانوذرات مختلف الکتریکی برای بهبود خواص الکتریکی داربست مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای مثال، نانوذرات طلا برای بافت قلب به کار می‌روند. در مطالعه‌ای، هنگامی که نانوذرات طلا به ماتریس‌های فاقد سلول فیبری تبدیل شدند، سلول‌های قلبی در داخل داربست، مورفولوژی بهتر و رفتار بهتری نشان دادند. این مطالعه نتایج امیدبخشی برای بخش‌های مهندسی قلب با نانوذرات برای درمان سکته قلبی فراهم کرده‌است. همچنین از ساختارهای طلا برای بهبود رسانایی

آنها را محدود می‌کند. در واقع، وجود نیروهای واندر والس و نیروی مغناطیسی در میان این نانوذرات، منجر به تجمع آنها می‌شود. از طرفی، اصلاح سطح و پوشش‌دهی نانوذرات مغناطیسی، در راستای زیست‌عملگرا کردن آنها نیز کاربرد بسیاری دارد. زیست‌عملگرا کردن در واقع پوشش‌دهی سطح نانوذرات توسط زیست‌مولکول‌ها است. وجود گروه‌های عاملی مختلف از جمله گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل، فسفات و غیره در زیست‌مولکول‌ها پس از اتصال به نانوذرات موجب زیست‌عملگرا شدن آنها می‌شود. به علاوه، پوشش‌دهی از کلوخه‌ای شدن و اکسایش آنها نیز جلوگیری می‌کند. در میان مواد و پایدارکننده‌های متنوع، عوامل سطح‌فعال (Surfactant) و پلیمرها توجه بیش‌تری را به خود معطوف کرده‌اند. بنابراین اصلاح سطح نانوذرات با استفاده از مواد آلی یا معدنی امری ضروری به نظر می‌رسد [۱۷ و ۱۸].

مواد مختلفی برای پوشش نانوذرات مغناطیسی به کار می‌رود که شامل مواد آلی (پلیمرهایی مثل دکستران و پلی-اتیلن گلیکول)، مواد غیرآلی (مانند طلا)، اکسیدهای فلزی، کربن فعال، سیلیس و اکسید آلومینیوم است. در این میان پلیمرها بیش‌تر از بقیه مورد توجه هستند. پلیمرها از مهم‌ترین و پر استفاده‌ترین مواد زیست‌سازگار هستند که به میزان قابل توجهی در مهندسی بافت و دیگر کاربردهای زیستی استفاده شده‌اند. پلیمرها می‌توانند در حصول توزیع اندازه همگن در نانوذرات، محصورسازی (انکپسوله)، زیست‌سازگاری، زیست‌عملگرا کردن، کاهش سمیت و افزایش زمان پایداری نانوذرات مغناطیسی، تأثیر زیادی داشته باشند. پوشش‌های پلیمری به دو دسته سنتزی و طبیعی تقسیم می‌شوند. پلیمرهای اتیلن-وینیل استات، وینیل پیرولیدون، لاکتیک-گلیکولیک اسید، اتیلن-گلیکول و وینیل‌الکل از انواع سنتزی هستند و ژلاتین، دکستران، کیتوسان و نشاسته از انواع طبیعی هستند [۱۹]. به طور مثال، نشاسته از انواع پلیمرهای ارزان قیمت است که در پوشش‌دهی نانوذرات مغناطیسی بسیار مورد استفاده قرار گرفته‌است. نوع پوشش نانوذره مغناطیسی بر اساس کاربرد، متفاوت است ولی نکته‌ای که باید مدنظر داشت این است که پوشش مورد نظر در کاربردهای مهندسی بافت، باید زیست‌سازگار باشد؛ زیرا سطحی از نانوذره است که در معرض عوامل زیستی قرار خواهد گرفت و نباید این پوشش به گونه‌ای انتخاب شود که عامل ایجاد سمیت شود [۱۷]. در میان انواع پلیمرها، دکستران به دلیل وزن مولکولی کم و زیست‌سازگاری بالا و خواص ماندگاری زیاد در گردش خون، کاربرد بیش‌تری دارد. گزارش‌ها نشان داده‌اند که نانوذرات اکسید آهن سوپراپارامغناطیس پوشش داده شده با دکستران،

داربست و همچنین انتقال علائم الکتریکی بین مولفه‌های قلبی و عصبی استفاده می‌شود [۲۵].

۸-۳ بهبود خواص آنتی‌باکتریال

باکتری‌ها ممکن است در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها مقاوم باشند و تعداد زیادی از تلفات در اثر باکتری‌ها گزارش شده است. کشف راهی برای کشتن باکتری‌ها بدون استفاده از آنتی‌بیوتیک‌ها بسیار مهم است و استفاده از نانوذرات یکی از روش‌هایی است که در برخی از اکسیدهای فلزی به خصوص نقره مشاهده شده است. در نتیجه مطالعات، داربست‌های پلیمری کامپوزیتی حاوی نانوذرات نقره می‌تواند منجر به کنترل آلودگی باکتریایی در طول عمل ترمیم استخوان شود [۲۵].

۸-۴ تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI) و تشخیص سرطان

کاربردهای MRI در طول دهه گذشته به طور پیوسته افزایش یافته است. MRI مزیت بزرگی دارد که از تفکیک‌پذیری و اختلاف بین بافت‌ها برای تصویربرداری استفاده می‌کند. این روش تصویربرداری، به دلیل عملکرد منحصر به فردش، نیاز به توسعه عوامل موثر برای ایجاد وضوح بالا دارد که این علت، کارایی تشخیص نانوذرات مغناطیسی را افزایش و گسترش می‌دهد. نانوذرات پارامغناطیسی، فرومغناطیسی و سوپراپارامغناطیسی، با اندازه‌های بین ۳ تا ۱۰ نانومتر، به عنوان عوامل تفکیک‌پذیری توسعه داده شده‌اند و در تشخیص بالینی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در اغلب شرایط، آن‌ها باعث ایجاد تباین منفی بر روی تصاویر. در سال‌های اخیر نیز، علاقه به استفاده از نانوذرات مغناطیسی به عنوان عوامل تفکیک‌پذیری بسیار افزایش داشته است، مانند مگنتیت دکستران در MRI. در مقایسه با یون‌های پارامغناطیسی، ذرات اکسید آهن سوپر پارامغناطیسی دارای خاصیت زمان استراحت تباین بالاتری هستند و هنگامی که به عنوان مخزن خون و عوامل خاص برای بافت مورد استفاده قرار می‌گیرند، ممکن است مزایایی را در غلظت‌های کم ارائه دهند [۲۶]. همچنین، در پژوهشی توسط لی و همکارانش از نانوذرات سوپر پارامغناطیسی میسل شده به همراه پلیمرها در بهبود تشخیص و درمان استفاده کردند. سازه مورد استفاده در این پژوهش، افزایش تباین در تصویربرداری MRI و همچنین رهایش موثر دارو را نشان داده است [۲۷].

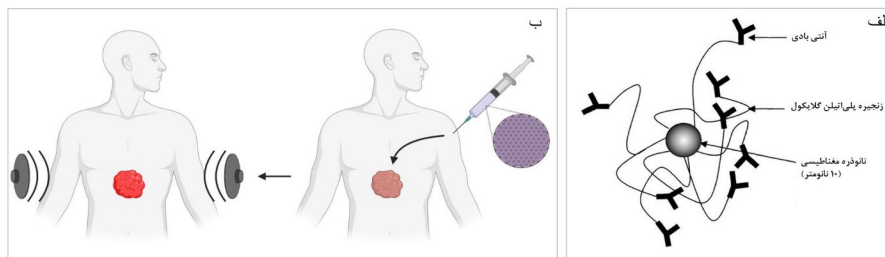
۸-۵ هایپرترمیا توسط نانوذرات مغناطیسی

بیماری اگر توسط دارو درمان نشود، توسط تیغ درمان می‌شود.

اگر توسط تیغ هم درمان نشد، توسط گرما درمان می‌شود. اگر توسط گرما درمان نشد، آن بیماری درمان‌ناپذیر است. بقراط (۳۷۰ - ۴۶۰ قبل از میلاد) شرح داد که هرگونه بیماری می‌تواند با گرم کردن بدن بیمار درمان شود. هایپرترمیا، روشی امیدوارکننده برای درمان سرطان است و روش‌های مختلف تحریک، نظیر استفاده از آب داغ، گرمایش خازنی و گرمایش القایی تا کنون به کار گرفته شده‌اند. مشکل اصلی تکنیکی با استفاده از درمان‌های هایپرترمیا، مشکل گرم کردن منطقه تومور محلی به دمای مورد نظر بدون آسیب زدن به بافت طبیعی و سالم است. سامانه‌های هایپرترمیای مرسوم برای گرم کردن بافت به حدود ۴۲/۵ تا ۴۴ درجه سانتی‌گراد طراحی شده‌اند. با این حال، دماهای بالاتر می‌تواند تعداد بیش‌تری از سلول‌های تومور را بکشد و در اصل، هایپرترمیای خاص تومور می‌تواند همه انواع سلول‌های سرطانی را بکشد. برای این نوع درمان، برخی محققان روش «درون سلولی» را پیشنهاد کرده‌اند و ذرات مغناطیسی نانومتری را برای القای هایپرترمیا توسعه داده‌اند. این مفهوم براساس اصولی است که تحت میدان مغناطیسی متناوب (Alternating Magnetic Field)، ذره مغناطیسی می‌تواند اثر پسماند ایجاد کند. در سال ۱۹۷۹، ابتدا مفهوم القای درون سلولی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی دکستران پیشنهاد شد که در آن نانوذرات مغناطیسی را به موش‌هایی که دارای غدد پستانی بودند، تزریق کردند و نشان دادند که گرمایش ناشی از میدان مغناطیسی متناوب در آزمایش‌های درون تنی به خوبی در آن‌ها رخ می‌دهد. از مهم‌ترین خصوصیات ذرات مغناطیسی برای ایجاد هایپرترمیا در بدن، زیست‌سازگاری، قابلیت تزریق، تجمع سطح بالا در تومور هدف و جذب مؤثر انرژی میدان مغناطیسی متناوب است. چنان و همکاران استفاده از دکستران مغناطیسی اصلاح شده و اثر هایپرترمیا بر آن با استفاده از چندین رده سلولی سرطان انسانی را در شرایط آزمایشگاهی گزارش کرده‌اند (شکل ۲) [۲۶].

۸-۶ جداسازی مغناطیسی سلول سرطانی

فرایندهای منفرد کردن و جداسازی مولکول‌های خاص در تقریباً تمام حوزه‌های علوم زیستی و زیست‌فناوری مورد استفاده قرار می‌گیرند و در حال حاضر، مهم‌ترین و پر استفاده‌ترین کاربرد نانوذرات مغناطیسی هستند. نانوذرات مغناطیسی مختلف به عنوان حامل‌های مغناطیسی در فرایندهای جداسازی از جمله خالص‌سازی و جداسازی و کاربرد ایمنی توسعه داده شده‌اند. روش اتصال لیگاندهای خاص به ذرات مغناطیسی، مشابه با اتصال کامپوزیتی سایر حامل‌های بر پایه پلیمر است و فن



شکل ۲ الف) تصویری از نانوذره مغناطیسی استفاده شده با پوشش پلیمری و ب) تصویری از هایپرترمی در درمان سرطان.

بافت است، بازتاب شکل و عملکرد مناسب بافت اصلی بسیار مهم است. بنابراین، توسعه فنون برای ساماندهی سلول‌ها در محیط‌های هدفمند یکی از مهم‌ترین روندهای فناوری کشت سلولی است. فنون عامل‌دار کردن سلول توسط نانوذره‌های مغناطیسی برای اهداف مختلف در کشت سلول دوبعدی و سه‌بعدی استفاده شده است؛ به‌طور مثال: اجتماع سلولی سه‌بعدی، به‌عنوان بلوک‌های سازه‌ای، ساماندهی سلول‌ها یا کره‌وارها (Spheroids) به الگوی هدفمند، ایجاد صفحات سلولی برای تماس سلولی محکم و افزایش بازده کشت سلول در داربست (شکل ۴) [۲۹].

۸-۱۰ اجتماع سه بعدی سلول‌ها

کشت سه‌بعدی سلولی، ابزاری با ارزش برای تقلید از خصوصیات بافتی است. هدایت سلول‌ها توسط نیروی مغناطیسی به شکل کره‌وار، راهی منحصر به فرد برای شکل دادن سه‌بعدی در حالت غیرتماسی است. سلول‌ها را می‌توان

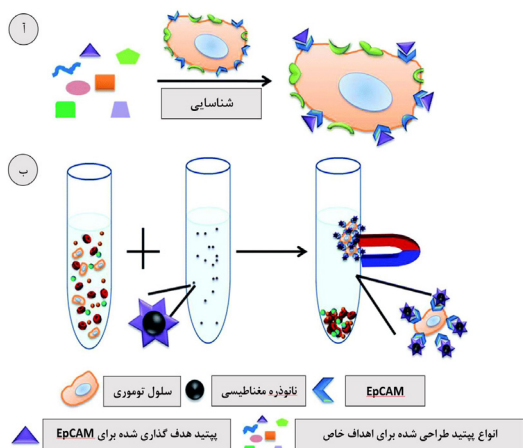
جداسازی همانند روش‌های دیگر، حائز اهمیت است. مگنتوفورز مثبت بر پایه سلول‌های برچسب‌گذاری شده نیز در دهه اخیر برای دسته‌بندی CTC به کرات به کار گرفته شده است. هاشینو و همکاران، میکروتراشه‌ای مبتنی بر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان را با استفاده از نانوذره مغناطیسی عامل‌دار شده با پادتن برای جداسازی سلول‌های سرطانی در خون ایجاد کردند. این تراشه، سلول‌های سرطانی مزدوج شده با نانوذره مغناطیسی را با آرایش آهن‌ربایی دائمی با قطب‌های متناوب، جذب کرد. متوسط نرخ جذب به ترتیب ۹۰٪ و ۸۶٪ برای سلول‌های COLO205 و SKBR3 بود که نرخ قابل توجهی در جداسازی است [۲۷]. در پژوهش دیگری توسط اکاترین و همکارانش، از پلی‌اتیلن‌گلیکول همراه نانوذرات مغناطیسی در جداسازی سلول سرطانی استفاده شده است. نتایج نشان داده است که لایه‌های بیرونی پلی‌اتیلن‌گلیکول امکان ترکیب لیگاندهای هدف و سطح نانوذرات از طریق برهم‌کنش الکترواستاتیک و افزایش پایداری در آب را فراهم می‌کند (شکل ۳) [۲۸].

۸-۷ مهندسی بافت به همراه نانوذرات مغناطیسی

مهندسی بافت به طور کلی به عنوان وسیله‌ای برای حل مسایل مختلف پیوند عضو، بسیار نوید بخش بوده است. این حوزه به همراه نانوذرات مغناطیسی و نیروی مغناطیسی، روش جدیدی ایجاد کرده است که امید زیادی را برای حل مشکلات مختلف در پیوند اندامگان و دیگر نواحی ارایه می‌دهد، زیرا سلول‌هایی که با نانوذرات مغناطیسی برچسب زده شده، می‌توانند به خوبی با استفاده از نیروی مغناطیسی دستکاری شوند.

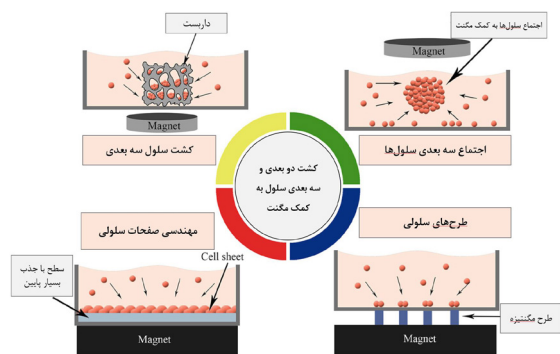
۸-۹ کشت سلولی دوبعدی و سه‌بعدی سلول به کمک نانوذرات مغناطیسی

برای برآورده کردن نیازمندی‌ها، بافت‌ها یک یا چند نوع سلول را در شکل‌های خاصی قرار می‌دهند. در شکل دادن به سلول‌ها در کشت سلولی دوبعدی و سه‌بعدی که هدف آن تقلید از



شکل ۳ استفاده از نانوذرات مغناطیسی به همراه نشانگر زیستی در جداسازی سلول سرطانی.

(الگو برداری از سلول‌های چسبنده معمولاً از طریق اصلاح سطح با لیگاندهای چسبندگی سلول برای هدایت سلول‌ها به سمت مناطق چسبنده انجام می‌شود و برای الگو برداری از سلول‌های معلق، از ابزارهایی که نیروی خارجی مانند پرتو نور به شدت متمرکز تولید می‌کنند یا میدان مغناطیسی، استفاده می‌شود). در بین تمام این فنون، الگو برداری از سلول‌ها با نیروی مغناطیسی، به دلیل پوشش پلیمری زیست سازگار، کم‌ترین تداخل را در عملکرد زیست شیمیایی سلول‌ها دارد. برای این کار، سلول‌های برچسب گذاری شده توسط ذرات مغناطیسی، بر روی الگوهای مگنت دار قرار می‌گیرند (شکل ۴) [۲۹].



شکل ۴ استفاده از نانوذرات مغناطیسی در کشت دو بعدی و سه بعدی سلول.

۹ نتیجه گیری

استفاده از نانوذرات مغناطیسی، در حوزه تشخیص و درمان توسط مهندسی بافت و پزشکی مبتنی بر فرد، بسیار نویدبخش بوده است. این ذرات می‌توانند با پوشش پلیمری مناسب در انواع کاربردهای زیست پزشکی شرکت کنند [۷]. در این گزارش، استفاده از سازه‌های نانو با خواص مغناطیسی برای تقویت خواص داربست‌های مهندسی بافت، استفاده در تصویربرداری، مدل سازی تومور و ... مورد بررسی قرار گرفته است. از طرفی، راه حل‌های آینده مهندسی بافت ممکن است حاوی چندین مؤلفه باشد تا با موفقیت در این موضوع روبرو شود. به طور مثال، تمرکز مباحث، نه تنها باید بر روی تولید سامانه‌های پیشرفته نانو بلکه در ارزیابی اثر سمیت سلولی و پاسخ‌های ایمنی این سامانه‌ها باشد. در مطالعه نانوذرات مغناطیسی، موضوع پوشش دهی آن‌ها اهمیت بسیاری دارد. پوشش‌ها که اغلب مواد پلیمری هستند، می‌توانند موانع پیش رو در استفاده از نانوذرات مغناطیسی را رفع کند. چنین مطالعاتی می‌تواند درک بهتری از مزایای سامانه‌های نانو را فراهم کند و مطالعات آینده را به سمت موفقیت بیش تر در این زمینه هدایت کند [۳۰].

با استفاده از مگنتوفورز مثبت در محل مشخصی روی سطح محفظه کشت بالای آهن ربا‌های دائمی جمع‌آوری کرد و با فرایند کاشت بذر چندمرحله‌ای که در آن شکل خوشه با نوع سلول مورد استفاده تعیین شده است، به شکل کروی تبدیل کرد. به این ترتیب، نمونه‌های مختلفی وجود دارد که از هدایت سلول و ذره مغناطیسی برای تشکیل ساختارهای خاص بافت استفاده شده است. همین طور برای کشت سه بعدی سلول‌ها می‌توان از قالب‌های پلیمری آب‌گریز استفاده کرد که سلول‌ها به این بستر نمی‌چسبند و توسط نیروی خارجی مغناطیسی به سادگی در کنارهم کره وار تشکیل می‌دهند [۲۹].

۸-۱۱ الگوی سلولی دو بعدی و سه بعدی

الگو زدن، ابزاری مهم برای تقلید از نظم سلولی طبیعی برای زیست شناسی سلولی و کاربردهای مهندسی بافت است و کنترل دقیق مکانی و هدایت سلول‌ها از طریق این فنون، دارای ظرفیت بسیار خوبی برای فراهم کردن محیط‌های سلولی مناسب و تقلید دقیق از نشانه‌های شیمیایی و فیزیکی داخل بدن است. می‌توان از هر دو نوع سلول چسبنده و معلق در این روش استفاده کرد

مراجع

- Alunni-Fabbroni M., Mueller V., Fehm T., Janni W., Rack B., Monitoring In Metastatic Breast Cancer :Is Imaging Outdated In The Era Of Circulating Tumor Cells?, *Breast Care*, 9, 16-21, **2014**.
- Bockhorn M., Jain R.K., Munn L.L., Active Versus Passive Mechanisms in Metastasis :Do Cancer Cells Crawl Into Vessels, or Are They Pushed? *The Lancet Oncology*, 8, 444-8, **2007**.
- Valastyan S., Weinberg R.A., Tumor Metastasis: Molecular Insights and Evolving Paradigms, *Cell*, 147, 275-92, **2011**.
- Yang J., Du X., Wang G., Sun Y., Chen K., Zhu X., Lazar A.J., Hunt K.K., Pollock R.E., Zhang W., Mesenchymal to Epithelial Transition in Sarcomas, *European Journal of Cancer*, 3, 593-601, **2014**.
- Ashworth T.R., A Case of Cancer in Which Cells Similar to Those in the Tumors Were Seen in the Blood After Death, *Aust Med J.*, 14, 146, **1869**.
- Hollier B.G., Evans K., Mani S.A., The Epithelial-To-Mesenchymal Transition and Cancer Stem Cells: A Coalition Against Cancer Therapies, *Journal of Mammary Gland Biology And Neoplasia*, 14, 29-43, **2009**.
- Es H.A., Montazeri L., Aref A.R., Vosough M., Baharvand H., Personalized Cancer Medicine: An Organoid Approach, *Trends in Biotechnology*, 36, 358-71, **2018**.
- Guo W.M., Loh X.J., Tan E.Y., Loo J.S., Ho V.H., Development of a Magnetic 3D Spheroid Platform with Potential Application for High-Throughput Drug Screening, *Molecular Pharmaceutics*, 11, 2182-9, **2014**.
- Li P., Stratton Z.S., Dao M., Ritz J., Huang T.J. Probing Circulating Tumor Cells in Microfluidics, *Lab on a Chip*, 13, 602-9, **2013**.
- Gleghorn J.P., Pratt E.D., Denning D., Liu H., Bander N.H., Tagawa S.T., Nanus D.M., Giannakakou P.A., Kirby B.J., Capture of Circulating Tumor Cells From Whole Blood of Prostate Cancer Patients Using Geometrically Enhanced Differential Immunocapture (GEDI) And A Prostate-Specific Antibody, *Lab on a Chip*, 10, 27-9, **2010**.
- Peeters D.J., Van Den Eynden G.G., Van Dam P., Prové A., Benoy I.H., Van Dam P.A., Vermeulen P.B., Pauwels P., Peeters M., Van Laere S.J., Dirix L.Y., Circulating Tumour Cells in the Central and the Peripheral Venous Compartment in Patients with Metastatic Breast Cancer, *British Journal of Cancer*, 104, 1472-7, **2011**.
- Chen M., Kim J., Liu J.P., Fan H., Sun S., Synthesis of FePt Nanocubes and Their Oriented Self-Assembly, *Journal of the American Chemical Society*, 128, 7132-3, **2007**.
- Battle X., Labarta A.L., Finite-Size Effects in Fine Particles: Magnetic and Transport Properties, *Journal of Applied Physics*, 35, 15-42, **2002**.
- Muniappan R., Viraktamath C.A., The Asian Cycad Scale *Aulacaspis Yasumatsui*, A Threat to Native Cycads in India, *Current Science*, 91, 868-70, **2006**.
- Coşta C., Brandão F., Bessa M.J., Coşta S., Valdiglesias V., Kiliç G., Fernández Bertólez N., Quaresma P., Pereira E., Pásaro E., Laffon B., In Vitro Cytotoxicity of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles on Neuronal and Glial Cells. Evaluation of Nanoparticle Interference with Viability Tests, *Journal of Applied Toxicology*, 36, 361-72, **2016**.
- Kramer N., Walzl A., Unger C., Rosner M., Krupitza G., Hengstschläger M., Dolznig H., In Vitro Cell Migration and Invasion Assays, *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 752, 10-24, **2013**.
- Faraji M., Yamini Y., Rezaee M., Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization and Applications, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 7, 1-37, **2010**.
- Nassar N.N., Rapid Removal and Recovery of Pb (II) from Wastewater by Magnetic Nanoabsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 184, 538-546, **2010**.
- Gupta A.k., Gupta M., Synthesis And Surface Engineering Of Iron Oxide Nanoparticles For Biomedical Applications, *Biomaterials*, 26, 3995-4021, **2005**.
- Tsuchiya T., Oguri I., Yamakoshi Y., Miyata N., Novel Harmful Effects of Fullerene on Mouse Embryos in Vitro and in Vivo, *Febs Letters*, 393, 139-45, **1996**.
- Jain T., Reddy M., Morales M., Leslie-Pelecky D., Labhasetwar V., Biodistribution, Clearance and Biocompatibility of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles in Rats, *Molecular Pharmaceutics*, 5, 316-27, **2008**.
- Mahmoudi M., Simchi A., Milani A., Stroeve P., Cell Toxicity of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 336, 510-8, **2009**.
- Mahmoudi M., Simchi A., Imani M., Shokrgozar M., Milani A., Häfeli U., Stroeve P., A New Approach for the in Vitro Identification of the Cytotoxicity of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*,

- 75, 300-9, **2010**.
24. Ziegler-Borowska M., Chelminiak D., Kaczmarek H., Thermal Stability of Magnetic Nanoparticles Coated by Blends of Modified Chitosan and Poly (Quaternary Ammonium) Salt, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119, 499-506, **2015**.
25. Hasan A., Morshed M., Memic A., Hassan S., Webster T., Marei H., Nanoparticles in Tissue Engineering: Applications, Challenges and Prospect, *International Journal of Nanomedicine*, 13, 5637, **2018**.
26. Shinkai M., Ito A., Honda H., Kobayashi T., The Leukocytes Antigen Facts Book the Leukocytes Antigen Facts Book, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 94, 606-13, **2002**.
27. Lee S.J., Muthiah M., Lee H.J., Moon M.J., Che H.L., Heo S.U., Lee H.C., Jeong Y.Y., Park I.K., Synthesis and Characterization of Magnetic Nanoparticle-Embedded Multi-Functional Polymeric Micelles for MRI-Guided Gene Delivery, *Macromolecular Research*, 20, 188-96, **2012**.
28. Galanzha E.I., Shashkov E.V., Kelly T., Kim J.W., Yang L., Zharov V.P., In Vivo Magnetic Enrichment and Multiplex Photoacoustic Detection of Circulating Tumour Cells, *Nature Nanotechnology*, 4, 855-60, **2009**.
29. Yaman S., Anil-Inevi M., Ozcivici E., Tekin H.C., Magnetic Force-Based Microfluidic Techniques for Cellular and Tissue Bioengineering, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 6, 192, **2018**.
30. Shinde R.B., Veerapandian M., Kaushik A., Manickam P., State-of-Art Bio-Assay Systems and Electrochemical Approaches for Nanotoxicity Assessment, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8, **2020**, DOI: 10.3389/fbioe.2020.00325

واژه‌های کلیدی:

مخازن گاز تحت فشار (CNG)

مخازن کامپوزیتی

فرایند الیاف پیچی

مخازن نوع ۳ و ۴

مخازن کامپوزیتی گاز طبیعی فشرده

زهرة طاهرخانی*

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

چکیده ...

مخازن گاز تحت فشار کاربردهای وسیعی در صنایع مختلف به‌ویژه صنعت هوافضا، صنعت خودروسازی، صنایع پتروشیمی و غیره کسب کرده‌اند. مخازن تحت فشار صنعتی از فلزات سنتی مانند فولادها و آلیاژهای آلومینیوم ساخته شده‌اند. از آنجا که وزن مخزن در عملکرد آن نقش حیاتی دارد، با گذشت زمان رویکرد صنایع مختلف به سمت استفاده از مخازن سبک کامپوزیتی به‌دلیل جلوگیری از استهلاک و کاهش مصرف سوخت به‌ویژه در صنایع حمل‌ونقل تغییر پیدا کرده است. عوامل موثری بر پارامترهای طراحی و خواص مکانیکی این مخازن موثر هستند که دستیابی به مخزن بهینه را فراهم می‌کنند. در مطالعه حاضر، انواع مختلف مخازن گاز طبیعی فشرده معرفی شده و روش‌های ساخت اجزای آن‌ها بیان می‌شود. سپس با توجه به اهمیت و کاربرد فراوان مخازن کامپوزیتی نوع ۳ و ۴، عوامل موثر بر خواص و کارکرد آن‌ها برای تعیین شرایط بهینه طراحی با ارائه مطالعات اخیر بررسی می‌شود. نتایج حاصل نشان داده است که نوع الیاف، زاویه الیاف پیچی، الگو، توالی و تعداد لایه‌های کامپوزیت به‌کاررفته، جنس آستر و دما از موارد مهم و موثر بر خواص نهایی مخزن تولید شده هستند که باید در طراحی مخازن کامپوزیتی مورد توجه قرار گیرند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

ZTaherkhani@gmail.com

۱ مقدمه

جمع‌کننده‌ها، مخازن ذخیره سلول هیدروژن، مخزن اکسیژن، انتقال لوله و غیره در مقیاس بزرگ استفاده می‌شوند [۴-۵]. در ایران نیز با توجه به داشتن منابع وسیع گاز طبیعی (دارا بودن ۱۷ درصد از ذخایر گاز طبیعی دنیا) و سیاست‌گذاری‌های دولت در این بخش، جایگزینی سوخت‌های فسیلی با گاز CNG به ویژه در خودروها در حال انجام است. با این حال همچنان از مخازن فلزی نوع اول با وزن بالا استفاده می‌شود که باعث افزایش مصرف سوخت و استهلاک خودرو می‌شود. لذا هدف از این پژوهش، معرفی جامع انواع مختلف مخازن CNG و فناوری ساخت آن‌ها است. سپس مخازن کامپوزیتی و پارامترهای موثر بر آن، به منظور ساخت مخزن با خواص مکانیکی مناسب با بررسی مقالات اخیر پژوهشگران بحث می‌شود.

۲ مخازن ذخیره‌سازی گاز طبیعی فشرده (CNG)

۱-۲ مخازن نوع ۱ (تمام فلزی)

از دهه ۱۹۴۰، مخازن فولادی بدون درز (مخازن نوع ۱) بیش‌ترین استفاده را برای ذخیره CNG در وسایل نقلیه داشته‌اند. معرفی مخازن با استحکام و سبک ایتالیایی در اواخر دهه ۱۹۷۰ گام بسیار مهمی در پیشرفت صنعت مخزن گاز بود و از آن زمان تاکنون این نوع محصول در سراسر جهان پذیرفته شده است. این مخازن بیشتر از جنس آلومینیوم یا فولاد کروم-مولیبدن یا فولاد کربن-منگنز ساخته می‌شوند. مخازن آلومینیومی نیز برای ذخیره‌سازی CNG استفاده شده است و می‌تواند وزن سبک‌تری را ایجاد کند. مخزن‌های نوع ۱ به دلیل خواص مکانیکی عالی و خاصیت نفوذناپذیری در برابر گازها از کارکرد مناسبی برخوردار هستند. وزن این مخازن بین ۱/۱-۰/۹ کیلوگرم به ازای هر لیتر است [۲، ۵، ۶]. تصویر انواع مخازن مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است.

۲-۲ مخازن نوع ۲ (مخزن کامپوزیت کمر پیچ با آستر فلزی ضخیم)

مخازن نوع ۲ دارای آستر فلزی از جنس فولاد یا آلومینیوم بدون درز هستند که قسمت استوانه‌ای آن توسط الیاف تقویت‌کننده شامل الیاف آرامید، شیشه و کربن به صورت محیطی پوشیده شده است. مخازن نوع ۲ به گونه‌ای طراحی می‌شوند که به دلیل ساختار کامپوزیتی دارای آستری با ضخامت کم‌تر از مخزن نوع ۱ هستند و مقاومت کافی برای مهار فشار کاری را به دلیل بخش الیاف دارا هستند. وزن این مخازن بین ۱/۴ - ۰/۷ کیلوگرم به ازای هر لیتر است [۲، ۵، ۶].

علاقه جهان به جایگزینی انرژی به دلیل کاهش منابع طبیعی، گرم شدن کره زمین و آلودگی محیط زیست رو به افزایش است. در میان انرژی‌های جایگزین، گاز طبیعی به احتمال زیاد انرژی سازگار با محیط زیست برای جایگزینی سوخت فسیلی است [۱]. گاز طبیعی فشرده (CNG) به عنوان یکی از انرژی‌های پرتقاضا در آینده در نظر گرفته می‌شود و می‌تواند به عنوان سوخت در بسیاری از کاربردها مورد استفاده قرار گیرد. به منظور استفاده از گاز در کاربردهای مختلف و به ویژه وسایل نقلیه، باید زیرساخت‌های مناسب و امکانات ذخیره سازی فراهم شود. گاز تحت فشار زیاد به عنوان سوخت، فشرده می‌شود و نیاز به ایجاد سامانه ذخیره‌ای دارد که بتواند سوخت را با بیش‌ترین فشار ممکن برای مسافت طولانی‌تر ذخیره کند [۱-۲]. ذخیره‌سازی گاز CNG باید درجه ایمنی بالایی داشته باشد و همچنین سهولت استفاده از نظر چگالی انرژی و دینامیک ذخیره سوخت و انتشار کنترل شده را فراهم کند [۳].

امروزه از مخازن گاز مختلفی برای ذخیره‌سازی گاز به ویژه در وسایل نقلیه استفاده می‌شود. مخازن ذخیره‌سازی گاز طبیعی فشرده (CNG) مورد استفاده در وسایل نقلیه، مخازنی تحت فشار هستند که به طور سنتی با استفاده از فولاد و آلومینیوم تولید می‌شوند. مخازن اولیه نوع ۱، کاملاً فلزی بوده و برای ذخیره سازی CNG بسیار سنگین بودند. امروزه در دنیا رویکرد به سمت استفاده از مخازن سبک کامپوزیتی به دلیل جلوگیری از استهلاک ماشین و کاهش مصرف سوخت است. به همین دلیل مخازن نازک‌تر و سبک‌تر نوع ۲ از طریق تقویت مخزن توسط فرایند رشته پیچی در قسمت استوانه‌ای ساخته شدند. در ادامه، دو نوع مخزن دیگر نیز از آستر فلزی/تقویت‌کننده کامپوزیتی (نوع ۳) و آستر پلاستیک-تقویت‌کننده کامپوزیت (مخزن نوع ۴) توسعه داده شدند. مخازن نوع ۴ دارای مزایایی مانند وزن پایین، استحکام، مقاومت در برابر خستگی خوب و مقاومت در برابر خوردگی (در صورت عدم وجود اجزای فلزی)، هدایت حرارتی کم و رفتار غیرمغناطیسی هستند و همچنین رفتار مکانیکی، استحکام ضربه و مقاومت خوردگی مخزن تحت فشار را بهبود می‌دهند.

مخازن نوع ۳ (با آستر فلزی) و نوع ۴ (با آستر پلیمری) برای ذخیره‌سازی گاز هیدروژن در ۳۵۰-۷۰۰ bar در تعدادی از نمونه‌های اولیه وسایل نقلیه با پیل سوختی استفاده شده‌اند. این مخازن علاوه بر کاربرد در وسایل نقلیه، در بسیاری از کاربردهای صنعتی و غیرصنعتی مانند صافی‌های مایع و

۲-۵ مخازن نوع ۵ (مخازن تمام کامپوزیتی بدون آستر)

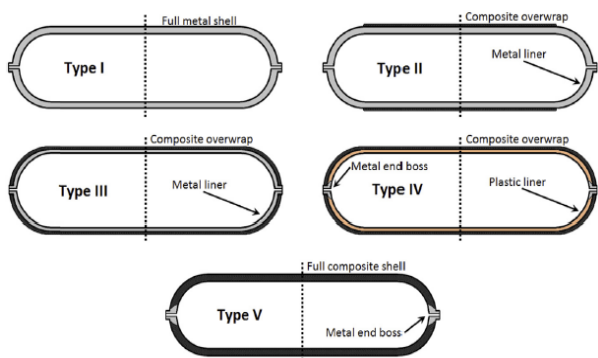
مخازن نوع ۵ در واقع مخزن‌های بدون آستر هستند و تنها از لایه کامپوزیتی مقاوم ساخته می‌شوند. این مخازن کم‌ترین وزن را در مقایسه با سایر مخازن به دلیل عدم وجود لایه آستری دارند، اگر چه قیمت آن‌ها به دلیل استفاده بیش‌تر از مواد بخش کامپوزیتی گران‌تر است. در حال حاضر استاندارد مشخصی برای مخازن نوع ۵ تدوین نشده است و این مخازن در کاربردهای صنعتی استفاده نشده‌اند [۵، ۷].

با توجه به اهمیت و کاربرد صنعتی فراوان مخازن نوع ۳ و ۴ در دنیا، در ادامه فرایند تولید و پارامترهای موثر بر خواص این مخازن با مروری بر پژوهش اخیر بررسی می‌شود.

۳ بررسی روش تولید مخازن نوع ۳

۳-۱ فرایند تولید آستری مخازن

مخازن نوع ۱ یا آستری مخازن نوع ۲ و ۳ از ماده خام اولیه در سه شکل لوله، ورق و شمش ساخته می‌شوند و فرایند ساخت این قطعات بسته به نوع مواد اولیه، مراحل تولید مختلفی را به دنبال دارد. استفاده از لوله، معمول‌ترین روش تولید برای مخازن است. در این روش، لوله آلومینیومی یا فولادی تا دمای مناسب در کوره القایی گرم شده و سپس برای بستن یک سر لوله، تحت عملیات شکل‌دهی چرخشی قرار می‌گیرد. در ادامه، داخل مخزن صاف‌کاری شده و تحت عملیات شکل‌دهی چرخشی (فلو فرمینگ) قرار می‌گیرد. در مرحله بعد، بازرسی اولتراسونیک برای اطمینان از یکنواختی ضخامت مخزن انجام می‌شود و در انتها گلویی با استفاده از روش شکل‌دهی چرخشی ساخته می‌شود. پس از اتمام فرایند شکل‌دهی، به منظور افزایش مقاومت در برابر ضربه‌های احتمالی و همچنین از بین بردن



شکل ۱ انواع مخازن گاز تحت فشار [۲].

۲-۳ مخازن نوع ۳ (مخزن کامپوزیتی کاملاً پیچیده شده با آستری فلزی نازک)

مخازن گاز نوع ۳ دارای آستر داخلی از جنس فولاد یا آلومینیوم با ضخامت کم هستند که توسط الیاف آغشته به رزین به صورت «کاملاً پیچیده» روی همه سطوح در راستای محیطی و محوری تقویت می‌شوند. در مخازن نوع ۳ جهت پیش‌ش الیاف در قسمت استوانه‌ای به صورت زاویه‌دار بوده و در تمام سطح آن ثابت است. این الیاف بین ۷۵ تا ۹۰ درصد مقاومت مخزن را تأمین می‌کند. آستر، بقیه مقاومت را فراهم می‌کند؛ به علاوه به عنوان غشای سخت و محکم برای نگه‌داری گاز و ایجاد مقاومت بیش‌تر در برابر ضربه به محصول عمل می‌کند.

مخازن نوع سوم اولین بار در دهه ۷۰ برای گاز اکسیژن مورد استفاده در صنایع پزشکی ساخته شدند. اما امروزه بیش از ۲ میلیون مخزن کامپوزیتی نوع ۳ در کاربردهای قابل حمل مانند دستگاه تنفس، ذخیره اکسیژن پزشکی و هواپیما وجود دارد. وزن این مخازن بین ۰/۴ - ۰/۳۵ کیلوگرم به ازای هر لیتر است [۲، ۵، ۶].

۲-۴ مخازن گاز نوع ۴ (مخازن تمام کامپوزیتی با آستری پلیمری CNG-IV)

مخازن گاز نوع ۴، متشکل از آستر پلاستیکی پلیمری و لایه بیرونی از مواد کامپوزیتی (الیاف آغشته به رزین) است. آستر مخازن نوع ۴ هیچ مقاومت ساختاری برای محصول ندارد و فقط به عنوان مانع در برابر نفوذ عمل می‌کند. مخازن نوع چهارم بر اساس نوع الیاف مورد استفاده در لایه کامپوزیتی به سه نوع مخازن نوع چهارم با الیاف شیشه‌ای، مخازن نوع چهارم با الیاف کربنی و مخازن نوع چهارم با الیاف ترکیبی تقسیم‌بندی می‌شوند. وزن این مخازن بین ۰/۳ - ۰/۳۵ کیلوگرم به ازای هر لیتر است. به همین دلیل مخازن نوع ۴ در مواردی که وزن حائز اهمیت است مانند اتوبوس‌ها، کامیون‌ها و وسایل نقلیه استفاده می‌شود.

احتمال ترکیدگی بسیار پایین این مخازن در مقایسه با سایر مخازن، آن‌ها را به مخازن بسیار پراهمیت در مباحث ذخیره‌سازی گاز تبدیل کرده است. این نوع مخازن قابلیت استفاده در خودروهای گازسوز را دارا هستند و پتانسیل طراحی برای کاربرد در طول عمرهای طولانی را نیز از خود نشان داده‌اند. به طوری که آزمون‌های خستگی مرتبط به تعداد فراوانی از این مخازن، قابلیت سوخت‌گیری تا ۱۰۰۰۰۰۰ چرخه را نیز نشان داده است [۲، ۵، ۶].

اگر چه کامپوزیت‌های ساخته شده به این روش محدودیت‌هایی مانند مقاومت به ضربه، مقاومت به عوامل محیطی، ضریب دی‌الکتریک و انبساط حرارتی پایینی دارند. همچنین مقاومت برشی پایین بین لایه‌های مختلف در این کامپوزیت‌ها، خواص نهایی سازه را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به منظور ساخت بخش کامپوزیتی مخازن با فرایند الیاف پیچی، الیاف در ابتدا با استفاده از شانه‌ای از جنس فولاد ضد زنگ به صورت نوار در آمده، سپس از حمام رزین مایع (شامل رزین، کاتالیزور، رنگدانه‌ها و مواد افزودنی) عبور می‌کنند و عمل کشش بر روی آن‌ها انجام می‌شود. این کشیدگی، در پارامترهای مقاومت و سفتی کامپوزیت تأثیر دارد. پس از خروج الیاف از حمام، رزین اضافی آن‌ها توسط غلتک‌های فشاری جدا شده، الیاف آغشته شده به رزین به صورت محیطی، محوری، مارپیچی یا ترکیبی از آن‌ها به دور آسترها پیچیده می‌شوند. سپس مخزن از دستگاه خارج شده، تحت فرایند پخت رزین قرار می‌گیرد. شرایط پخت رزین شامل زمان و دمای پخت، خصوصیات نهایی مخزن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به همین منظور، کنترل دقیق شرایط پخت اهمیت فراوان دارد. این موضوع دستیابی به خواص تعیین شده در مرحله طراحی را تضمین می‌کند. پس از فرایند پخت، مخازن از کوره خارج و بسته‌بندی می‌شوند و قابلیت انجام مراحل بعدی را دارند [5].

دو رزین اپوکسی و فنولیک متداول‌ترین نوع رزین مورد استفاده در ساخت مخازن هستند و مواد افزودنی مانند سیلیکات آلومینیوم، کربنات کلسیم و تری‌هیدرات آلومینیوم نیز معمولاً در حمام رزین استفاده می‌شوند. پرمصرف‌ترین الیاف مورد استفاده در فرایند الیاف پیچی مخازن نیز عبارتند از الیاف کربن، الیاف شیشه و الیاف آرامید. با این حال، الیاف شیشه به دلیل قیمت و خواص مکانیکی مناسب، نسبت به سایر

تنش‌های باقی مانده عملیات شکل‌دهی، فرایندهای سرد کردن سریع و بازپخت بر روی مخازن انجام می‌شود.

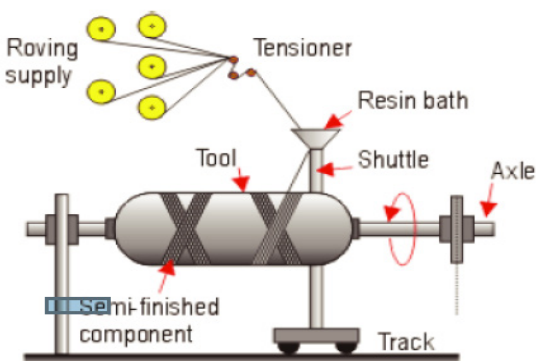
در روش استفاده از ورق، ورق‌های فولادی با استفاده از دستگاه برش لیزری به شکل دایره، بریده می‌شوند. در هنگام برش باید دقت شود که کم‌ترین ترک‌های احتمالی و تنش‌های فشاری در ورق ایجاد شود. سپس ورق‌ها تحت عملیات روغن کاری قرار می‌گیرند که در مراحل بعدی دچار آسیب دیدگی نشوند. در ادامه، ورق‌ها قبل از این‌که تحت فرایند کشش سرد قرار گیرند، عملیات حرارتی بر روی آن‌ها انجام می‌شود. پس از فرایند کشش عمیق سرد، مخازن مجدداً تحت عملیات حرارتی قرار گرفته، سپس بازکشش بر روی آن‌ها انجام می‌شود تا مخزن به ابعاد مورد نظر برسد. در ادامه، مخزن تحت فرایند اتوکاری قرار می‌گیرد. در این مرحله حالت استوانه‌ای مخزن آماده شده، در ادامه مشابه با روش لوله عمل می‌شود.

در روش تولید با استفاده از شمش نیز، در ابتدا شمش فولادی یا آلومینیومی در طول مناسب برش زده شده و سپس تا حدود 2300°F حرارت داده شده و با آهنگری به صورت مخزن، شکل داده می‌شود. در ادامه فرایند سوراخ کاری بر روی شمش انجام می‌شود. مخازن شکل گرفته مجدداً وارد کوره شده تا دمای 2300°F گرم می‌شوند و ضخامت آن‌ها با استفاده از عملیات کشش تنظیم می‌شود. سایر مراحل شکل‌دهی چرخشی و ساخت گلویی مانند روش لوله است [8].

در مخازن نوع ۱، همین آستری تولید شده به عنوان مخزن نهایی استفاده می‌شود. اما در سایر مخازن، فرایند الیاف پیچی بر روی آستر برای ساخت لایه کامپوزیتی انجام می‌شود که در ادامه توضیح داده می‌شود.

۳-۲ فرایند تولید لایه کامپوزیتی مخازن با استفاده از فرایند الیاف پیچی

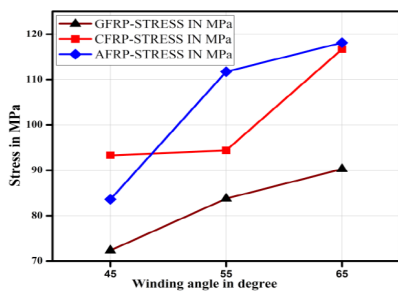
قسمت کامپوزیتی مخزن که از الیاف کربنی، شیشه‌ای یا هیبرید با لایه‌های مختلف ساخته می‌شود، توسط فرایند الیاف پیچی تولید می‌شود (شکل ۲). در این روش، فرایند الیاف پیچی با شکل هندسی معین روی محور استوانه، کره و ... انجام می‌شود که منجر به تولید سازه‌هایی با نسبت بالای استحکام به وزن می‌شود. فرایند الیاف پیچی، فرایند کنترل عددی رایانه‌ای (CNC) است و به طراحان این امکان را می‌دهد تا با بررسی دقیق خواص مکانیکی مواد و تغییر متغیرهای لازم، مخازن با استحکام، سفتی و مقاومت گرمایی بهینه تولید کنند. در واقع تعریف دقیق شرایط مناسب به منظور دستیابی به خواص مورد نظر، پایه و اساس این فرایند است.



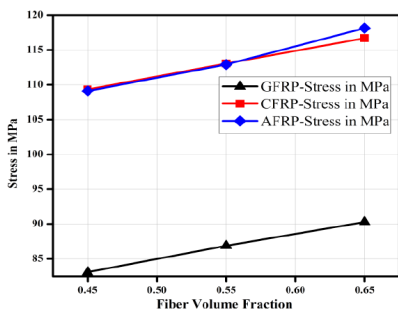
شکل ۲ نحوه پیچش الیاف در ساخت مخازن نوع ۳ و ۴ [5].

۵ عوامل موثر بر خواص مخازن کامپوزیتی

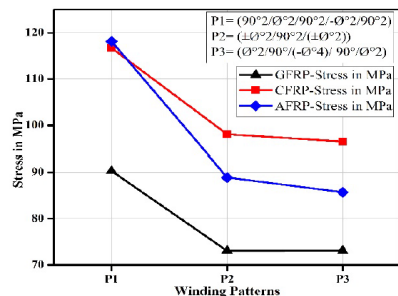
بیرادار و همکاران [۱۰] تأثیر عوامل مختلفی مانند زاویه الیاف پیچی، طرح الیاف پیچی و کسر حجمی الیاف را بر ایجاد تنش در مخازن کامپوزیتی با سه نوع از الیاف شیشه (GFRP)، الیاف کربن (CFRP) و الیاف آرامید (AFRP) بررسی کرده، آن را با مخازن فلزی مقایسه کردند. شکل ۳ تأثیر زاویه الیاف پیچی، کسر حجمی الیاف و الگوی الیاف پیچی را بر تنش ایجاد شده نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زاویه الیاف-پیچی و کسر حجم الیاف، میزان تنش افزایش می‌یابد. به طوری که، در زوایای مختلف، میزان تنش در مخازن CFRP و AFRP در مقایسه با مخازن تحت فشار GFRP به طور غیریکنواخت افزایش می‌یابد. در حالی که در نمودار مرتبط به کسر حجمی الیاف، تغییر خطی در مقادیر تنش‌ها مشاهده می‌شود. نتایج شکل ۳ نشان می‌دهد که الگوی الیاف پیچی ۱، در مقایسه با دو الگوی دیگر، تنش بالاتری را ایجاد می‌کند. این رفتار



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۳ تأثیر (الف) زاویه الیاف پیچی، (ب) کسر حجمی الیاف و (ج) الگوی الیاف پیچی بر تنش [۱۰].

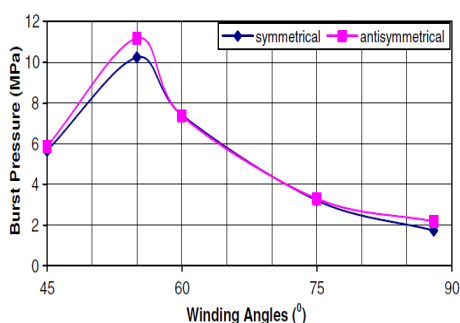
الیاف، مصرف بالاتری دارند. الیاف کولار نیز خواص مکانیکی، مقاومت حرارتی و مقاومت شیمیایی خوبی دارند و در برابر خستگی مقاوم هستند. اما به دلیل جذب رطوبت پایین، مانع از چسبندگی مناسب الیاف به رزین‌های زمینه می‌شود. الیاف کربن بیش‌ترین استحکام و مدول را بین الیاف‌ها دارند و انتخاب آن‌ها با توجه به خواص خستگی عالی، نسبت بالای مقاومت به وزن و عدم حساسیت به شرایط محیطی مورد توجه است [۵].

۴ بررسی روش تولید مخازن نوع ۴

مخازن نوع ۴ از چهار بخش اصلی آستر پلیمری، قسمت کامپوزیتی، نافی فلزی و ساختار کاهش آسیب تشکیل شده‌اند. این مخازن دارای آستری از جنس پلیمرهایی بدون درز نظیر پلی‌اتیلن سنگین (HDPE) و نایلون هستند که به عنوان مانع در مقابل فشار گاز عمل می‌کنند. در حال حاضر، پلی‌اتیلن سنگین به دلیل خصوصیات مطلوب و قیمت پایین‌تر نسبت به نایلون در ساخت آستر مخازن نوع ۴ مورد توجه بیش‌تری هستند.

این آستر توسط الیاف مختلفی مانند الیاف شیشه، آرامید، کربن و آغشته به رزین در جهت شعاعی و محوری تقویت می‌شود. در این مخازن برای تولید آستری مخازن نوع ۴ روش‌های مختلفی وجود دارد که مهم‌ترین آن‌ها شامل قالب‌گیری چرخشی، قالب‌گیری تزریقی، قالب‌گیری اکستروژنی و قالب‌گیری دمشی است. روش قالب‌گیری چرخشی، متداول‌ترین روش مورد استفاده برای تولید آستر پلیمری مخازن نوع ۴ است. در این روش پلیمر مورد استفاده (پلی‌اتیلن یا نایلون) به قالبی با دیواره نازک و قابلیت انتقال حرارت بالا وارد می‌شود و در داخل کوره، تحت حرارت قرار می‌گیرد. سپس قالب در جهات مختلف می‌چرخد و پلیمر ذوب‌شده تمام سطح قالب را می‌پوشاند و در نهایت قالب تحت چرخش به آرامی خنک شده تا آستر مورد نظر ساخته شود. این عمل باعث می‌شود که ضخامت آستری در تمام سطوح آن یکنواخت باشد.

بخش مهم بعدی در این مخازن، نافی فلزی است. نافی فلزی در واقع وسیله ارتباطی برای ورود و خروج گاز از مخزن به تأسیسات خارجی را فراهم می‌کند. جنس نافی‌ها معمولاً از آلایژ آلومینیوم ۶۰۶۱ یا فولاد است و در شکل‌های مختلف ساخته می‌شود. طراحی مناسب نافی باعث آب‌بندی مخزن در قسمت اتصال بخش پلیمری و فلزی شده و از نشتی گاز جلوگیری می‌کند. بخش کامپوزیتی مخزن نوع ۴ نیز دقیقاً مشابه با بخش کامپوزیتی مخزن نوع ۳ از لایه الیاف آغشته به رزین با استفاده از فرایند الیاف پیچی ساخته می‌شود. بخش عمده فشار داخلی مخزن نوع ۳ توسط الیاف کامپوزیتی تحمل می‌شود [۲، ۵، ۶، ۹].

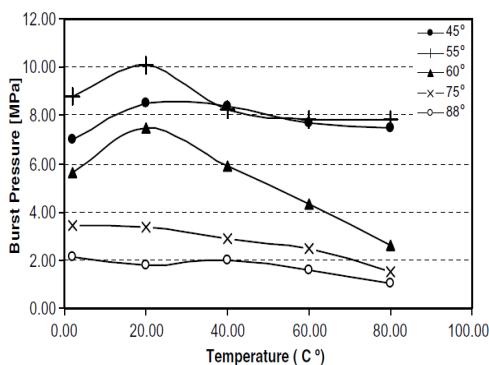


شکل ۵ تغییر فشار تخریب مخزن با زاویه الیاف پیچی [۱۱].

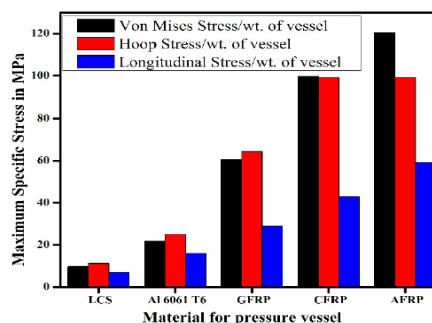
را برای کامپوزیت های متقارن و نامتقارن دارد و مقدار آن در ابتدا با افزایش دما افزایش یافته، سپس کاهش می یابد. فشار تخریب در دماهای بالا و به دلیل تنش های گرمایی و کاهش مقاومت های مکانیکی کاهش می یابد. همچنین فشار تخریب در زاویه های جهت گیری ۴۵، ۵۵ و ۶۰ درجه نیز در دمای پایین ۲ °C، به دلیل تنش های حرارتی و تغییر در مقاومت مواد کاهش می یابد.

آلام و همکاری [۱۲] نیز بهینه سازی طراحی مخزن کامپوزیتی تحت فشار نوع ۴ را با استفاده از روش المان محدود با استفاده از نرم افزار ABAQUS انجام دادند و تأثیر زوایای الیاف پیچی قطبی و حلقوی و ترتیب چیدمان لایه ها را بر فشار تخریب مخزن بررسی کردند (شکل ۷). همان طور که مشاهده می شود با افزایش زاویه حلقوی، فشار تخریب افزایش می یابد. زیرا با افزایش زاویه حلقوی، مقاومت در برابر تنش مخزن در جهت محوری افزایش یافته که منجر به افزایش فشار تخریب مخزن می شود.

در رابطه با زاویه قطبی نیز، افزایش آن از ۱۳ تا ۱۹ درجه در زاویه حلقوی ثابت (۸۸/۵ درجه) منجر به افزایش فشار تخریب مخزن می شود. به طور کلی، بار طولی توسط لایه های



شکل ۶ تغییرات فشار تخریب مخزن با دما [۱۱].

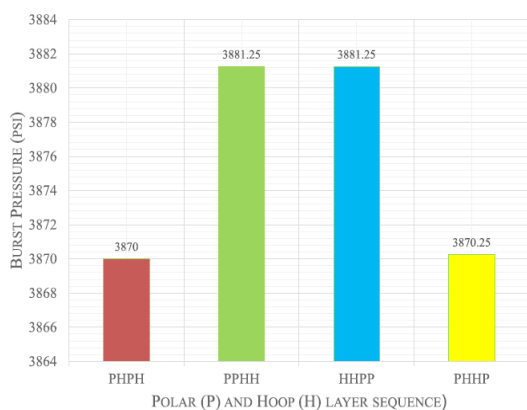


شکل ۴ مقایسه عملکرد مخازن مختلف [۱۰].

به دلیل وجود بیش تر الگوی الیاف پیچی حلقوی است که در برابر تنش های ایجاد شده در جهات دیگر مخزن مقاومت نمی کند.

شکل ۴ مخازن کامپوزیتی تحت فشار را با مخازن تحت فشار فلزی بر اساس معیارهای مختلف مقایسه می کند. همان طور که مشاهده می شود، بر اساس معیار حداکثر تنش خاص MSS: (Maximum Specific Stress)، مخازن CFRP، AFRP و GFRP در مقایسه مخازن فلزی فولاد LCS و آلومینیومی Al 6061 T6 عملکرد بهتری دارند. همچنین در مقایسه مخازن کامپوزیتی، مخزن AFRP بالاترین خواص و به دنبال آن مخازن Al 6061 T6، GFRP، CFRP و LCS قرار دارند. در نتیجه پارامترهای بهینه برای ساخت مخزن تحت فشار عبارتند از زاویه الیاف پیچی $\pm 55^\circ$ ، کسر حجم الیاف ۰/۵۵ و الگوی الیاف پیچی $((\pm 0_2^\circ)/90_2^\circ/(\pm 0_2^\circ))$. اندر و سایمان [۱۱] نیز به بررسی زاویه بهینه در حالت متقارن و نامتقارن در طراحی بخش کامپوزیتی مخزن بر اساس رزین اپوکسی و الیاف شیشه پرداختند و آن را به صورت تجربی مورد آزمایش قرار دادند. در این مخازن، الیاف پیچی تحت زوایای $[-45^\circ/45^\circ]$ ، S ، $[55^\circ/-55^\circ]$ ، S ، $[75^\circ/-75^\circ]$ ، S ، $[60^\circ/-60^\circ]$ و S ، $[-88^\circ/88^\circ]$ در دو حالت متقارن و نامتقارن انجام شد و فشار تخریب مخازن تحت فشار داخلی متناوب و با تغییر شرایط محیطی از نظر دما و زاویه بررسی شد. شکل ۵ تأثیر زاویه الیاف پیچی بر روی فشار تخریب را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، فشار تخریب برای زاویه جهت گیری ۵۵° بیش ترین مقدار را دارد و به عنوان زاویه بهینه در مخازن تحت فشار ترکیبی به دست می آید. همچنین در شکل ۵ مشاهده می شود که فشار تخریب برای حالت نامتقارن کمی بیش تر از حالت متقارن است.

تأثیر دما بر فشار تخریب مخازن تحت فشار برای زوایای جهت گیری مختلف در شکل ۶ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل دیده می شود، زاویه ۵۵°، بالاترین فشار تخریب



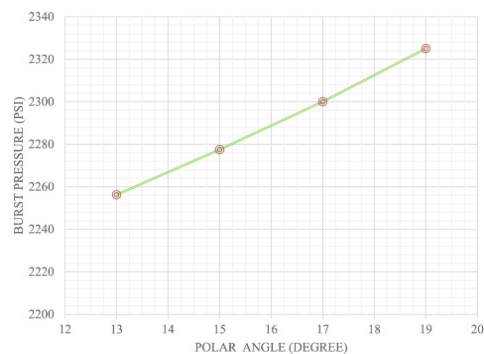
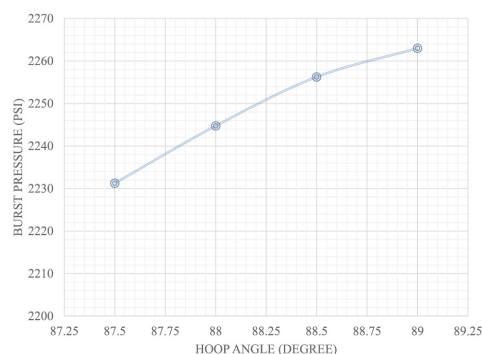
شکل ۸ تأثیر توالی لایه‌های کامپوزیت بر فشار تخریب مخزن [۱۲].

استفاده از سوخت‌های گازی را برای کاربردهای حمل و نقل و خودرو افزایش دهد.

تأثیر نوع الیاف نیز توسط گروه‌های مختلفی بررسی شده است. کانگال و همکاران [۱۴] مخازن کامپوزیتی نوع ۳ را با استفاده از الیاف شیشه و کربن بر روی آستری از جنس استیل 34CrMo4 تحت الگوی کامپوزیتی $3[\pm 11^\circ/90^\circ_2]$ ساختند و خواص مکانیکی آستر فلزی، مخزن با لایه الیاف شیشه (GF(glass based COPVs)) و مخزن با لایه الیاف ترکیبی کربن/شیشه (hybrid) COPVs (glass/carbon based) را بررسی کردند. متوسط فشار تخریب آستر فولادی 657 bar اندازه‌گیری شد. مخزن با لایه الیاف شیشه (GF(glass based) COPVs)، فشار تخریب متوسط 899 bar را نشان داد که تقریباً مشابه با مخزن هیبریدی کربن/شیشه (hybrid) COPVs است (متوسط فشار تخریب 905 bar). نتایج فشار تخریب مخازن در جدول ۲ ارائه شده است. حالت تخریب کلیه مخازن تحت فشار آزمایش شده نیز در

جدول ۱ تأثیر تعداد لایه‌ها بر فشار تخریب مخزن کامپوزیتی [۱۳].

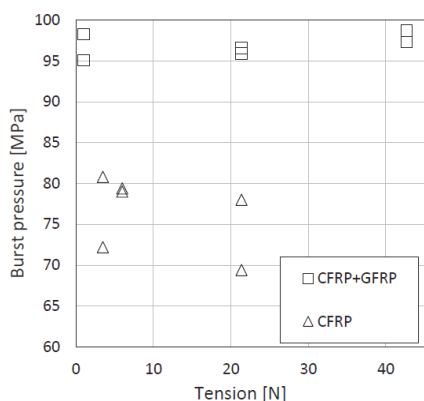
تعداد لایه‌ها	فشار تخریب (MPa)	تعداد لایه‌ها	فشار تخریب (Mpa)
۲۲	۶۲/۱۸	۳۲	۱۰۷/۳۵
۲۴	۷۰/۶۱	۳۴	۱۱۸/۴۳
۲۶	۷۹/۳۱	۳۶	۱۱۹/۳۱
۲۸	۹۴/۵۶	۳۸	۱۲۸/۹۲
۳۰	۹۴/۷۶	۴۰	۱۳۶/۹۰



شکل ۷ تأثیر (الف) زاویه الیاف پیچی حلقوی (ب) قطبی بر فشار تخریب مخزن [۱۲].

قطبی تحمل می‌شود و ضخامت لایه‌های قطبی مخزن با عکس کسینوس زاویه قطبی متناسب است. با افزایش زاویه قطبی، مقدار کسینوس کاهش می‌یابد و ضخامت مخزن افزایش یافته که منجر به افزایش فشار تخریب می‌شود. در رابطه با ترتیب لایه‌ها نیز مطابق با شکل ۸ مشاهده می‌شود که توالی PPHH (P: Polar, H: Hoop) و HHPP بالاتری فشار تخریب را دارند.

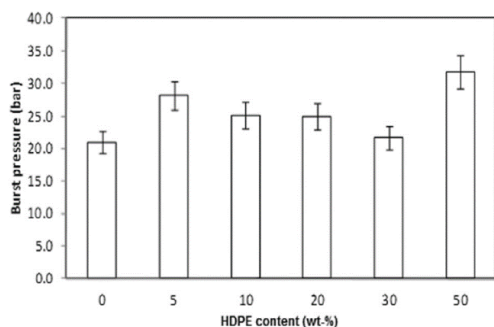
شارما و همکاران [۱۳] مدلی را برای بهینه کردن تعداد لایه‌ها به منظور دستیابی به فشار تخریب مشخص در مخازن کامپوزیتی با هدف دستیابی به وزن پایین مخزن ارائه دادند. مقادیر فشار تخریب برای مخازن با آستری از جنس نایلون و کامپوزیت اپوکسی/کربن در جدول ۱ نشان داده شده است. مدل برای ۴۰ لایه طراحی شده و برای دستیابی به حداقل وزن مخزن با فشار تخریب 70 MPa بهینه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با اعمال کامپوزیت 24 لایه امکان دستیابی به فشار تخریب 70/61 MPa فراهم می‌شود. از این مدل می‌توان برای بهینه‌سازی تعداد لایه‌های کامپوزیت نوع ۳ و ۴ به منظور کاهش وزن استفاده کرد. در مورد مخزن نامبرده، وزن تخمینی 23 kg حاصل شد که توسط نتایج تجربی نیز تأیید شده است. کاهش وزن می‌تواند عملکرد مخزن تحت فشار را بهبود داده، امکان



شکل ۱۰ فشار تخریب مخزن نوع ۳ بر حسب کشش در حضور و غیاب لایه حاوی الیاف شیشه [۱۵].

آستری پلیمری در مخازن نوع ۴ ممکن است از آمیزه پلیمرها ساخته شود. استفاده از مخلوط‌های پلیمری، به‌عنوان مثال مخلوط فیزیکی دو پلی اتیلن با هدف بهبود عملکرد هموپلیمرها در مورد فرایندپذیری و خواص، مقاومت خوب در برابر فشار هیدرواستاتیک و نفوذپذیری کم، (که در مورد آسترهای مخازن تحت فشار CNG مهم است) قابل دستیابی است.

نتو و همکاران [۹] مخازن نوع ۴ را با استفاده از آمیزه پلی اتیلن خطی با چگالی کم (LLDPE) و پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE) با هدف کاربرد در آستر مخازن کامپوزیتی تحت فشار تولید کردند و تأثیر ترکیب درصد مخلوط LLDPE/HDPE و پارامترهای فرایند (چرخه دما/زمان و سرعت چرخش) را بر قابلیت اختلاط آمیزه و خصوصیات نهایی آستر، از جمله تراکم و رفتار بلورینگی آستر پلاستیکی مخازن بررسی کردند. شکل ۱۱ تأثیر درصد HDPE را بر فشار تخریب نمونه‌ها نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه‌های LH05 (آمیزه حاوی ۵ درصد وزنی HDPE) و LH50 (آمیزه حاوی ۵۰ درصد وزنی

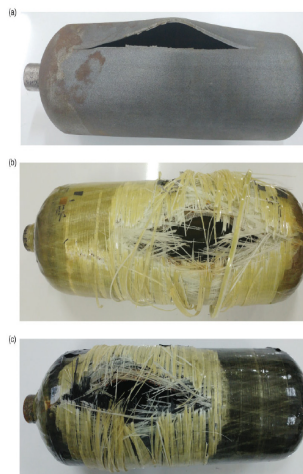


شکل ۱۱ تأثیر درصد HDPE بر فشار تخریب مخزن [۹].

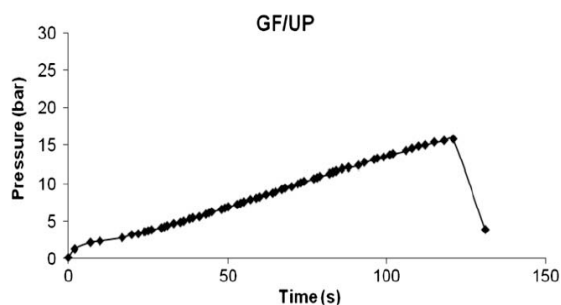
جدول ۲ فشار تخریب مخازن با لایه الیاف مختلف [۱۴].

فشار تخریب (bar)		نمونه
نمونه ۲	نمونه ۱	
۶۹۲	۶۲۲	آستر فلزی
۸۷۹	۹۱۹	GF (glass fiber based) COPV
۸۸۷	۹۲۲	(glass/carbon based) COPVs hybrid

شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پارگی نهایی در قسمت استوانه‌ای رخ داده و حالت انفجار ایمن حاصل شده است. اندازه‌گیری‌های صوتی انجام شده در حین آزمایش هیدرواستاتیک نشان داد که ترک خوردگی، ابتدا در قطعات کامپوزیت ایجاد شده است. شکستگی الیاف که عمدتاً در لایه‌های قسمت حلقوی رخ داده است، احتمالاً به دلیل کرنش‌های بزرگ‌تر ایجاد شده در جهت حلقوی است و در نهایت به محض آن‌که شکست در لایه کامپوزیت تقویت‌کننده به شکست ماکرو رسیده است، پارگی نهایی در آستر رخ داده است. هارادا و همکاران [۱۵] نیز تأثیر نوع الیاف را بر فشار تخریب در مخازن نوع ۳ با آستر آلومینیومی و لایه‌های الیاف کربن و شیشه بررسی کردند (شکل ۱۰). همان‌طور که مشاهده می‌شود، فشار تخریب برای مخازن بدون لایه‌های الیاف شیشه (CFRP) در مقایسه با مخازنی که هر دو الیاف شیشه و کربن را دارند، از مقادیر کم‌تری برخوردار است. این امر نشان می‌دهد حضور هم‌زمان هر دو الیاف، تأثیر قابل توجهی بر خواص مخزن نهایی دارد.



شکل ۹ تخریب لایه آستر و لایه کامپوزیت مخزن [۱۴].



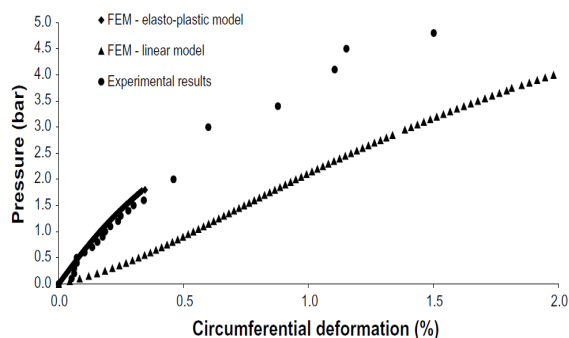
شکل ۱۳ نمودار فشار تخریب بر حسب زمان در مخزن کامپوزیتی تحت فشار [۱۶].

به طور کامل برآورده کرده است. همچنین بررسی نتایج تجربی و نظری نشان می‌دهد که پیش‌بینی فشار تخریب ۱۹ bar مطابق با نتیجه واقعی به دست آمده است و مدل ارائه شده می‌تواند به عنوان مبنایی برای پیش‌بینی فشار تخریب در چنین مخازنی استفاده شود.

جمع‌بندی مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که عوامل مختلفی مانند نوع الیاف، زاویه الیاف پیچی، الگو، توالی و تعداد لایه‌های کامپوزیت به کار رفته، جنس آستر و دما از موارد مهم و موثر بر خواص نهایی مخزن تولید شده هستند که باید در طراحی مخازن کامپوزیتی مورد توجه قرار گیرند.

۶ نتیجه‌گیری

یکی از الزامات مهم در طراحی مخازن تحت فشار به خصوص در صنایع خودروسازی، کاهش نسبت جرم به حجم است. در حالی که مخازن تولید شده سنتی، مخازن فلزی فولادی با وزن بالا بودند، به مرور زمان مخازن کامپوزیتی با وزن پایین برای بهبود عملکرد مخزن طراحی شدند. در این مقاله، مروری بر این مخازن و انواع آن‌ها انجام شده و روش‌های ساخت با تأکید بر مخازن نوع ۳ و ۴ بیان شد. بررسی مطالعات انجام شده در رابطه با مخازن کامپوزیتی نشان داد که نوع الیاف، زاویه الیاف پیچی، الگو، توالی و تعداد لایه‌های کامپوزیت به کار رفته، جنس آستر و دما از موارد مهم و موثر بر خواص نهایی مخزن تولید شده هستند که باید در طراحی مخازن کامپوزیتی به منظور دستیابی به شرایط بهینه مورد توجه قرار گیرند.



شکل ۱۲ فشار تخریب بر حسب درصد جابه‌جایی در مخزن کامپوزیتی [۱۶].

(HDPE) بالاترین سطح فشار تخریب را دارند. نمونه LH50، با وجود برخورداری از بالاترین فشار تخریب هیدرواستاتیک، به دلیل حضور مقدار حفره بیش‌تر در سطوح داخلی و خارجی، قابلیت اطمینان استفاده در مخازن را فراهم نمی‌کند. بنابراین، بهترین عملکرد کلی برای ترکیب LH05 برای کاربرد در مخازن تحت فشار پیشنهاد می‌شود.

ولوسا و همکاران [۱۶] نسل جدیدی از مخازن کامپوزیتی تحت فشار را برای کاربردهای تجاری در بازار مورد مطالعه قرار دادند. به طوری که این مخازن از آستر پلی‌اتیلن با چگالی بالا (HDPE) و لایه کامپوزیتی رزین پلی‌استر غیراشباع تقویت شده با الیاف شیشه ساخته شدند. این گروه دو مدل خطی و الاستو-پلاستیک را برای این منظور ارائه داد، فشار تخریب را در این مخازن پیش‌بینی کردند. شکل ۱۲ نتایج پیش‌بینی دو مدل مختلف مواد خطی و الاستیک-پلاستیکی را برای تغییر شکل‌های محیطی آستر نشان می‌دهد. مقایسه نتایج تجربی و نظری نشان می‌دهد که مدل الاستوپلاستیک برای آستر HDPE نتایج کاملاً مطابق با داده‌های واقعی حاصل می‌کند و می‌تواند به عنوان معیاری از پیش‌بینی رفتار آستر باشد. شکل ۱۳ منحنی‌های فشار تخریب بر حسب زمان را برای نمونه مخزن کامپوزیتی تولیدی از آستر HDPE و لایه کامپوزیتی پلی‌استر غیر اشباع/الیاف شیشه مطابق با استاندارد EN ۱۲۲۴۵ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ترکیب‌گی در مخزن در فشارهای تقریباً ۱۸ بار رخ داده است. این نتایج نشان می‌دهد که مخزن ساخته شده الزامات استاندارد EN ۱۳۹۲۳ اروپا را برای فشار کاری ۶ bar

مراجع

1. Khan M.I., Yasmin T., Shakoor A., Technical Overview of Compressed Natural Gas) CNG (As a Transportation Fuel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 785-797, **2015**.
2. Fowler C.P., Orifici A.C., Wang C.H., A Review of Toroidal Composite Pressure Vessel Optimization and Damage Tolerant Design for High Pressure Gaseous Fuel Storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 22067-22089, **2016**.
3. Afkar, A., Kamari, M., Reliability Techniques to Reduce the Risk of Failure in CNG Composite Pressure Vessel, *Revisia QUID*, Special Issue, 1657-1665, **2017**.
4. Chauhan G.S., Awaṣṡhi A., Design and Analysis of High Pressure Composite Vessels, *International Journal of Latest Engineering and Management Research*, 3, 96-102, **2018**.
5. Stickel J.M., Nagarajan M., Glass Fiber-Reinforced Composites: From Formulation to Application, *International Journal of Applied Glass Science*, 3, 122-136, **2012**.
6. Ravi M., Muralidharan A., Arun S., Composite Gas Cylinders for Automotive Vehicles - Current Status of Adoption of Technology and Way Forward, *Symposium on International Automotive Technology*, India, **2013**.
7. Dahl E., Becker J.S., Mittelṡtedt C., Schürmann H., A New Concept for A Modular Composite Pressure Vessel Design, *Composites Part A*, 124, 105475, **2019**.
8. Barthelemy H., Weber M., Barbier F., Hydrogen Storage: Recent Improvements and Industrial Perspectives, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 7254-7262, **2017**.
9. Neto E.S.B., Coelho L.A.F, Forte M.M.C., Amico S.C., Ferreira C.A., Processing of a LLDPE/HDPE Pressure Vessel Liner by Roto molding, *Materials Research*, 17, 236-241, **2014**.
10. Biradar S., Sharnappa J., FE Analysis of FRP Pressure Vessel, *Key Engineering Materials*, 801, 77-82, **2019**.
11. Onder A., Sayman O., Dogan T., Tarakcioglu N., Burst Failure Load of Composite Pressure Vessels, *Composite Structures*, 89, 159-166, **2009**.
12. Alam S., Yandek G.R., Lee R.C., Mabry J.M., Design and Development of A Filament Wound Composite Overwrapped Pressure Vessel, *Composites Part C : Open Access*, 100045, 2, **2020**.
13. Sharma P., Bera T., Semwal K., Badhe R.M., Sharma A., Ramakumar S.S.V, Neogi S., Theoretical Analysis of Design of Filament Wound Type 3 Composite Cylinder for the Storage of Compressed Hydrogen Gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 25386-25397, **2020**.
14. Kangal S., Kartav O., Tanog M., Aktas E., Artem H.S., Investigation of Interlayer Hybridization Effect on Burst Pressure Performance of Composite Overwrapped Pressure Vessels with Load-Sharing Metallic Liner, *Journal of Composite Materials*, 54, 961-980, **2020**.
15. Harada S., Arai Y., Araki W., Iijima T., Kurosawa A., Ohbuchi T., Sasaki N., A Simplified Method for Predicting Burst Pressure of Type III Filament-Wound CFRP Composite Vessels Considering the Inhomogeneity of Fiber Packing, *Composite Structures*, 190, 79-90, **2018**.
16. Velosa J.C., Nunes J.P., Antunes P.J., Silva J.F., Marques A.T., Development of a New Generation of Filament Wound Composite Pressure Cylinders, *Composites Science and Technology*, 69, 1348-1353, **2009**.

واژه‌های کلیدی:

رشد آهسته ترک
آزمون کشش
مدول سخت‌شونده با کرنش
نسبت کشش طبیعی

مروری بر روش‌های اندازه‌گیری سریع مقاومت در برابر رشد آهسته ترک پلی‌اتیلن سنگین

زهرا یعقوبی^{۱*}، کمال افضل^۲، عبدالحنان سپاهی^۲، رضا راشدی^۲

۱ تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

۲ عسلویه، شرکت پتروشیمی جم، واحد تحقیق و توسعه

چکیده ...

یکی از بزرگ‌ترین مشکلات انواع مختلف پلی‌اتیلن در استفاده طولانی مدت آن در کاربردهای مختلف، مقاومت کم آن در برابر ترک خوردگی در اثر تنش‌های محیطی (ESCR) است. روش‌های مختلفی مانند آزمون نوار خمیده به منظور اندازه‌گیری ESCR پلی‌اتیلن‌ها ارائه شده است. اما این آزمون‌ها علاوه بر طولانی مدت بودن، از دقت و تکرارپذیری مطلوبی برخوردار نیستند. به همین منظور در سال‌های اخیر، دو آزمون سخت‌شونده با کرنش (SHT) و نسبت کشش طبیعی (NDR) برای اندازه‌گیری سریع ESCR معرفی شده است. نتایج آزمون نوار خمیده با مدول سخت‌شونده با کرنش در آزمون SHT رابطه مستقیم و با NDR رابطه معکوس دارد. اثر ریزساختار پلی‌اتیلن مانند جرم مولکولی، میزان شاخه‌ها و نوع کومونومر بر میزان مقاومت به رشد ترک توسط آزمون‌های SHT و NDR می‌تواند به خوبی ارزیابی شود. البته ارزیابی یکنواختی شبکه زنجیرهای رابط، توسط دو آزمون پنت و خزش شکاف کامل نسبت به آزمون SHT، آسان‌تر است. به دلیل نسبت کشش بیش از ۸ در آزمون SHT، تنها ESCR انواع پلی‌اتیلن مقاوم در برابر رشد ترک می‌تواند اندازه‌گیری شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

z.yaqubi@aut.ac.ir

۱ مقدمه

جرم مولکولی، میزان شاخه‌های کوتاه و نوع کومونومر بر نتایج حاصل از این دو آزمون بررسی می‌شود. در نهایت به محدود مشکلات این آزمون‌ها نیز اشاره می‌شود.

۲ آزمون سخت‌شونده با کرنش (SHT) (Strain Hardening Test)

همان‌طور که در مقدمه گفته شد، هرچه زمان آزمون طولانی‌تر شود، مواد بسیار مقاوم به رشد ترک با روش‌های استاندارد موجود به سختی و به دلیل وابستگی به محلول خورنده و هندسه نمونه با تکرارپذیری پایین اندازه‌گیری می‌شوند.

مهم‌ترین عامل مؤثر بر مقاومت ESCR پلیمرهای نیمه‌بلورین وجود زنجیرهای رابط و گره‌خوردگی‌ها در ساختار پلیمر است. روش SHT بر اساس ارتباط بین کشش لیفچه‌ها در نقطه ترک با کشش زنجیرها در ناحیه سخت‌شونده با کرنش در نمودار تنش-کرنش عمل می‌کند. بنابراین شیب منحنی تنش-کرنش در محدوده کرنش معین که با مدول سخت‌شونده با کرنش یا $\langle Gp \rangle$ شناخته می‌شود؛ معیاری از ESCR خواهد بود [۱۳].

۱-۲ روش آزمون و نحوه اندازه‌گیری $\langle Gp \rangle$

مواد، طبق استاندارد ISO 1872 توسط قالب‌گیری فشاری به یک صفحه تبدیل می‌شوند. پس از پرس، نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت در دمای 80°C حرارت داده شده (anneal)، با شدت $2^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای اتاق سرد می‌شود. سپس نمونه‌های نهایی از صفحات قالب‌گیری شده بریده (پانچ) می‌شوند. سپس نمونه‌ها طبق استاندارد ISO 18488، در دمای 80°C تحت کشش قرار می‌گیرند. پیش از شروع آزمون نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه تحت دما قرار گرفته تا به تعادل برسند. سرعت آزمون کشش $20\text{ mm}/\text{min}$ است. درصد کشش توسط دستگاه اکستنسومتر نوری اندازه‌گیری می‌شود.

روابط ریاضی برای محاسبه $\langle Gp \rangle$ در مقالات متعدد ذکر شده است. بدین صورت که با محاسبه تنش-کرنش واقعی (در محدوده نسبت کشش $8-12\lambda$) و جاگذاری آن در روابط $\langle Gp \rangle$ های انواع مختلف را می‌توان با یکدیگر مقایسه کرد.

باید توجه داشت که برای HDPE های دو قله‌ای نوع لوله، اندازه‌گیری کرنش در محدوده $8-12\lambda$ مشکل است. زیرا مقادیر مدول سخت‌شونده با کرنش برای این نوع HDPE بسیار بیش‌تر و میزان کرنش به دست آمده کم‌تر خواهد بود. برای حل این مسأله، مدل ساختاری شبه‌هوکی پیشنهاد می‌شود تا بر داده‌های به دست آمده از $\langle Gp \rangle$ منطبق شود (معادله ۱):

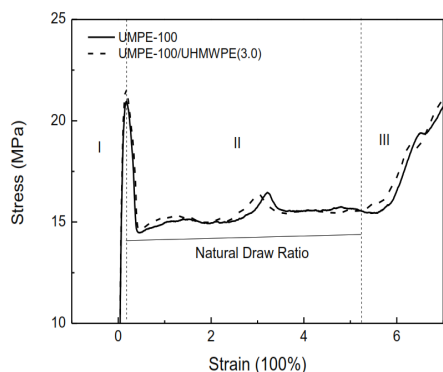
تاکنون روش‌های اندازه‌گیری مختلفی برای ارزیابی ESCR مواد پلیمری تعریف شده است. قدیمی‌ترین و معمول‌ترین آزمون مورد استفاده، آزمون نوار خمیده است. به دلیل محدودیت‌های این آزمون، تعداد دیگری آزمون جایگزین نیز تعریف شده است. این آزمون‌ها شامل آزمون‌های پنت (PENT)، شکاف لوله (NPT) و خزش شکاف کامل (FNCT) است. ضعف این روش‌ها، زمان اجرای طولانی آن‌ها و عدم تکرارپذیری است. به خصوص آن‌که خطاهای زیادی حین تهیه نمونه و فرایند شکاف زدن و کیفیت محلول خورنده ممکن است اتفاق افتد [۵-۱].

بنابراین در این مقاله، دو آزمون بهبودیافته و بسیار سریع‌تر و با کارایی بیش‌تر نسبت به روش‌های پیشین معرفی می‌شود. آزمون سخت‌شونده با کرنش (SHT) و آزمون کشش طبیعی (NDR)، دو آزمونی هستند که با آزمون‌های نوار خمیده، پنت، خزش شکاف کامل و... متناسب بوده، حتی اندازه‌گیری ESCR نمونه‌های بسیار مقاوم به رشد ترک مانند PE-100 را فراهم می‌کند [۷-۵ و ۲].

آزمون SHT بر اساس مفهوم شدت استحکام زنجیرهای رابط و گره‌خوردگی بین لایه‌ها و آزمون NDR بر اساس میزان کشش‌پذیری شبکه اتصالات لایه‌ها تعریف شده است [۸]. در سال‌های اخیر، میزان هم‌سویی نتایج آزمون SHT و NDR با خواص ذاتی ماده مانند ساختار مولکولی، فرایند پلیمر شدن، جرم مولکولی و نوع کومونومر نیز بررسی شده است [۹-۵ و ۱۲]. علاوه بر تعداد و استحکام زنجیرهای رابط و گره‌خوردگی‌ها بر ارزیابی مقاومت به رشد آهسته ترک، نحوه پخش و همگونی زنجیرهای رابط و استحکام شبکه نیز بر نتایج تأثیرگذارند.

سردستی و همکاران، نقشه جامعی را برای ارتباط بین ریزساختار (جرم مولکولی، درصد بلورینگی، چگالی) با ESCR به منظور بهبود خواص پلی‌اتیلن ارائه داده‌اند [۱۰]. دلاری و همکاران [۱۲]، با معرفی دو پارامتر ساختاری آماری شبکه بلوری (PSP3*) و تعداد بلورها در هر زنجیر پلی‌اتیلن (ANCC) ESCR را به ریزساختار مرتبط ساخته، سازوکارهای متفاوتی برای هوموپلیمرها و کوپلیمرها در آزمون SHT ارائه کردند. گویتی و همکاران [۱۱] مشاهده کردند نسبت تفکیک هم‌دمای گام به گام (SIS) - که وابسته به تعداد زنجیرهای رابط است - با کاهش NDR و افزایش مدول سخت‌شونده با کرنش، افزایش می‌یابد.

بنابراین، در این مقاله ابتدا آزمون‌های SHT و NDR و روش اندازه‌گیری آن‌ها معرفی و سپس به ارتباط نتایج این آزمون‌ها با آزمون‌های روش آهسته پرداخته می‌شود. در ادامه اثر ریزساختار مولکولی انواع مختلف پلی‌اتیلن‌های سنگین مانند



شکل ۱ نواحی نمودار تنش-کرنش برای UMPE-100 و UMPE-100/UHMWPE(3.0) [۱۶].

(Brittle) پدیده رشد آهسته ترک است. سرعت کشش آهسته در زمان طولانی و تحت تنش پایین، منجر به شکست شکننده می‌شود [۱۱].

منحنی تنش-کرنش به دست آمده دارای سه ناحیه است. ناحیه اول (I)، ناحیه با کرنش کم است که در آن اسفروولیت‌ها هنوز در شکل اولیه خود باقی هستند. پس از این ناحیه، ناحیه با کرنش زیاد را خواهیم داشت که شامل دو قسمت است: قسمت گردنی شکل (II) تغییر شکل‌های پلاستیک، تخریب ساختار گویچه‌ها، تکه تکه شدن لایه‌ها و نوآرایی آن‌ها به صورت لیفچه و قسمت سوم (III) که ناحیه سخت‌شونده با کرنش را نشان می‌دهد، ناشی از نوآرایی قطعات بلورین است و مقاومت اتصالات بین لایه‌ها را در برابر بازشدن نشان می‌دهد [۱۶ و ۱۱]. این نواحی در شکل ۱ برای نمونه‌های PE-100 تک‌قله‌ای (UMPE-100) و PE-100 با ۳ درصد وزنی از پلی‌اتیلن فوق سنگین (UMPE-100/UHMWPE(3.0)) رسم شده است [۱۶].

رقابت بین میزان بازدهی شبکه ماکرومولکولی اتصال یافته به وسیله زنجیرهای رابط و مقاومت در برابر بازشدن تا خوردگی زنجیرها طول ناحیه دوم را تعیین می‌کند. بنابراین، پلیمرهایی که مقادیر ESCR بالاتری دارند، زنجیرهای رابط بیش‌تری دارند در نتیجه افزایش زنجیرهای رابط و گره‌خوردگی‌ها میزان کشش‌پذیری را کاهش داده، منجر به طول ناحیه دوم کم‌تر می‌شود. در نتیجه، می‌توان مقادیر کرنش کم در ناحیه دوم را به مقاومت به ESCR بالا نسبت داد. ارزیابی میزان ESCR در دمای محیط در ناحیه دوم که با نسبت کشش طبیعی (NDR) بیان می‌شود، برابر است با میزان کرنش تا شروع ناحیه سخت‌شونده با کرنش بر طول اولیه نمونه که به طور معکوس با مدول $\langle Gp \rangle$ متناسب است (شکل ۲) [۲۰-۱۸ و ۸].

$$\sigma_e = C + G_p \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (1)$$

بنابراین، $\langle Gp \rangle$ نیز به طور مستقیم از جاگذاری داده‌های تجربی در معادله ۲ به دست می‌آید که در آن C پارامتر ریاضی مدل ساختاری است که تنش تسلیم را در $\lambda=0$ به دست می‌دهد. البته C در محاسبات نقشی ندارد، چون در مشتق‌گیری برای محاسبه $\langle Gp \rangle$ حذف می‌شود و در نتیجه معادله ۲ به دست می‌آید [۱۵ و ۱۴]:

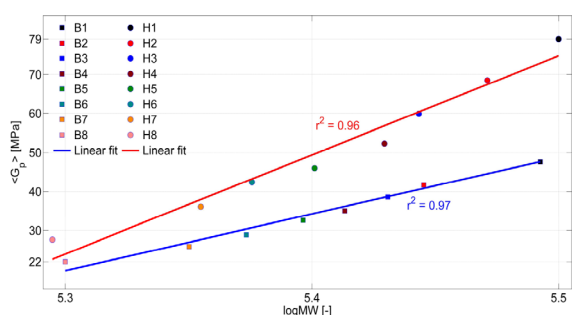
$$\langle Gp \rangle_{8<\lambda<12} = 20 \times G_p \quad (2)$$

۳ آزمون کشش طبیعی

همان‌طور که گفته شد، در آزمون SHT، مدول سخت‌شونده با کرنش ($\langle Gp \rangle$)، نشان‌دهنده میزان آرایش یافتگی زنجیرهای رابط HDPE تحت کشش و در نتیجه مقاومت مکانیکی در برابر ESCR است. این روش هرچند سریع است ولی داده‌های تکرارپذیر به دست می‌دهد، اما نیاز به دستگاه کشش دارای محفظه حرارتی در دمای بالا و مجهز به اکستنسومتر نوری دارد که در اکثر واحدهای صنعتی در دسترس نیست. از طرف دیگر، مقاومت شبکه مولکولی زنجیرهای رابط و در نتیجه مقاومت در برابر ESCR بر اساس داده‌های آزمون تنش-کرنش دستگاه کشش در دمای محیط و بدون نیاز به دانستن مقادیر واقعی تنش-کرنش و وجود محفظه حرارتی آزمون SHT نیز می‌تواند ارزیابی شود [۱۶ و ۱۱].

در این روش مواد طبق استاندارد ISO 1872 در دمای 180°C و فشار ۲۰۰ بار و شدت خنک‌سازی $15^\circ\text{C}/\text{min}$ تحت قالب‌گیری فشاری قرار می‌گیرند. پس از پرس، نمونه‌ها به صورت دمبل شکل تهیه شده و به مدت ۱ ساعت در دمای 120°C قرار می‌گیرند و سپس با شدت $2^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای اتاق سرد می‌شوند. آنگاه نمونه‌ها با دستگاه کشش تحت سرعت پایین تا نقطه شکست نهایی کشیده می‌شوند [۱۶].

در این روش پیشنهاد می‌شود که سرعت کشش کم‌تر از $7 \text{ mm}/\text{min}$ باشد [۱۷] پایین بودن سرعت کشش دو علت اصلی دارد: علت اول آن است که در آزمون SHT، نسبت کشش حداقل برابر با ۸ اندازه‌گیری می‌شود که دستیابی به این نسبت کشش در دمای اتاق ممکن نیست. به همین دلیل، سرعت کشش آهسته به ماده این امکان را می‌دهد که در مقادیر کرنش بالاتری کشیده شود. علت دوم به دلیل ماهیت شکست شکننده



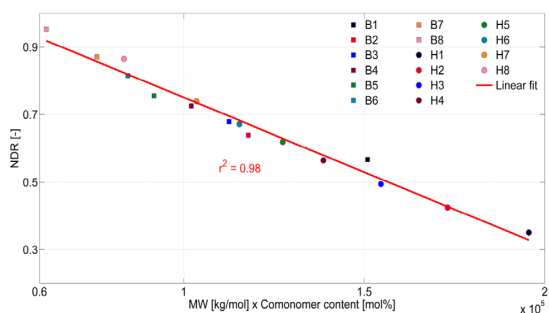
شکل ۴ مدول سخت شونده با کرنش بر حسب جرم مولکولی [۲۲].

کرنش با روش SHT برای اکثر رزین های PE100 و PE100RC مقدار برای کومونومر ۱- بوتن برابر با ۵۳ MPa و برای کومونومر ۱-هگزن برابر با ۵۹ MPa است [۵].

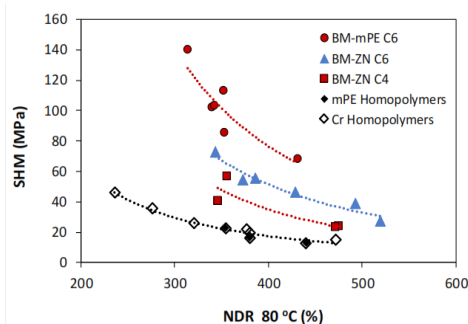
اگر هدف دستیابی به مقادیر $\langle G_p \rangle$ بیش از ۶۰ MPa باشد، بایستی از میزان کومونومر ۱- بوتن بیش تری در رزین استفاده کرد. اما از طرف دیگر، افزایش بیش از اندازه میزان کومونومر خواص دیگر (مانند چگالی، بلورینگی و فشار هیدرو استاتیک) را تحت تأثیر قرار می دهد [۲۱ و ۲۲].

در شکل ۴ مشاهده می شود که شیب مدول سخت شونده با کرنش بر حسب جرم مولکولی برای نمونه های دارای کومونومر ۱- بوتن و ۱-هگزن متفاوت است.

به همین دلیل، به منظور بررسی اثر هم زمان جرم مولکولی و میزان کومونومر، با ضرب مقادیر جرم مولکولی در میزان کومونومر، وابستگی نوع کومونومر با $\langle G_p \rangle$ و NDR بررسی می شود. در شکل ۵ و ۶ مشاهده می شود که نمونه های با کومونومر متفاوت دیگر دو شیب متفاوت نداشته، تنها یک منحنی مشاهده می شود. بنابراین، می توان میزان ESCR را برای نمونه های با جرم مولکولی و میزان کومونومر متفاوت بدون در نظر گرفتن نوع کومونومر تخمین زد.



شکل ۵ مدول سخت شونده با کرنش بر حسب جرم مولکولی در میزان کومونومر [۲۲].



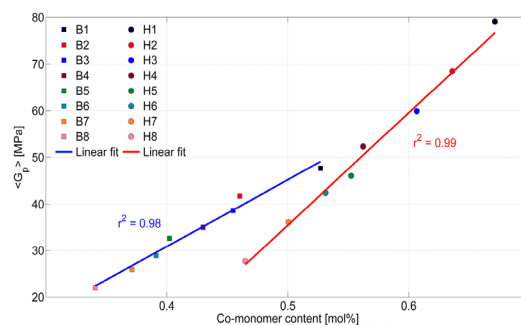
شکل ۶ نمودار مدول سخت شونده با کرنش (SHM) بر حسب NDR برای نمونه های با جرم مولکولی مختلف [۱۲].

۴ بررسی اثر پارامترهای ساختاری بر SHT و NDR

در منابع متعددی به اثر جرم مولکولی پلی اتیلن و توزیع وزنی آن، بلورینگی، نوع کومونومر، زنجیرهای رابط و چگالی گره خوردگی بر رشد آهسته ترک اشاره شده است [۵، ۹، ۱۰، ۱۲، ۲۱، ۲۲].

ESCR با افزایش میزان شاخه های کوتاه (SCB) در پلی اتیلن افزایش می یابد. اما شدت این افزایش برای پلی اتیلن های با جرم مولکولی متفاوت، تغییر می کند. میزان ESCR پلی اتیلن های با جرم مولکولی کم، حتی در بالاترین میزان شاخه های کوتاه (۱۰۰۰/۲۳ اتم کربن) برابر با ۶۵۰ ساعت است. اما میزان ESCR پلی اتیلن های با جرم مولکولی زیاد با میزان شاخه های کوتاه کم (۱۰۰۰/۶ اتم کربن)، بیش از ۱۰۰۰ ساعت است. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که شاخه های کوتاه و جرم مولکولی در بهبود ESCR اثر هم افزایی دارند [۱۰].

شیب مدول سخت شونده با کرنش ($\langle G_p \rangle$) نیز به طور محسوسی با نوع کومونومر تغییر می کند؛ به طوری که شیب مدول سخت شونده با کرنش بر حسب میزان کومونومر برای پلی اتیلن با کومونومر ۱-هگزن از کومونومر ۱- بوتن بیش تر است [۵، ۲۱، ۲۲]. (شکل ۳). میزان متوسط مدول سخت شونده با



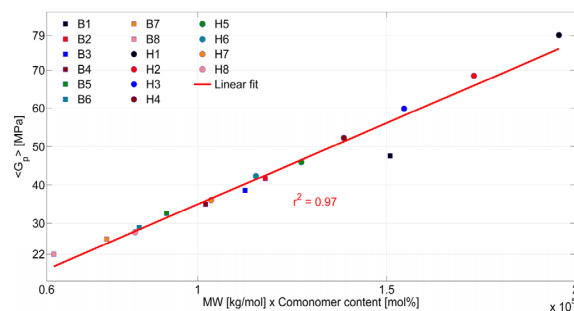
شکل ۳ مدول سخت شونده با کرنش بر حسب میزان کومونومر [۲۲].

مقادیر $\langle G_p \rangle$ تقریباً مشابهی بودند. آن‌ها با هدف بررسی اثر ریزساختار بر رشد آهسته ترک، درصد بلورینگی پلی اتیلن‌ها را نیز اندازه‌گیری و مشاهده کردند که دو نوع پلی اتیلن مذکور دارای درصد بلورینگی متفاوت هستند. آن‌ها پیشنهاد دادند که به منظور ارزیابی دقیق‌تر رشد آهسته ترک، $\langle G_p \rangle$ و درصد بلورینگی به طور هم زمان بررسی شود.

مزایا و معیاب آزمون‌های اندازه‌گیری سریع مقاومت در برابر رشد آهسته ترک

به طور خلاصه مزایای آزمون SHT و NDR، زمان بسیار کوتاه‌تر نسبت به آزمون‌های دیگر، تکرارپذیری، میزان مصرف ماده کم‌تر، در دسترس بودن تجهیزات در آزمون NDR و عدم هم‌سویی با خواص ذاتی ماده مانند ساختار مولکولی، فرایند پلیمرشدن و جرم مولکولی است. از طرف دیگر، تعدادی از منابع اشاره کرده‌اند که نتایج آزمون SHT وابسته به نوع کومونومر پلی اتیلن است؛ به طوری که پلی اتیلن با میزان مدول سخت‌شونده با کرنش بیش‌تر، مقدار خزش شکاف کامل کم‌تری نشان می‌دهد [۵،۲۲،۲۵].

دامینگر و همکاران [۵]، تعدادی از نمونه‌های پلی اتیلن سنگین تک‌قله‌ای (کومونومر ۱-هگزن) و دو قله‌ای (کومونومر ۱-بوتن) را تحت آزمایش پنت، خزش شکاف کامل و SHT قرار دادند. شکل ۷ نشان می‌دهد که نتایج آزمون‌های پنت و خزش شکاف کامل با SHT متناسب است. در مقادیر $\langle G_p \rangle$ و مقاومت به رشد آهسته ترک کم، مقادیر آزمون‌های پنت و خزش شکاف کامل برای دو نوع کومونومر به یکدیگر نزدیک هستند، اما با افزایش $\langle G_p \rangle$ ، شیب دو نمودار از یکدیگر انحراف بیش‌تری پیدا می‌کنند. نتایج آزمون TREF (Temperature Rising Elution Fractionation) و CCD (Chemical Composition) و Distribution نشان می‌دهد که شاخه‌های متیل کومونومر ۱-بوتن می‌توانند به صورت جزئی در ساختار بلورین وارد



شکل ۶ مدول سخت‌شونده با کرنش بر حسب جرم مولکولی در میزان کومونومر [۲۲].

در تحقیق دیگری [۲۳]، تعدادی از گریدهای لوله و قالب‌گیری چرخشی LLDPE و HDPE با مقادیر ESCR بین ۸ تا ۱۰۰۰ مورد مطالعه قرار گرفتند. از آن‌جا که آزمون SHT به اندازه کافی حساس به تغییرات Mw و SCB نیست؛ این تحقیق پیشنهاد داده است که از فاکتوری همراه با پارامتر سخت‌شونده با کرنش (Strain Hardening) استفاده شود تا تغییرات جرم مولکولی و شاخه‌ها در نظر گرفته شود. این فاکتور بی‌بعد که «متوسط وزنی تعداد شاخه‌ها یا m » نامیده می‌شود، با اندازه‌گیری مستقیم جرم مولکولی، SCB (تعداد شاخه‌ها در هر ۱۰۰۰ اتم کربن) و وزن مولکولی مونومر (Mm) اندازه‌گیری می‌شود (معادله ۳).

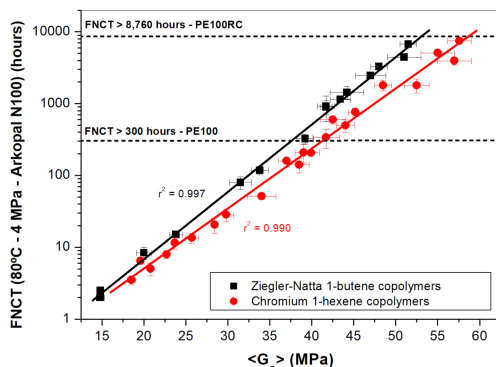
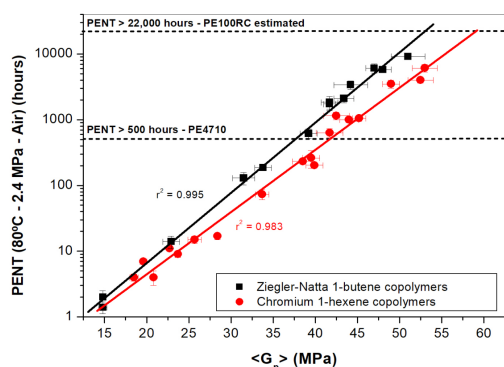
$$m = (SCB \times Mw) / Mm \quad (3)$$

در پارامتر سخت‌شونده با کرنش ضرب شده و سخت‌شونده با کرنش تصحیح شده یا cHS (corrected H) را به دست می‌دهد. مقادیر ESCR به دست آمده برای HS و cHS در جدول ۱ آمده است [۲۴].

و ننگ و همکاران [۲۴] مدول سخت‌شونده با کرنش را برای ۵ نوع پلی اتیلن مختلف بررسی کردند که دو نوع پلی اتیلن دارای

جدول ۱ نتایج آزمون‌های مختلف بر روی میزان رشد آهسته ترک گریدهای پلی اتیلن [۲۳].

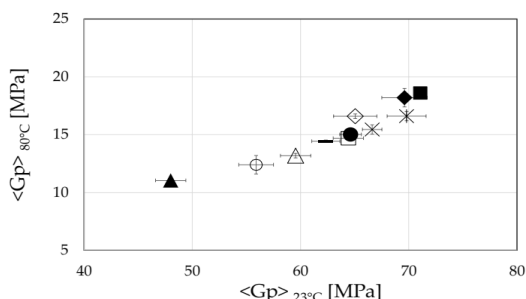
گرید PE	ESCR (hr)	HS (N/mm)	cHS (N/mm)
LLDPE 1	60	0.249	2.68
LLDPE 2	150	0.336	7.38
LLDPE 3	190	0.269	9.53
LLDPE 4	650	0.300	18.3
HDPE 1	8	0.214	0.95
HDPE 2	50	0.352	1.34
HDPE 3	1000	0.536	29.20
HDPE 4	1000	0.550	73.11



شکل ۷ آزمون پنت (تصویر سمت راست) و خزش شکاف کامل (تصویر سمت چپ) بر حسب $\langle G_p \rangle$ برای دو کومونومر [۵].

آزمایش قرار داده، مقادیر ESCR، سفتی-سختی (Hardening) (Stiffness) (در دمای اتاق) و NDR را برای پلی‌الفین‌های مختلف محاسبه کردند. رزین‌های PE 1-3 نوع قالب‌گیری بادی و رزین‌های PE 4-6 نوع تزریقی هستند. PE 8 از نوع لوله PE 80 است، در حالی که PE 7-10 از نوع لوله PE-100 هستند. خواص این رزین‌ها در جدول ۲ آمده است [۲۷، ۲۸]. در این تحقیق اشاره شده است که تعدادی از نمونه‌ها نمی‌توانند با آزمون SHT اندازه‌گیری شوند. برای مثال، PE 5 و PE 6 شکننده هستند و قبل از درصد کشش نهایی می‌شکنند. PE 2 و PE 3 حتی در بالاترین میزان کشش دستگاه، سخت‌شوندگی با کرنش نشان نمی‌دهند. در جدول ۳، نتایج آزمون SHT و NDR برای نمونه‌های قابل اندازه‌گیری مانند PE 8 (گرید PE 80) و PE 7، PE 9 و PE 10 (گریدهای PE 100) آمده است.

در شکل ۹ نتایج آزمون NDR برحسب ESCR (آزمون نوار خمیده) رسم شده است. اما با مقایسه منحنی NDR نسبت به منحنی سفتی-سختی (شکل ۱۰) مشاهده می‌شود که پراکندگی داده‌ها در منحنی NDR بیش‌تر است. علت این امر را می‌توان



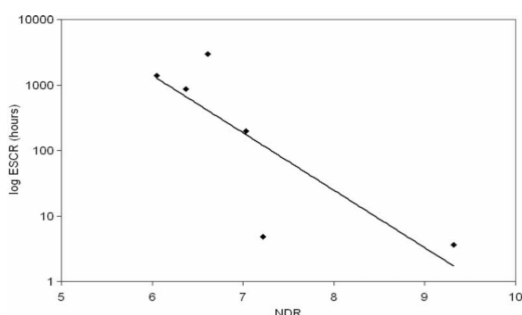
شکل ۸ نمودار $\langle G_p \rangle$ در دمای 80°C با سرعت 20 mm/min بر حسب $\langle G_p \rangle$ در دمای اتاق با سرعت 0.5 mm/min برای نمونه‌های پلی‌اتیلن سنگین [۱۱].

شده، هم‌بلورینگی (co-crystallization) تشکیل دهند. در حالی که شاخه‌های بوتیل کومونومر ۱-هگزن نمی‌توانند در نواحی بلورین قرار گیرند. امکان وقوع بیش‌تر هم‌بلورینگی برای رزین حاوی کومونومر ۱-بوتن نسبت به ۱-هگزن منجر به تشکیل شبکه مولکولی زنجیرهای رابط-بلور یکنواخت‌تر خواهد شد. در نتیجه نتایج مقاومت به رشد ترک آزمون‌های پنت و خزش شکاف کامل نیز در این رزین‌ها افزایش بیش‌تری خواهد یافت. در آزمون SHT نیز نتایج وابسته به زنجیرهای رابط و گره خوردگی‌ها هستند، اما این آزمون به دلیل تغییر شکل کم ماده حین آزمون به نحوه و نوع پخش این زنجیرها در ماده حساسیت ندارد. در واقع، مدول سخت‌شونده با کرنش از ناحیه سخت‌شونده با کرنش منحنی تنش-کرنش به دست می‌آید که در این ناحیه نمونه به شدت کشش یافته و آرایش پیدا کرده است. بنابراین، اثر تعداد زنجیرهای رابط و گره خوردگی‌هایی که نشان‌دهنده مقاومت به رشد ترک هستند، نسبت به اثر یکنواختی میزان پخش شبکه زنجیرهای رابط که با آزمون‌های پنت و خزش شکاف کامل اندازه‌گیری می‌شوند، بیش‌تر است. کومونومر ۱-هگزن نیز نسبت به کومونومر ۱-بوتن گره خوردگی‌ها و زنجیرهای رابط بیش‌تری ایجاد می‌کند [۵، ۲۶]. به عبارت دیگر، اثر میزان گره خوردگی‌ها در آزمون SHT نسبت به آزمون پنت یا خزش شکاف کامل بسیار بیش‌تر است. بنابراین، علت تفاوت شیب منحنی رزین‌های حاوی کومونومر متفاوت در شکل ۷ ناشی از هر دو اثر است.

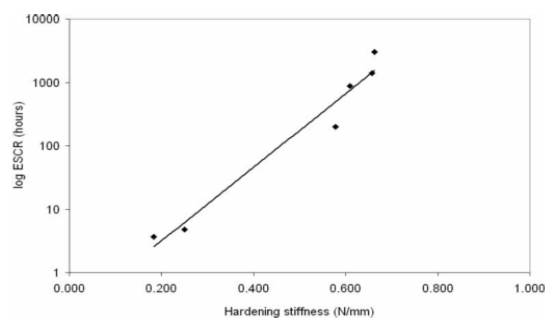
یکی دیگر از معایب آزمون SHT نیاز آن به محفظه حرارتی و اکستنسومتر نوری است. بنابراین، محققان تلاش کرده‌اند تا ارتباط بین داده‌های آزمون کشش در دمای محیط با آزمون SHT را برقرار سازند [۱۱]. شکل ۸ ارتباط $\langle G_p \rangle$ به دست آمده در دمای اتاق با $\langle G_p \rangle$ در دمای 80°C را نشان می‌دهد. چنگ و همکاران [۲۷]، خواص ده نوع نوع صنعتی PE را مورد

جدول ۲ خواص رزین‌های مختلف [۲۷].

Resin	Density	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	Mz (kg/mol)	PDI Mw/Mn	Percent crystallinity (%)	SCB (/1000C)
PE1	0.95	16.3	127.5	814.0	7.8	55	2.8
PE2	0.96	15.7	118.5	837.1	7.6	59	1.1
PE3	0.96	17.9	140.1	889.8	7.8	58	0.9
PE4	0.95	19.7	79.4	239.3	4.0	55	3.8
PE5	0.95	11.4	49.7	157.8	4.4	54	7.0
PE6	0.95	14.0	62.0	195.0	4.4	57	4.7
PE7	0.95	11.8	222.8	1593.5	18.9	53	4.3
PE8	0.96	14.0	202.1	1398.4	14.4	56	4.5
PE9	0.96	10.4	217.9	1244.2	20.9	62	7.0
PE10	0.96	5.9	315.4	2129.3	53.3	51	11.8



شکل ۹ ارتباط بین ESCR و NDR با شدت کشش ۰/۵ mm/min [۲۷].



شکل ۱۰ ارتباط بین ESCR و سفتی-سختی با شدت کشش ۲۰ mm/min (در دمای اتاق) [۲۷].

سختی عدم یکنواختی کشش در ناحیه گردنی است [۲۷].

۶ نتیجه‌گیری

در این مقاله، ابتدا روش‌های اندازه‌گیری سریع آزمون‌های اندازه‌گیری ESCR در مقایسه با روش‌های آهسته و شرایط نمونه‌سازی آن‌ها توضیح داده شده است. آزمون‌های SHT و NDR آزمون‌های سریع و بهبود یافته‌ای هستند که در مقایسه با آزمون‌های آهسته نوار خمیده، پنت و خزش شکاف کامل زمان بسیار کوتاه‌تر و تکرارپذیری بالاتری نشان می‌دهند. همچنین،

به افت و خیز نمودارهای نیرو بر حسب جابه‌جایی در ناحیه گردنی شکل ارتباط داد که به دلیل عدم یکنواخت کشیده شدن در این ناحیه است (شکل ۱۱). به خصوص آن که در ابتدای ناحیه سخت‌شونده با کرنش افت و خیز زیاد است و تعیین ابتدای این ناحیه به آسانی ممکن نیست. با این حال، پس از ناحیه سخت‌شونده با کرنش که نمونه‌ها به حد نهایت خود کشیده می‌شوند-کشش یکنواخت بوده و منحنی نیرو-جابه‌جایی پایدار می‌شود. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که علت پراکندگی نسبی داده‌های NDR نسبت به پارامتر سفتی-

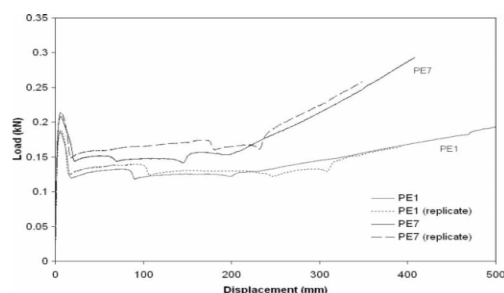
جدول ۳ داده‌های ESCR و NDR برای رزین‌های مختلف [۲۷].

	Strain rate - 0.5 mm/min			Strain rate - 7 mm/min			
	Hardening stiffness (N/mm)	Coefficient of variation of HS	NDR	Hardening stiffness (N/mm)	Coefficient of variation of HS	NDR	ESCR (h)
PE4	0.183	0.08	9.3	0.287	0.13	10.5	3.6
PE1	0.250	0.08	7.2	0.527	0.003	8.6	4.8
PE8	0.578	0.02	7.0	0.730	0.11	6.3	198
PE9	0.609	N/A	6.4	0.895	0.03	7.1	872
PE7	0.657	N/A	6.1	0.940	0.02	7.1	1396
PE10	0.663	0.02	6.6	1.008	0.01	6.9	>3000

مولکولی، میان شاخه‌ها و نوع کومونومر نیز بر نتایج حاصل از آزمون SHT و NDR بررسی شده است. اثر میزان گره خوردگی‌ها نسبت به میزان یکنواختی پخش زنجیرهای رابط و استحکام شبکه زنجیرهای رابط-لایه‌ها در آزمون SHT نسبت به آزمون پنت یا خزش شکاف کامل بسیار بیش تر است. کومونومرهای متفاوت مانند ۱-بوتن و ۱-هگزن نیز بر روی داده‌های حاصل از آزمون SHT و NDR اثر متفاوتی نشان می‌دهند.

همچنین، به دلیل اثر هم‌افزایی شاخه‌های کوتاه و جرم مولکولی در بهبود ESCR، با ضرب مقادیر جرم مولکولی در میزان کومونومر، می‌توان وابستگی نوع کومونومر با $\langle G_p \rangle$ و NDR را بررسی کرد.

در انتها باید اشاره کرد که آزمون SHT بیش تر برای اندازه‌گیری نمونه‌های بسیار مقاوم در برابر رشد آهسته ترک مناسب است و در صورت نبود تجهیزات مانند محفظه حرارتی می‌تواند در دمای اتاق اندازه‌گیری شود. همچنین، داده‌های آزمون SHT در مقایسه با آزمون NDR پراکندگی کم‌تری نشان می‌دهد.



شکل ۱۱ آزمون کشش با شدت کشش $0.5/27$ [۲۷].

میزان مصرف ماده آن‌ها در نمونه‌سازی کم‌تر است. آزمون SHT در دمای 80°C و با داشتن مقادیر تنش-کرنش واقعی و روش NDR در دمای اتاق و با استفاده از آزمون معمول کشش و بدون نیاز به تجهیزات خاصی انجام می‌شود. نتایج آزمون ESCR (نوار خمیده) با SHT رابطه مستقیم و با NDR رابطه معکوس دارد. با توجه به اثر ریزساختار بر رشد آهسته ترک، اثر جرم

مراجع

- Hurley B.R.A., Ouzts A., Fischer J., and Gomes T., Effects of Private and Public Label Packaging on Consumer Purchase Patterns, *Packag. Technol. Sci.*, 29, 399-412, **2013**.
- Deveci S., and Fang D., Correlation of Molecular Parameters, Strain Hardening Modulus and Cyclic Fatigue Test Performances of Polyethylene Materials for Pressure Pipe Applications, *Polym. Test.*, 62, 246-253, **2017**.
- Kratochvilla T.R.U., Muschik H., and Dragaun H., Experiences with Modified Test Conditions for Notch Pipe Testing, *Polym. Test.*, 27, 158-160, **2008**.
- Fleissner M., Experience with a Full Notch Creep Test in Determining the Stress Crack Performance of Polyethylenes, *Polym. Eng. Sci.*, 38, 330-340, **1998**.
- Domínguez C., Robledo N., Paredes B., and García-muñoz R.A., Strain Hardening Test on the Limits of Slow Crack Growth Evaluation in High Resistance Polyethylene Resins: Effect of Comonomer Type, *Polym. Test.*, 106155, **2019**.
- Nezbedova E., Pinter G., Frank A., Hutar P., Poduška J., and Hodan J., Accelerated Tests for Lifetime Prediction of PE-HD Pipe Grades, *Macromol. Symp.* 373, 1600096, **2017**.
- Robledo N., Domínguez C., and García-Muñoz R.A., Alternative Accelerated and Short-Term Methods for Evaluating Slow Crack Growth in Polyethylene Resins with High Crack Resistance, *Polym. Test.* 62, 366-372, **2017**.
- Deslauriers P.J., Lamborn M.J., and Fodor J.S., Correlating Polyethylene Microstructure to Stress Cracking: Correlations to Post Yield Tensile Tests, *Polymer*, **2018**.
- Deveci S., Kaliappan S.K., Fawaz J., and Gadgoli U., Sensitivity of Strain Hardening Modulus To Molecular Structure of Polyethylene 1-9, **2018**.
- Sardashti P., Stewart K.M.E., Polak M., Tzoganakis C., and Penlidis A., Operational Maps between Molecular Properties and Environmental Stress Cracking Resistance, *J. Appl. Polym. Sci.*, 47006, 1-10, **2018**.
- Gobetti A., and Ramorino G., Application of Short-Term Methods to Estimate the Environmental Stress Cracking Resistance of Recycled HDPE, *J. Polym. Res.*, 27, 332-353, **2020**.
- Deslauriers P.J., Lamborn M.J., and Fodor J.S., Correlating Polyethylene Microstructure to Stress Cracking ;Correlations to Post Yield Tensile Tests, *Polymer*, 153, 422-429, **2018**.
- Van Der Stok E.J.W., Testing Parameters Influencing the Strain Hardening Modulus Design of Experiments, *Proc 19 Th Plast. Pipes. Conf.*, *PPXIX*, 1-10, **2018**.
- Van Beek R. D. D.J.M., Strain Hardening: An Elegant and Fast Method to Predict the Slow Crack Growth Behavior of HDPE Pipe Materials, in *EUROTEC® 2011 - Society of Plastics Engineers*, 128, **2011**.
- ISO 18488:2015 - Polyethylene (PE) Materials for Piping Systems - Determination of Strain Hardening Modulus in Relation to Slow Crack Growth - Test Method. [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/62592.html>. [Accessed: 17-Oct-2018].
- He X., Wang Y., Wang Q., Tang Y., and Liu B., Effects of Addition of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene on Tie-Molecule and Crystallization Behavior of Unimodal PE-100 Pipe Materials, *J. Macromol. Sci. Part B*, 2348, **2017**.
- Zhang C., Zhao B., Ding L., Zhang D., and Yang F., Influence of Comonomer Distribution on Crystallization Kinetics and Performance of Polyethylene of Raised Temperature Resistance, *Polym. Int.*, 68, 1748-1758, **2019**.
- Fodor J. S., Deslauriers P. J., Lamborn M. J., and Hamim S. U., Further Investigation of the Relationship between Polymer Structure and HDPE Post Yield Properties, *Polymer*, 180, 121730, **2019**.
- Taylor P., Cheng J. J., Polak M. A., and Penlidis A., A Tensile Strain Hardening Test Indicator of Environmental Stress Cracking Resistance, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, 37-41, **2014**.
- Sukhadia A. M., Assessing the Slow Crack Growth Resistance of Polyethylene Resins and Pipe Service, *Chevron Phillips Chem. Co.*, Madrid, Spain, **2010**.
- Suleyman Deveci S. K. K., Fawaz J., Gadgoli U., Sensitivity of Strain Hardening Modulus To, in *Proceedings of 19th International Plastic Pipes Conference*, Las Vegas, NV, USA, **2018**.
- Deveci S., Kaliappan S. K., Fawaz J., Gadgoli U., and Das B., Sensitivity of Post Yield Axial Deformation Properties of High-Density Ethylene/ α -olefin Copolymers in Relation to Molecular Structure and Slow Crack Growth Resistance, *Polym. Test.*, 72, 285-297, **2018**.
- Sardashti P., Tzoganakis C., Polak M. A., and Penlidis A., Improvement of Hardening Stiffness Test as an Indicator of Environmental Stress Cracking Resistance of Polyethylene, *J. Macromol. Sci. Part A*, 49, 689-698, **2012**.
- Wang Z., Zhai W., Yang B., Xin M., Li M., and Yin X.

- B., Polyethylene Resins Slow Crack Growth Testing Based on Strain Hardening Modulus and Crystallinity, in *Proceedings - 2020 3rd International Conference on Electron Device and Mechanical Engineering, ICEDME*, 50, 569–572, **2020**.
25. Dominguez R.A.G.C., Perez A., Robledo N., Gonzalez C., Paredes B., Evaluation and Comparison of Standard and Accelerated Slow Crack Growth Determination Methodologies: Effect of the Comonomer Type influence, in *Plastic Pipes XIX Las Vegas, Nevada*, **2018**.
26. Fawaz J., Deveci S., and Mittal V., Molecular and Morphological Studies to Understand Slow Crack Growth (SCG) of Polyethylene, *Colloid Polym. Sci.*, 294, 1269–1280, **2016**.
27. Cheng J.J., Polak M.A., and Penlidis A., A Tensile Strain Hardening Test Indicator of Environmental Stress Cracking Resistance, *J. Macromol. Sci. Part A*, 45, 599–611, **2008**.
28. Cheng J.J., Polak M.A., and Penlidis A., Influence of Micromolecular Structure on Environmental Stress Cracking Resistance of High Density Polyethylene, *Tunn. Undergr. Sp. Technol.*, 26, 582–593, **2011**.

واژه‌های کلیدی:

دارورسانی
میکروکپسولاسیون
تهیه میکروکره‌ها
پلیمر
بسپارشمیکروکره‌ها، روش‌های ساخت،
مشخصه‌یابی و کاربرد آن‌ها در دارورسانیفاطمه مولوی^۱، فرناز منجم زاده^{۲*}

۱ تبریز، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، گروه داروسازی صنعتی (فارماسیوتیکس)

۲ تبریز، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، مرکز تحقیقات ایمنی غذا و دارو

چکیده ...

میکروکره یا میکروکپسول تحت فرایند ریزپوشینه‌دارسازی تشکیل می‌شود. میکروکره‌ها ذرات کروی کوچک متشکل از ماتریس دارو و پلیمری هستند که ماهیت زیست تخریب پذیر دارند و در حالت ایده آل دارای اندازه ذرات کم تر از ۲۵۰ میکرومتر هستند. ذرات پلیمری زیست تخریب پذیر برای تهیه سامانه‌های دارورسانی کنترل شده برای طیف وسیعی از داروها، به ویژه برای داروهایی با نیمه عمر کوتاه و سامانه‌های دارورسانی هدفمند برای افزایش اثربخشی درمان دارویی، به طور گسترده‌ای کاربرد دارد. در این مطالعه مروری، انواع میکروکره‌ها، مزایا و معایب، انواع پلیمرها که در تهیه ریزذرات استفاده می‌شود، روش‌های آماده‌سازی، مشخصه‌یابی، پارامترهای موثر بر بارگذاری و آزادسازی دارو در میکروکره‌ها و در نهایت کاربرد دارویی آن‌ها بحث شده است. هدف از این مطالعه، آشنایی با ساخت و افزایش کارایی و ایمنی داروها در بالین با انتخاب بهترین سامانه دارورسانی است. علاقه روزافزون به زیست فناوری و استفاده از پروتئین درمانی در انواع بیماری‌ها، این مطالعه را به عنوان معرفی حامل دارویی موثر از اهمیت بیش تری برخوردار کرده است. در این مطالعه سعی شده است ریزذرات پلیمری به عنوان راه حلی برای برخی از شکست‌های درمانی و ناکارآمدی داروها در کاربردهای بالینی معرفی و توجه شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Monaggemzadeh@tbzmed.ac.ir

۱ مقدمه

سامانه‌های دارورسانی با رهش کنترل شده به روش‌های مختلف تهیه و از میان روش‌های تجویز معمول، عمدتاً به شکل تزریقی مصرف می‌شوند. این نوع دارورسانی‌ها همچنین توسط ابزارهایی مثل دیسک‌های پلیمری، حلقه‌ها، صفحه‌ها یا میکروذراتی که دارو را احاطه کرده‌اند استفاده می‌شوند و دارو را در مدت زمان طولانی به آرامی یا به صورت ضربه‌ای آزاد می‌کنند [۱،۲]. علاوه بر این، می‌توانند باعث حفاظت داروها، مخصوصاً پروتئین‌ها در برابر عوامل تخریب‌کننده سامانه کمپلکس زیستی شوند [۳].

در آینده با ترکیب راهبردهای مختلف، میکروکره‌ها خواهند توانست جایگاه مهمی را در سامانه دارورسانی نوین از جمله در جداسازی سلول‌های بیمار [۴،۵]، تشخیص [۶]، ژن و مواد ژنتیکی [۷]، دارورسانی هدفمند و موثر در شرایط درون‌تنی [۸] را به خود اختصاص دهند.

بسیاری از داروها از جمله مولکول‌های کوچک دارو، پروتئین‌ها و نوکلئیک‌اسید در این سامانه کاربرد دارند. به‌طورکلی این نوع حامل‌ها سازگار با محیط‌زیست بوده، با توجه به کنترل کردن رهش، فراهمی زیستی بالایی پیدا می‌کنند، عوارض جانبی کاهش می‌یابد [۹]. میکروکره‌ها نه تنها برای آزادسازی پیوسته رهش دارو، بلکه برای هدفمند کردن داروهای ضدسرطانی به تومورهای سرطانی و کاهش عوارض جانبی نیز کاربرد دارند [۱۰].

از دیگر مزایای میکروکره‌ها به‌عنوان حامل دارویی این است که قابلیت اصلاح و تغییر راحتی دارند، مخصوصاً مواد سمی را به سهولت می‌توان دستکاری کرد تا خطر کم‌تری داشته باشند. همچنین قابلیت جداسازی مواد ناسازگار از هم را داشته، و ریزش‌پذیری پودر را بهبود می‌بخشد. با این روش به راحتی مواد نامحلول در آب، در آب قابل پخش می‌شوند. از معایب این نوع حامل‌های دارویی در طراحی دارو می‌توان به این موارد اشاره کرد که نتایج برون‌تنی را به سختی می‌توان به شرایط درون‌تنی تعمیم داد. فرمول‌بندی هزینه بالایی دارد. در موارد سمیت، بازپس‌گیری آن بسیار دشوار خواهد بود.

در این مطالعه مروری، انواع میکروکره‌ها، مزایا و معایب آن‌ها، انواع پلیمرهای قابل استفاده، روش تهیه میکروکره‌ها، مشخصه‌یابی، فاکتورهای موثر بر بارگیری و آزادسازی دارو و در نهایت کاربرد میکروکره‌ها بررسی شده است.

۲ انواع پلیمرها

برای تهیه میکروکره‌های پلیمری معمولاً از پلیمرهای مصنوعی و

طبیعی استفاده می‌شود. پلیمرهای مصنوعی را نیز می‌توان به دو نوع غیرزیست‌تخریب‌پذیر و زیست‌تخریب‌پذیر تقسیم‌بندی کرد. از پلیمرهای غیرزیست‌تخریب‌پذیر، پلی‌متیل‌متاکریلات (PMMA)، آکرولئین، گلیسیدیل‌متاکریلات و پلیمرهای اپوکسی و از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر لاکتیدها، گلائیکولیدها و کوپلیمر آن‌ها (PLGA) کاربرد زیادی دارند [۱۱]. پلیمرهای طبیعی از منابع مختلفی از طبیعت گرفته می‌شوند. این نوع پلیمرها همانند پلیمرهای مصنوعی درصد خلوص بالایی ندارند ولی به ندرت، حساسیت ایجاد می‌کنند و وارد واکنش‌های شیمیایی ناخواسته نمی‌شوند [۱۲]. پروتئین‌ها از جمله آلومین، گالاتین و کلاژن، کربوهیدرات‌ها مانند آگاروس، کاراگینان، کیتوزان، نشاسته و کربوهیدرات‌های شیمیایی اصلاح‌شده مثل پلی‌دکستران، پلی‌نشاسته از جمله پلیمرهای طبیعی هستند.

حامل‌های زیست‌تخریب‌پذیر در بدن به محصولات غیرسمی و تخریب‌پذیر تبدیل می‌شوند. در نتیجه مسایل مربوط به مسمومیت حامل‌ها را نداشته، بیش‌تر برای دارورسانی تزریقی توصیه می‌شوند. در تهیه حامل‌های دارویی با پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر احتمال رهش سریع (Burst Release) در ابتدای پروفیل آزادسازی دارو وجود دارد که در طراحی دارو باید در نظر گرفته شود [۱۳].

۳ روش تهیه میکروکره‌ها

روش تهیه حامل‌های دارورسانی بر اساس نوع دارو (محلولیت و پایداری، محل اثر دارو)، نوع پلیمر (سازگاری آن با دارو، سرعت و سازوکارهای آزادسازی دارو) و سامانه دارورسانی (سرعت آزادسازی مطلوب دارو، ظرفیت بارگیری و راه تجویز) انتخاب می‌شود [۱۳]. برای تهیه میکروکره‌ها، باید دقت کرد دارویی که قرار است در میکروکره‌ها مورد استفاده گیرد باید فعالیت زیستی پایداری شیمیایی آن تا حد ممکن در طول فرایند میکروکره‌سازی حفظ شود [۱۲].

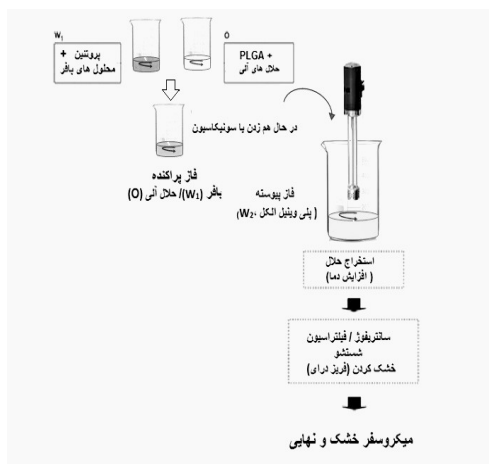
روش‌های مختلفی برای تهیه میکروکره داروها وجود دارد از جمله روش‌های تبخیری یا استخراجی حلال، نامیزه (روش‌های نامیزه‌ی تک‌لایه و نامیزه‌ی دولایه از جمله روش‌های جامد در روغن در آب (S/O/W) و آب در روغن در آب (W/O/W) و جامد در روغن در روغن (S/O/O)، خشک کردن پاششی (Spray Drying) خشک کردن با روش انجماد سریع (Freeze Drying)، اتمی‌شدن فراصوت (Ultrasonic Atomization)، الکترواسپری (Electro Spraying)، روش میکروفلوئیدیک (Micro Fluidic Methods)، روش بسته شدن منافذ (Pore Closing Method)، روش ژل برگشت‌پذیر با حرارت

۲-۳ روش نامیزه دولایه

شامل تشکیل نامیزه‌های متعدد یا نامیزه‌های دولایه از نوع آب در روغن در آب بوده و برای داروهای محلول در آب، پپتیدها، پروتئین‌ها و واکسن‌ها بسیار مناسب است. محلول آبی پروتئین‌ها در فاز پیوسته آلی چربی دوست پراکنده می‌شود که آن شامل محلول پلیمری است که نهایتاً پروتئین موجود در فاز آبی پراکنده را پوشینه‌دار می‌کند. سپس محلول اولیه نامیزه، قبل از اضافه شدن به محلول آبی حاوی PVA، کامل همگن می‌شود. این امر باعث تشکیل نامیزه دولایه می‌شود که باید حلال آلی آن با روش تبخیر حلال از جمله کاهش فشار یا هم‌زدن حذف شود [۱۴]. شکل ۱ طرح‌واره‌ای از روش‌های نامیزه تک‌لایه و دولایه را به طور خلاصه و روشن نشان می‌دهد.

۳-۳ روش جداسازی فاز

فاز جداسازی با تغییر شرایط محیط انجام می‌شود. این روش برای تهیه نوع مخزنی برای داروهای محلول در آب از جمله پپتیدها، پروتئین‌ها و نوع ماتریسی برای داروهای آب‌گریز (برای مثال استروئیدها) به کار می‌رود [۱۵]. در نوع ماتریسی، دارو یا پروتئین در فاز پلیمری حل می‌شود. این فرایند بر اساس اصل کاهش محلولیت پلیمر در فاز آلی است تا باعث تشکیل فاز غنی از پلیمر که کواسرویت نام دارد بشود. کواسرواسیون با اضافه کردن جزء سوم به سامانه به دست می‌آید که منجر به شکل گرفتن دو فاز می‌شود که یکی از آن‌ها مایع رویی و خالی از پلیمر است. در این روش ابتدا پلیمر در حلال مناسب



شکل ۱ طرح‌واره‌ای از روش‌های نامیزه تک‌لایه و دولایه. PLGA: پلیمر پلی‌لاکتید-کو-گلیکولید، W_1 : فاز اولیه آبی، W_2 : فاز ثانویه آبی، O: فاز روغنی یا آلی.

(Thermo Reversible Gel Method) و روش بسپارش درجا (In Situ Polymerization) در تهیه میکروکره استفاده می‌شوند. از روش‌ها و راهکارهای ریزپوشینه‌داسازی (Microencapsulation) داروهای آب‌دوست یا آمفی‌فیل در پلیمر PLGA روش‌های برپایه تبخیر حلال در نامیزه‌های آبی از جمله نامیزه‌های تک‌لایه آب در روغن (W/O) یا دو لایه W/O/W و S/O/W و در نامیزه‌های غیرآبی از جمله نامیزه‌های دو لایه آب در روغن در روغن (W/O/O) و S/O/O، روش‌های نامیزه‌ی بر پایه غشاء (ME) (مشابه روش نامیزه‌ی است؛ با این تفاوت که قطرات ایجاد شده بر روی سطح منفذدار قرار می‌گیرد و از آن بر اساس اندازه‌ای که دارد عبور می‌کند. در این روش تمامی میکروکره‌ها هم‌اندازه هستند)، استفاده از فنون میکروفلوئیدیک و روش‌های خشک کردن پاششی را می‌توان نام برد [۱۲].

هر روش مزایا و معایب خودش را دارد. انتخاب روش به ویژگی پلیمر و دارو، محل اثر دارو و طول مدت درمان بستگی دارد. با وجود این، روش نامیزه‌ی استخراج حلال قدیمی‌ترین و گسترده‌ترین روش برای انجام پوشینه‌داسازی است. برخلاف روش خشک کردن پاششی، که در آن ترکیبات حساس به دما تخریب می‌شوند و کنترل اندازه ذرات مشکل‌ساز می‌شود، روش نامیزه‌ی استخراج حلال به درجه حرارت بالا نیازی ندارد، از طرفی این روش نیازی به عوامل ایجادکننده جداسازی فاز نیز ندارد؛ برخلاف روش‌های کواسرواسیون (جداسازی فاز) که در آن‌ها باقی‌مانده حلال و عوامل کواسرواسیون یافت می‌شوند در این‌ها معنی ندارد. بنابراین روش نامیزه‌ی استخراج حلال باعث ایجاد میکروذراتی می‌شود که بیش‌تر مورد تأیید سازمان‌های نظارت بر تولید دارو است.

۳-۱ روش نامیزه تک‌لایه

روش نامیزه تک‌لایه اصولاً برای پوشینه‌دار کردن داروهای آب‌گریز از طریق فرایند نامیزه‌سازی (Emulsification) روغن در آب استفاده می‌شود. اساس این روش، نامیزه‌سازی محلول پلیمری در فاز پیوسته آبی است. پلیمر در حلال آلی فرار غیرقابل امتزاج با آب مانند دی‌کلرومتان (DCM) حل می‌شود و دارو در محلول پلیمری روغنی نیز حل شده یا تعلیق می‌شود. مخلوط حاصله سپس در حجم زیادی از آب حاوی عامل سطح فعال مانند پلی‌وینیل‌الکل نامیزه شده می‌شود. حلال‌های آلی در نامیزه به وسیله تبخیر یا استخراج در مقدار زیادی آب حذف می‌شود و منجر به تشکیل میکروذرات فشرده می‌شود.

برای به دست آوردن ذرات مقیاس نانو، از فرایند بسپارش نامیزه یا خودگردایش (Self-assembly) ناشی از بسپارش استفاده می شود. در حقیقت، اندازه ذرات و توزیع اندازه به شرایط واکنش بستگی دارد. با افزایش غلظت مونومر و آغازگر، اندازه ذرات افزایش می یابد [۱۷، ۱۸].

۴ مشخصه یابی میکروکره ها

۴-۱ بارگیری دارو

بارگیری دارو بر روی میکروکره ها عمدتاً در دو مرحله انجام می گیرد، یا حین تهیه یا پس از تشکیل میکروکره ها که با دارو یا پروتئین گرم خانه گذاری (Incubation) می شوند. بارگیری دارو به سه صورت فیزیکی، پیوند شیمیایی و جذب سطحی انجام می گیرد. حداکثر بارگذاری را می توان با ترکیب دارو حین تهیه میکروکره ها به دست آورد؛ اما ممکن است تحت تأثیر بسیاری از متغیرهای فرایند مانند روش تهیه، افزودنی های فرایند، درجه حرارت ناشی از بسپارش، شدت هم زدن و غیره قرار بگیرد. میزان بارگیری دارو در میکروکره ها، درصد پوشینه دارشدن و بازده تولید میکروکره ها به ترتیب از فرمول های زیر قابل محاسبه است [۱۹]:

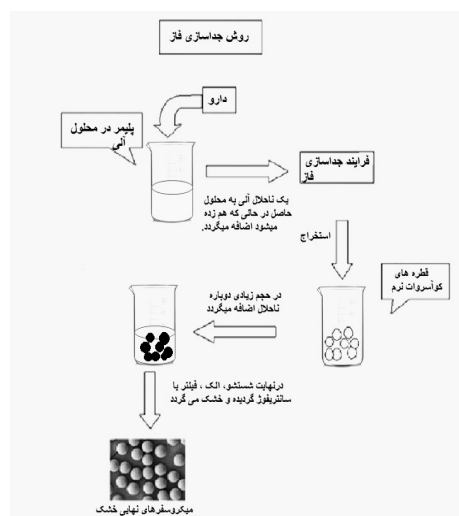
درصد بارگیری دارو = (میزان دارو در میکروکره) / (میزان جرم کل میکروکره) $\times 100$

درصد پوشینه دار شدن = (میزان دارو در میکروکره) / (میزان داروی وارد شده در ابتدای کار) $\times 100$

درصد بازده میکروکره = (میزان میکروکره) / (میزان پلیمر و داروی وارد شده در ابتدای کار) $\times 100$

۴-۲ سرعت آزادسازی دارو

مطالعه آزادسازی دارو از میکروکره ها از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. به منظور به دست آوردن حداکثر اثر درمانی و به حداقل رساندن سمیت و عوارض جانبی، لازم است دارو را در مقدار مطلوب و در مدت زمان مناسب به بافت هدف رساند. پروفیل آزادسازی در میکروکره ها معمولاً مناسب و تحت کنترل است. آزادسازی دارو از میکروکره ها با اندازه های مختلف [۲۰] بدین صورت است که مطابق مطالعات در میکروکره های کوچک (۱۰ میکرومتر) در ابتدای پروفیل رهش، رهش سریع دارو مشاهده می شود که ممکن است ناشی از افزایش نسبت سطح به حجم میکروذرات باشد. در مطالعه ای، میکروذرات با اندازه ۶۵ میکرومتر و بسیار جزئی در میکروذراتی با اندازه ۴۵ میکرومتر، منحنی به شکل سیگموئیدی درآمده است بدین صورت که رهش



شکل ۲ طرحواره ای از فرایند جداسازی فاز یا کواسرواسیون

حل می شود و سپس محلول آبی دارو در آن پراکنده می شود، دارو می تواند آب دوست یا آب گریز باشد [۱۶، ۱۲]. در شکل ۲ فرایند جداسازی فاز یا کواسرواسیون آورده شده است.

۴-۳ روش بسپارش (Polymerization)

بسپارش نرمال با استفاده از فونونی همانند فرایند توده ای، رسوب تعلیق (Precipitation Suspension)، نامیزه و بسپارش میسلی (Precipitation Suspension) انجام می شود. در بسپارش توده ای (Bulk Polymerization)، مونومری همراه با آغازگر، باعث شروع بسپارش اولیه می شود. برای سرعت بخشیدن به میزان واکنش اضافه و دارو در طول فرایند بسپارش افزوده می شود و محصول (پلیمر حاوی دارو) به دست آمده به میکروکره ها تقسیم می شود. در روش تعلیق، که به عنوان بسپارش جداسازی فاز نیز شناخته می شود. به منظور شروع بسپارش، مونومرها یا مخلوطی از مونومرها و API در فاز آبی پیوسته گرم می شوند و نانو/میکرو کره ها به دست می آیند. به طور کلی، دامنه اندازه ذرات تولید شده از ۵۰ تا ۵۰۰ میکرومتر است. تفاوت بسپارش نامیزه از بسپارش تعلیق به خاطر حضور آغازگر در فاز آبی است که بعداً به سطح میسل ها یا گلبول های نامیزه ای انتشار می یابد [۱۲]. بسپارش تعلیقی و نامیزه ای می تواند در درجه حرارت پایین تر انجام شود چرا که فاز پیوسته خارجی به طور معمول آب هست و از طریق آن، گرما به راحتی می تواند از بین برود. این فرایندها همچنین باعث تشکیل پلیمر با وزن ملکولی بالا با سرعت نسبتاً سریع می شوند. بسپارش تعلیقی به عنوان بسپارش مهره/مروارید نیز شناخته می شود.

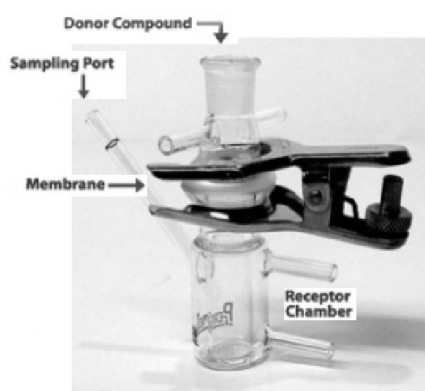
(LM) و میکروسکوپ الکترونی (SEM) است. هر دو این روش‌ها برای تعیین شکل و ساختار بیرونی میکروذرات استفاده می‌شوند. میکروسکوپ نوری پارامترهای پوشش را در مورد میکروکره‌های دولایه کنترل می‌کند. ساختار میکروکره‌ها قبل و بعد از پوشش قابل مشاهده است و تغییرات بسیار ریز را می‌توان با میکروسکوپ اندازه‌گیری کرد. میکروسکوپ الکترونی در مقایسه با میکروسکوپ نوری وضوح بیشتری دارد. میکروسکوپ الکترونی، تحقیقات لازم در مورد سطوح میکروکره‌ها را فراهم می‌کند و سپس برای مشخص کردن ساختار میکروکره‌های چندلایه‌ای ذرات را به صورت مقطعی از میکروسکوپ‌های فلورانس تک‌کانونی عبور می‌دهند. به غیر از روش‌های ابزاری، پراش نور لیزری و ساینز کولتر کانتر، نیز برای مشخص کردن اندازه، شکل و ریزساختار میکروکره‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۴-۴ طیف‌سنجی فروسرخ (FTIR)

FTIR برای دیدن برهم‌کنش‌ها در حامل حاوی دارو و بررسی تخریب حامل ماتریس پلیمری استفاده می‌شود.

۴-۵ تعیین چگالی

چگالی میکروکره‌ها، با استفاده از پیکنومتر حجمی اندازه‌گیری می‌شود. نمونه با دقت، وزن شده و در فنجانی در پیکنومتر حجمی قرار داده می‌شود. هلیوم فشار ثابت را در محفظه تأمین می‌کند و سپس آن را بسط می‌دهد و این بسط شدن منجر به کاهش فشار داخل محفظه می‌شود. دو بار کاهش فشار متوالی، در فشارهای مختلف اولیه ثبت می‌شود. بعد از خواندن دو فشار، حجم و در نتیجه چگالی حامل میکروکره‌ها تعیین می‌شود.



شکل ۳ فرایند اصلاح‌شده کشاری-چین برای سامانه دارورسانی غشایی

دارو در ابتدا آرام بوده و سپس سریع می‌شود [۲۰]. برای مطالعه پروفیل آزادسازی داروها در آزمایش‌های برون‌تنی، بیش‌تر روش‌های فارماکوپه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. حجم محیط انحلال مورد استفاده برای این مطالعات از ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی‌لیتر، دمای محیط انحلال ۳۷ درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش از ۵۰ تا ۱۰۰ دور در دقیقه متغیر است. جدول ۱ انتخاب محیط انحلال بر اساس طریقه مصرف دارو [۲۱] را نشان می‌دهد.

سلول اصلاح‌شده کشاری-چین که دستگاه تخصصی آزمایشگاهی است نیز برای مطالعه انحلال داروهای موضعی به کار می‌رود که شامل محفظه انحلال با حجم ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد است. شکل ۳ طرح‌واره‌ای از فرایند اصلاح‌شده کشاری-چین برای سامانه دارورسانی غشایی (Trans Membrane Drug Delivery System TMMDS) است.

۳-۴ مشخصات ظاهری (اندازه و شکل ذرات)

میکروکره‌ها دارای میکروساختارهای متفاوتی هستند. این ریزساختارها تعیین‌کننده رهش و پایداری حامل خواهد بود. روش‌های مختلفی که به‌طور معمول برای مشاهده میکروذرات مورد استفاده قرار می‌گیرد شامل میکروسکوپ نوری معمولی

جدول ۱ خلاصه‌ای از کاربرد صحیح محیط انحلال برای اشکال دارویی مختلف

طریقه مصرف	محیط انحلال
تزریقی	انواع مایعات بدن بسته به نحوه تجویز و مایع مفصلی شبیه‌سازی شده
خوراکی	مایع معده شبیه‌سازی شده در حالت ناشتا و بعد از تغذیه، مایع روده شبیه‌سازی در حالت ناشتا و بعد از تغذیه، مایع روده بزرگ شبیه‌سازی شده در حالت ناشتا و بعد از تغذیه
گونه‌ای و زیربانی	بزاغ شبیه‌سازی شده
ریوی	مایع ریوی شبیه‌سازی شده
واژینال	مایعات واژن و منی شبیه‌سازی شده
چشمی	اشک شبیه‌سازی شده

۴-۶ پایداری

ثبات هر محصول دارویی در ظرف بسته بندی نهایی (Container Closure System (CCS)، توانایی فرمول بندی را نسبت به تغییرات فیزیکی شیمیایی و میکروبیولوژیکی در شرایط تعریف شده مشخص می کند. انتخاب CCS مناسب تأثیر بسزایی در ثبات محصولات دارویی دارد. آزمون پایداری باید شامل مشخصه یابی اندازه و شکل ذرات، تعیین محتوای ماده موثر دارویی یا اندازه گیری MW (محتوا و یکپارچگی پپتید و پروتئین)، مشخصات آزادسازی دارو و میزان رطوبت باشد. مطالعات پایداری طولانی مدت و تسریع شده باید حداقل به مدت ۶ ماه در درجه حرارت و رطوبت کنترل شده، طبق دستورالعمل های ICH (International Conference on Harmonization) در فواصل از پیش تعیین شده انجام شود.

۵ کاربرد و انواع میکروکره ها

۵-۱ میکروکره های تزریقی

برای استفاده از میکروکره ها از راه تزریقی عضلانی یا زیرجلدی بایستی اندازه ذرات یکنواخت بوده، کم تر از ۱۰۰ میکرومتر باشد. سرعت رهش دارو باید به گونه ای تنظیم شود که در طول مدت مشخص ثابت بوده و تکرارپذیر باشد تا اثر دارویی در مدت زمان رهش دارو از بین نرود و از طرفی عوارض جانبی ناشی از دوز بیش از حد (Overdose) دیده نشود [۱۲].

برای تجزیه و تحلیل سهولت عبور تعلیقی از طریق سوزن آمپول، باید مطالعه عبور از سرنگ (Syringeability Study) انجام شود. تمام میکروکره های خشک شده، توسط حلال تهیه شده (Diluent) رقیق شدند. سهولت تزریق، انسداد، تمایل به کف، یکنواختی و درصد جامد موجود در تعلیق تهیه شده باید مورد تأیید قرار گیرد.

۵-۲ میکروکره های مغناطیسی

این نوع سامانه دارورسانی که دارو را به صورت هدفمند فقط به محل بیماری می رسانند بسیار پراهمیتند. به عبارتی دوز کمتری از دارو جایگزین مقدار زیاد دارویی خواهد شد که به صورت سامانه ای تجویز شود. در میکروکره های مغناطیسی، دارو توسط مجموعه ای از مواد از جمله آهن خاصیت مغناطیسی پیدا کرده و به میدان مغناطیسی ایجاد شده از محیط بیرون بدن، انتقال می یابد [۲۲]. این نوع میکروکره ها امروزه برای انتقال داروهای شیمی درمانی به تومور کبد کاربرد داشته، استفاده می شوند. علاوه بر کاربرد این نوع میکروکره ها به عنوان حامل دارویی در

دارورسانی هدفمند، به عنوان حامل تشخیصی در تصویربرداری متاستاز کبدی نیز می توانند مورد استفاده قرار بگیرند [۲۳، ۲۴].

۵-۳ میکروکره های رادیواکتیو

این نوع میکروکره ها حاوی مواد رادیواکتیو بوده، معمولاً به شریان هایی که به تومور می رسند تزریق می شوند. سرعت رهش دارو در مواردی که مستقیم به شریان تزریق شوند بسیار بیش تر از مویرگ هاست و حتی ممکن است اولین بستر مویرگی زمانی که دارو با آن مواجه می شود بسته شود. به دلیل وجود این شرایط، میکروکره های رادیواکتیو با دوز رادیواکتیو تیه بالا به مناطق هدف تزریق شده، بدون این که به سامانه کنترل رهش آن آسیب برسد [۲۵، ۲۶].

میکروکره های رادیواکتیو درمانی یا میکروکره های نشان دار شده، برای درمان یا تشخیص بیماری با رادیوایزوتوپ هایی که از نوع نثردهنده آلفا یا بتا هستند مناسب هستند. استفاده های معمول این گروه شامل درمان های هدفمند آرتزیت روماتوئید، تومورهای کبدی و تومور کیسک مغزی است. با این حال، استفاده از این ها به علت سمیت ناخواسته، جذب کم تر نسبت به انتظار و اثرات درمانی ناکافی ناشی از ناپایداری شیمیایی رادیویی هنوز در حد مطالعات علمی باقی مانده است [۲۷].

۵-۴ میکروکره های فلورسنت

این میکروکره ها از پلی استرن یا پلی وینیل تولوئن به صورت تک فاز ساخته شده و سایز این ذرات حدود ۴ نانومتر الی ۲۰ نانومتر است. تهیه میکروکره های فلورسنت شامل تورم میکروکره های پلیمری پیرو ادغام رنگ فلورسنت در منافذ میکروکره ها است. عمده ترین کاربرد Estapor® (برند تجاری میکروکره فلورسنت) عبارتست از فناوری فلوسیتومتری، امبولیزاسیون (Embolization)، میکروسکوپ تک-کانونی اف لایزا FLISA (Fluorescent Linked Immunosorbent Assay)، سم شناسی، زیست شناسی سلولی، میکروبیولوژی، زیست حسگرها، زیست تراشه ها و میکروفلوئیدیک ها است [۲۸].

۵-۵ میکروکره های چسبی Bioadhesive Microspheres

میکروکره هایی که مدت زمان طولانی در محل مورد نظر باقی می ماند باعث تماس نزدیک و مفید با محل جذب می شوند که در نتیجه باعث افزایش اثر درمانی می شود [۲۹]. چسبیدن دارو به غشاهای مخاطی از جمله گونه، چشم، رکتال، بینی و غیره توسط ابزارهای دارورسانی را چسب زیستی می نامند.

حلالیت و نفوذپذیری کم، پارامترهای ضعیف فارماکوکینتیک و سمیت، نیاز اصلی این حامل‌های دارورسانی است. علاوه بر این، بزرگ‌ترین مزیت استفاده از ذرات در دارورسانی، از جمله میکروکره‌ها، داشتن توانایی بالقوه در هدف قرار دادن سامانه‌های انتقال دارو به محل بیماری است. در این مطالعه مروری، انواع میکروکره‌ها، مزایا و معایب آن‌ها، انواع پلیمرهای قابل استفاده، روش تهیه، مشخصه‌یابی، فاکتورهای موثر بر بارگیری و آزادسازی دارو و در نهایت کاربرد میکروکره‌ها بررسی شده است. مباحث ارائه شده در این مقاله کمکی در راستای انتخاب روش صحیح در تنظیم پارامترهای فرمول‌بندی است. در نتیجه با حداقل امکان اتلاف پلیمرها و پروتئین‌های گران‌قیمت، زودتر به هدف می‌انجامد.

۵-۶ میکروکره‌های شناور Floating Microspheres

در همه انواع میکروکره‌های شناور، چگالی توده‌ای سامانه کم‌تر از مایع معده است، بنابراین در معده بدون این‌که تحت تأثیر سرعت تخلیه معده قرار بگیرد معلق باقی می‌ماند و دارو با سرعت آهسته و دلخواه آزاد شده، در نتیجه اثر درمانی به مدت طولانی حفظ شده، تعداد دوز مصرفی کاهش می‌یابد [۳۰].

۶ نتیجه‌گیری

با وجود مطالعات فراوان بر روی سامانه‌های جدید انتقال دارو از جمله میکروکره‌ها، نانوذرات، لیپوزوم‌ها و سایر سامانه‌های نوآورانه دارورسانی، غلبه بر معایب سامانه‌های دارورسانی متداول، مانند ناراحتی بیمار در مورد تجویز مکرر،

مراجع

1. Guarecuco R., Lu J., McHugh K.J., Norman J.J., Thapa L.S., Lydon E., Immunogenicity of Pulsatile-release PLGA Microspheres for Single-injection Vaccination, *Vaccine*, 36, 3161-8, **2018**.
2. Bhowmik D., Gopinath H., Kumar B.P., Duraivel S., Kumar K.S., Controlled Release Drug Delivery Systems, *The Pharma Innovation*, 1, 24, **2012**.
3. Abrar A., Yousuf S., Dasan M.K., Formulation and Evaluation of Microsphere of Antiulcer Drug using Acacia Nilotica Gum, *Int J Health Sci*, 14, 10-7, **2020**.
4. Kronick P.L., Magnetic Microspheres in Cell Separation. In: Catsimpoalas N, editor. *Methods of Cell Separation*, Boston, **1980**.
5. Modak N., Datta A., Ganguly R., Cell Separation in a Microfluidic Channel Using Magnetic Microspheres, *Microfluidics and Nanofluidics*, 6, 647-660, **2008**.
6. Liang L., Li G., Mei Z., Shi J., Mao Y., Pan T., Preparation and Application of Ratiometric Polystyrene-based Microspheres as Oxygen Sensors, *Analytica Chimica Acta*, 1030, 194-201, **2018**.
7. Cai X., Jiang Y., Lin M., Zhang J., Guo H., Yang F., Ultrasound-Responsive Materials for Drug/Gene Delivery, *Frontiers in Pharmacology*, 10, **2020**.
8. Kamler J.P., Lemperle G., Lemperle S., Lehman G.A., Endoscopic Lower Esophageal Sphincter Bulking for the Treatment of GERD: Safety Evaluation of Injectable Polymethylmethacrylate Microspheres in Miniature Swine, *Gastrointestinal Endoscopy*, 72, 337-42, **2010**.
9. Saini N., Joshi P., Saini G., Microspheres as Modified Drug Delivery system-A Review, *An International Journal published monthly*, 4, 1760-1768, **2016**.
10. Rotman S.G., Thompson K., Grijpma D.W., Richards R.G., Moriarty T.F., Eglin D., Development of Bone Seeker-functionalised Microspheres as a Targeted Local Antibiotic Delivery System for Bone Infections, *Journal of Orthopaedic Translation*, 21, 136-45, **2020**.
11. Chen C.K., Huang P.K., Law W.C., Chu C.H., Chen N.T., Lo L.W., Biodegradable Polymers for Gene-Delivery Applications, *Int J Nanomedicine*, 15, 2131-50, **2020**.
12. Molavi F., Barzegar-Jalali M., Hamishehkar H., Polyester Based Polymeric Nano and Microparticles for Pharmaceutical Purposes: A Review on Formulation Approaches, *Journal of Controlled Release*, 320, 265-82, **2020**.
13. Nicolynn Davis B.W., Logan T., Krishnamurthy S., Chan M., *Polymeric Drug Delivery Techniques*. **2015**.
14. Taluja A., Novel Approaches in Microparticulate PLGA Delivery Systems Encapsulating Proteins, *Journal of Materials Chemistry*, 17, 4002-14, **2007**.
15. Bhattacharya S., Alam M., Dhungana K., Yadav S., Chaudhary K.R., Chaturvedi K.K., Preparation and Evaluation of Diclofenac Gelatin Microspheres Using Coacervation, 13, 14-21, **2020**.
16. Hu L., Zhang H., Song W., An Overview of Preparation and Evaluation Sustained-release Injectable Microspheres, *Journal of Microencapsulation*, 30, 369-382, **2013**.
17. Nauman N., Zaquen N., Junkers T., Boyer C., Zetterlund P.B., Particle Size Control in Miniemulsion Polymerization via Membrane Emulsification, *Macromolecules*, 52, 4492-9, **2019**.
18. Chaudhary V., Sharma S., Suspension Polymerization Technique: Parameters Affecting Polymer Properties and Application in Oxidation Reactions, *Journal of Polymer Research*, 26, 102, **2019**.
19. Papadimitriou S., Bikiaris D., Novel Self-assembled Core-shell Nanoparticles Based on Crystalline Amorphous Moieties of Aliphatic Copolyesters for Efficient Controlled Drug Release, *J. Control. Release.*, 1, 77-84, **2009**.
20. Kyekyoon Kevin K., Daniel W., Microspheres for Drug Delivery, *BioMEMS and Biomedical Nanotechnology*, 2, 19-50, **2006**.
21. Margareth R. C., Marques R.L., Almukainzi M., Simulated Biological Fluids with Possible Application in Dissolution Testing, *Dissolution Technologies*, 15-28, **2011**.
22. Ayyanaar S., Kesavan M.P., Balachandran C., Rasala S., Rameshkumar P., Aoki S., Iron oxide Nanoparticle Core-shell Magnetic Microspheres: Applications Toward Targeted Drug Delivery. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 24, 102134, **2020**.
23. Li Z., Zhang G., Luo Y., Gao Q., Wang J., Chen C., In Vivo Effect of Magnetic Microspheres Loaded with E2-a in the Treatment of Alveolar Echinococcosis, *Scientific Reports*, 10, 12589, **2020**.
24. Chandna A., Batra D., Kakar S., Singh R., A Review on Target Drug Delivery: Magnetic Microspheres, *Journal of Acute Disease*, 2, 189-195, **2013**.
25. Anil Kumar SMA NB. Microspheres: A Review, *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 6, 724-40,

2017.

26. Malakar Jadupati DTaGS, Microencapsulation: An Indispensable Technology for Drug Delivery System, *International Research Journal of Pharmacy*, 3, 8-13, **2012**.

27. Häfeli U., Radioactive Microspheres for Medical Applications. In: De Cuyper M, Bulte JWM, Editors. *Physics and Chemistry Basis of Biotechnology*, Dordrecht: Springer Netherlands; 213-48. **2000**.

28. Arshady R., Microspheres for Biomedical Applications: Preparation of Reactive and Labelled Microspheres,

Biomaterials, 14, 5-15, **1993**.

29. Wu Y., Zhang W., Huang J., Luo Z., Li J., Wang L., Mucoadhesive Improvement of Alginate Microspheres as Potential Gastroretentive Delivery Carrier by Blending with Bletilla Striata POolysaccharide, *International Journal of Biological Macromolecules*, 156, 1191-201, **2020**.

30. Abbas A.K., Alhamdany A.T., Floating Microspheres of Enalapril Maleate as a Developed Controlled Release Dosage form: Investigation of the Effect of an Iontropic Gelation Technique. *Turk J Pharm Sci*, 17, 159-71, **2020**.

مروری بر روش‌های پیش‌بینی و تخمین ویژگی نمونه‌ها با استفاده از روش‌های تجزیه‌ای و الگوریتم‌های یادگیری ماشین

سید محمدرضا میلانی حسینی^{۱*}، سید مجید هاشمیان زاده^۲، بیتا یاراحمدی^۳

۱ تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، دانشیار شیمی تجزیه

۲ تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، دانشیار شیمی فیزیک

۳ تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، دانشجوی دکتری شیمی تجزیه

چکیده ...

امروزه استفاده از یادگیری ماشین (Machine Learning) به‌علت مزایای بسیار از جمله سادگی، سرعت بالا، دقت زیاد در پیش‌بینی فرایندهای گوناگون، عدم نیاز به تجهیزات و وسایل پیچیده و در دسترس بودن کاربردهای زیادی در علوم و زمینه‌های مختلف از جمله آمار، ریاضیات، فیزیک، شیمی، بیوشیمی، مهندسی مواد، مهندسی پزشکی، داروسازی و... پیدا کرده است. بنابراین در عصر حاضر مطالعه و بررسی روش‌ها و الگوریتم‌های گوناگون یادگیری ماشین از اهمیت بسیاری برخوردار است. به‌عنوان زیرمجموعه‌ای از هوش مصنوعی، الگوریتم‌های یادگیری ماشین، مدل ریاضی بر اساس داده‌های نمونه یا داده‌های آموزشی به‌منظور پیش‌بینی یا تصمیم‌گیری بدون برنامه‌ریزی، ایجاد می‌کنند. یکی از جذاب‌ترین موضوعاتی که می‌توان با هوش مصنوعی روی آن متمرکز شد، پیش‌بینی و تخمین رخدادها در آینده است. یادگیری ماشین، توانایی یادگیری مستقل را برای ماشین‌ها ایجاد می‌کند. به‌عبارتی ماشین می‌تواند از تجربیات، مشاهدات و الگوهایی که بر اساس مجموعه‌ای از داده‌ها تجزیه و تحلیل می‌کند، آموزش ببیند. امروزه یادگیری ماشین کاربرد زیادی در شیمی تجزیه پیدا کرده است و از داده‌های حاصل از روش‌های مختلف تجزیه‌ای مانند طیف‌سنجی، فلورسانس، ولتامتری، طیف‌سنجی نشری، میکرواستخراج فاز جامد، سوانگاری مایع، سوانگاری گازی، طیف‌سنجی فروسرخ و... برای مدل‌سازی، پیش‌بینی و طبقه‌بندی داده‌ها استفاده می‌شود. یادگیری ماشین همچنین به‌طور گسترده در سنتز، بهینه‌سازی پارامترها و کنترل خواص پلیمرها استفاده می‌شود. مدل‌های ساخته شده از دقت بسیار زیادی برخوردار هستند.

واژه‌های کلیدی:

یادگیری ماشین
روش‌های تجزیه‌ای
ماشین‌بردار پشتیبان
پلیمرها

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

drmilani@iust.ac.ir

۱ مقدمه

سه روش اصلی یادگیری ماشین شامل یادگیری با نظارت، یادگیری بدون نظارت و یادگیری عمیق است. هر یک از این روش‌های یادگیری شامل چندین نوع الگوریتم مختلف هستند که با توجه به نوع موضوع مورد بررسی از یکی از این الگوریتم‌ها باید استفاده شود. یادگیری ماشین، کمک فراوانی به صرفه‌جویی در هزینه‌های عملیاتی و بهبود سرعت عمل تجزیه و تحلیل داده‌ها می‌کند. به عنوان مثال در صنعت نفت و پتروشیمی با استفاده از یادگیری ماشین، داده‌های عملیاتی تمام حفاری‌ها اندازه‌گیری شده و با تجزیه و تحلیل داده‌ها، الگوریتم‌هایی تنظیم می‌شود که در حفاری‌های بعدی، استخراج پر بازده و بهینه‌تری داشته باشند. یادگیری ماشین، مطالعه‌ی علمی الگوریتم‌ها و مدل‌های آماری مورد استفاده سامانه‌های رایانه‌ای است که به جای استفاده از دستورالعمل‌های واضح از الگوریتم‌ها و استنباط برای انجام وظایف سود می‌برند. به عبارت دیگر یادگیری ماشین یکی از زیر مجموعه‌های هوش مصنوعی است که به سامانه‌ها این امکان را می‌دهد تا بدون نیاز به برنامه‌نویسی به صورت خودکار یادگیری و پیشرفت داشته باشند. تمرکز اصلی یادگیری ماشینی بر توسعه برنامه‌های رایانه‌ای است که بتوانند به داده‌ها دسترسی پیدا کنند و از آن برای یادگیری خود استفاده کنند. فرایند یادگیری با مشاهدات یا داده‌ها آغاز می‌شود، مانند مثال‌ها، تجارب مستقیم یا دستورالعمل‌ها، تا به الگویی در داده‌ها برسند. هدف اصلی آن است که به رایانه این اجازه داده شود که بدون دخالت و کمک انسان به طور خودکار یادگیری داشته باشند و بتوانند اقدامات خود را بر مطابق با آن تنظیم کنند [۱].

۲ مراحل یادگیری ماشین

هدف یادگیری ماشین این است که رایانه‌ها و سامانه‌ها بتوانند به تدریج و با افزایش داده‌ها کارایی بهتری در انجام وظیفه مورد نظر پیدا کنند. طیف پژوهش‌های یادگیری ماشین بسیار گسترده است. از لحاظ نظری پژوهشگران در تلاش هستند که روش‌های یادگیری تازه‌ای به وجود آورند و امکان‌پذیری و کیفیت یادگیری را برای روش‌هایشان مطالعه کنند و در سوی دیگر عده‌ای از پژوهشگران سعی می‌کنند روش‌های یادگیری ماشینی را بر مسائل تازه‌ای اعمال کنند. البته این طیف، گسسته نیست و پژوهش‌های انجام‌شده دارای مؤلفه‌هایی از هر دو رویکرد هستند. در ادامه به تشریح فرایندهای یادگیری ماشین پرداخته شده است. مراحل تجزیه و تحلیل فرایندهای یادگیری ماشین شامل جمع‌آوری و تهیه داده، انتخاب و آموزش مدل و تنظیم و پیش‌بینی ابرپارامترها است [۲].

۲-۱ جمع‌آوری و تهیه داده‌ها

اولین قدم در فرایند یادگیری ماشین این است که دانش و داده مورد نیاز برای ماشین تهیه شود. این داده‌ها به دو گروه تقسیم می‌شوند. گروه اول برای آموزش سامانه و گروه دیگر برای آزمایش سامانه استفاده می‌شود. باید به این مسئله توجه داشت که داده‌های انتخابی نماینده کل جمعیت باشند. داده‌ها معمولاً به میزان $20/80$ یا $30/70$ تقسیم می‌شوند، تا اطمینان حاصل شود که مدل پس از آموزش کافی می‌تواند بعداً آزمایش شود.

۲-۲ انتخاب و آموزش مدل

دومین مرحله و قدم بعدی در اصول یادگیری ماشین، انتخاب مدل و آموزش آن است. انواع مختلفی از الگوریتم‌ها و مدل‌های یادگیری ماشین وجود دارد که قبلاً ایجاد و اصلاح شده‌اند تا بتوانند نوع خاصی از مسئله یا مشکل را حل کنند. بنابراین، بسته به نیاز و مناسب بودن مدل برای حل مسئله مورد نظر، مدلی انتخاب و آموزش داده می‌شود.

۲-۳ ارزیابی مدل

ماشین الگوها و خصوصیات مختلفی را از داده‌هایی که به آن آموزش داده شده یاد می‌گیرد و خود را برای تصمیم‌گیری‌هایی در زمینه‌های مختلف مانند شناسایی، طبقه‌بندی یا پیش‌بینی داده‌های جدید آموزش می‌دهد. برای بررسی دقیق اینکه ماشین چگونه قادر به گرفتن این تصمیمات است، پیش‌بینی‌ها را بر روی داده‌های آموزش داده شده، آزمایش می‌کنند. برای این کار ابتدا بر روی داده‌های آموزش داده شده کار می‌کنند و پس از آموزش مدل، از آن برای آزمایش بر اساس داده‌ها استفاده می‌شود تا مشخص شود چه میزان دقت دارد.

۲-۴ تنظیم و پیش‌بینی ابرپارامترها

در اصطلاحات مربوط به یادگیری ماشین، ابرپارامترها، پارامترهایی هستند که توسط خود مدل نمی‌توانند تخمین زده شوند، اما نیاز است که مورد بررسی قرار گیرند، زیرا نقش بسیار مهمی در افزایش عملکرد مدل دارند. اگر بخواهیم تعریفی ارائه دهیم، ابرپارامترها در یادگیری ماشین، پارامترهایی هستند که باید توسط کاربر برای اجرای الگوریتم، مشخص شوند. پارامترهای کلاسیک به وسیله داده‌ها آموزش داده می‌شوند، در حالی که ابرپارامترها ممکن است از داده‌ها یاد بگیرند.

یک مدل می‌تواند تعداد زیادی ابر پارامتر داشته باشد و فرایند انتخاب بهترین ترکیب ممکن از بین ابرپارامترها تنظیم ابرپارامتر نام دارد. برخی از روش‌های اساسی برای تنظیم ابرپارامترها

است که چگونه عامل‌های نرم‌افزاری، باید عملی را مناسب محیط انتخاب کنند تا پاداش بهینه بیشینه شود. یادگیری تقویتی مسئله‌ای است که عاملی می‌بایست رفتار خود را از طریق تعاملات آزمون و خطا با محیطی پویا فرا گیرد، با آن مواجه است. در یادگیری تقویتی هیچ نوع زوج ورودی-خروجی ارائه نمی‌شود. به جای آن، پس از انجام عمل، حالت بعدی و پاداش بلافاصله به عامل ارائه می‌شود. هدف اولیه برنامه‌ریزی عامل‌ها با استفاده از تنبیه و تشویق است [۶]. امروزه یادگیری ماشین کاربرد زیادی در شیمی تجزیه پیدا کرده است و از داده‌های حاصل از روش‌های مختلف تجزیه‌ای مانند طیف-سنجی [۵]، فلورسانس [۶]، ولتامتری [۷]، طیف‌سنجی نشری [۸]، میکرواستخراج فاز جامد [۹]، سوانگاری مایع [۱۰]، سوانگاری گازی [۱۱]، طیف‌سنجی فروسرخ [۱۲] و ... برای مدل‌سازی، پیش‌بینی و طبقه‌بندی داده‌ها استفاده می‌شود. مدل‌های ساخته شده از دقت بسیار زیادی برخوردار هستند. اغلب مدل‌سازی داده‌ها به منظور طبقه‌بندی نمونه‌ها در دسته‌های مجزا انجام می‌شود و از مدل ساخته شده برای پیش‌بینی ویژگی‌های نمونه‌های ناشناخته استفاده می‌شود. در بین انواع روش‌های مختلف تجزیه‌ای، طیف‌سنجی فروسرخ به علت این که طیف حاصل از آن برای هر ترکیب، منحصر به فرد است و مانند اثر انگشت برای هر ترکیب عمل می‌کند، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده، پژوهش‌های بسیاری در رابطه با مدل‌سازی طیف‌های فروسرخ تعداد زیادی از نمونه‌ها انجام شده است. استفاده از یادگیری ماشین، مزایای بسیاری دارد و از جمله مزایای آن می‌توان به سهولت شناسایی روندها و الگوریتم‌ها، بهبود مستمر، کاربردهای گسترده، عدم نیاز به دخالت انسان، صرفه‌جویی در وقت، صرفه‌جویی در هزینه‌ها و مدیریت داده‌های چندبعدی و چند متغیره اشاره کرد. یکی از ویژگی‌های یادگیری ماشین، حساس بودن به خطای موجود در داده‌ها است. بنابراین باید در مرحله جمع‌آوری داده‌ها حداکثر دقت را انجام داد، زیرا اگر داده‌ها با دقت جمع‌آوری نشوند مدل ساخته شده با خطا مواجه می‌شود و هنگام پیش‌بینی داده‌های ناشناخته دچار اشتباه می‌شود و دقت مدل ساخته شده کاهش می‌یابد. طیف پژوهش‌های یادگیری ماشین بسیار گسترده است.

۴ کاربردهای الگوریتم ماشین بردار پشتیبان

الگوریتم ماشین بردار پشتیبان جزء الگوریتم‌های یادگیری ماشین با نظارت است و دسته‌بندی را بر اساس تابع هسته با هدف طبقه‌بندی دو یا چند گروهی و رگرسیون انجام می‌دهد. این روش برای اولین بار توسط Vaping در سال ۱۹۶۳ برای تفکیک و دسته‌بندی داده‌هایی که جداپذیر خطی

شامل جستجوی شبکه، جستجو تصادفی یا بهینه‌سازی مبتنی بر گرادینان است. پس از اتمام فرایند بهینه‌سازی ابر پارامترها، می‌توان گفت که مدل یادگیری ماشین ساخته شده است و بسته به میزان موفقیت آن یا به طور دقیق، توانایی پیش‌بینی آن، می‌توان آن را در دنیای واقعی اجرا و پیاده‌سازی کرد. بنابراین با کمک روش‌هایی که گفته شد، می‌توان الگوریتم یادگیری ماشین ساخت.

۳ تقسیم‌بندی مسائل

یکی از تقسیم‌بندی‌های متداول در یادگیری ماشین، تقسیم‌بندی بر اساس نوع داده‌های در اختیار کارگزار هوشمند است. بر این اساس یادگیری‌ها به سه دسته متفاوت شامل یادگیری بدون نظارت، یادگیری با نظارت و یادگیری عمیق تقسیم می‌شوند.

۳-۱ یادگیری با نظارت

یادگیری تحت نظارت، روشی عمومی در یادگیری ماشین است که در آن به سامانه، مجموعه‌ای از جفت‌های ورودی-خروجی ارائه شده و سامانه تلاش می‌کند تا تابعی از ورودی به خروجی را فرا گیرد. یادگیری تحت نظارت نیازمند تعدادی داده ورودی به منظور آموزش سامانه است. یادگیری تحت نظارت، خود به دو دسته رگرسیون و طبقه‌بندی تقسیم می‌شود. رگرسیون آن دسته از مسائل هستند که خروجی آن، عددی پیوسته یا مجموعه‌ای از اعداد پیوسته هستند مانند پیش‌بینی قیمت خانه بر اساس اطلاعاتی مانند مساحت، تعداد اتاق خواب‌ها، و غیره و دسته طبقه‌بندی به آن دسته از مسائل گفته می‌شود که خروجی آن، عضوی از یک مجموعه باشد، مانند پیش‌بینی این که ایمیلی هر زمانه هست یا خیر یا پیش‌بینی نوع بیماری فرد از میان ده بیماری.

۳-۲ یادگیری بدون نظارت

یادگیری بدون نظارت در مقابل یادگیری بانظارت، یکی از انواع روش‌های یادگیری ماشین است. اگر یادگیری بر روی داده‌های بدون برچسب و برای یافتن الگوهای پنهان در این داده‌ها انجام شود، یادگیری، بدون نظارت خواهد بود. در واقع برخلاف یادگیری نظارت شده، یادگیری بدون نظارت برای استنتاج و یافتن الگو از داده‌های ورودی بدون نیاز به نتایج برچسب‌گذاری شده، استفاده می‌شود. دو روش اصلی مورد استفاده در یادگیری بدون نظارت شامل خوشه بندی و کاهش ابعاد است [۳].

۳-۳ یادگیری تقویتی

هدف یادگیری تقویتی که بخشی از یادگیری ماشین است، این

فعلی در فضایی با ابعاد بزرگ تر استفاده کردند و مدل مطلوبی ایجاد کردند که بیش ترین فاصله را نسبت به نزدیکترین نقاط در هر دسته دارد. محققان با استفاده از طیف فروسرخ نزدیک نمونه‌ها همراه با استفاده از الگوریتم ماشین بردار پشتیبان، روشی جایگزین، کارآمد و موثر برای روش‌های کلاسیک، برای شناسایی منشأ جغرافیایی زغال سنگ ارائه کردند.

از اعمال تصحیح پراکنده میان ضربی (MSC) و متغیر استاندارد نرمال (SNV) بر روی داده‌ها جهت از بین بردن اثر پراکندگی استفاده شد. در تصحیح پراکنده میان ضربی طیف مرجع، میانگین همه طیف‌ها است و هر طیف نسبت به طیف مرجع تنظیم می‌شود. تصحیح پراکنده میان ضربی برای حذف تأثیر پراکندگی ناشی از اندازه ذرات مختلف زغال سنگ استفاده شده است. هنگام اعمال متغیر استاندارد نرمال، مقدار میانگین انحرافات و استاندارد همه نقاط داده برای طیف محاسبه می‌شود و هر طیف با استفاده از مقدار انحراف محاسبه شده تنظیم می‌شود. انحراف معیار با خطای استاندارد در واقع معیاری از پراکندگی اعداد است.

به دلیل خطای ابزار، دستگاه‌ها و نیروی انسانی، مجموعه داده‌ها اغلب حاوی داده‌های پرت و ناهنجار است که سبب انحراف می‌شوند. قابل توجه است که پایایی مدل‌سازی داده‌های حاصل از طیف‌سنجی فروسرخ نزدیک نمونه‌های زغال سنگ مختلف کاملاً وابسته به نوع و مقدار داده‌ها است و بنابراین تشخیص داده‌های پرت، گام مهمی قبل از نهایی کردن مدل است. در این مطالعه، آن‌ها از روش هتلینگ مربع (T-squared)، T برای تشخیص داده‌های پرت استفاده کردند. در واقع از (T-squared) هتلینگ برای مقایسه داده‌های چند متغیره استفاده می‌شود. در آمار، به ویژه در آزمون فرضیه، توزیع T مربعی هتلینگ، پیشنهاد شده توسط هارولد هتلینگ، توزیع احتمالی چند متغیره است که به شدت به توزیع F مربوط می‌شود. پارامتر T^2 به این صورت تعریف می‌شود [۱۴]:

$$T_i^2 = (x_i - \bar{x})^T P_p \Lambda_p^{-1} P_p^T (x_i - \bar{x}) \quad (1)$$

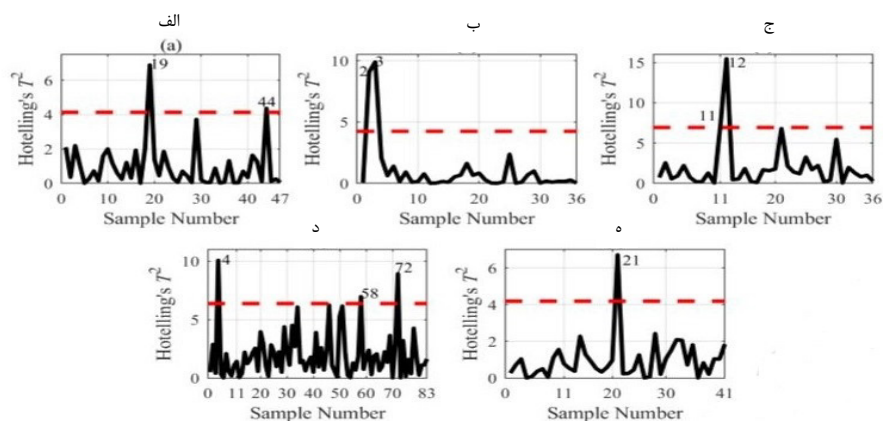
۴-۱ کاربرد یادگیری ماشین در صنایع غذایی

در سال‌های اخیر، تنوع و حجم داده‌های به دست آمده توسط ابزارهای تحلیلی مدرن برای اطمینان از کیفیت بهتر غذا به طور چشمگیری افزایش یافته است. چندین الگوریتم مختلف به عنوان ابزارهای شناسایی برای مقابله با حجم زیاد و پیچیدگی داده‌ها تولید شده‌اند. متداول‌ترین الگوریتم‌ها شامل الگوریتم تجزیه و تحلیل مولفه‌های اصلی، الگوریتم تجزیه و تحلیل حداقل

بودند ساخته شد و در سال ۱۹۹۵ توسط Vaping و Cortes برای حالت غیرخطی تعمیم داده شد. امروزه ماشین‌های بردار پشتیبان به متداول‌ترین الگوریتم‌های پیش‌بینی و تشخیصی در یادگیری ماشین تبدیل شده‌اند. در سال ۲۰۱۹ F.R. Bertani و همکارانش مقدار سم افلاتوکسین موجود در نمونه بادام را با استفاده از سوانگاری مایع، طیف‌سنجی فلورسانس و الگوریتم ماشین بردار پشتیبان با دقت زیاد اندازه‌گیری و پیش‌بینی کردند. در این روش ابتدا نمونه بادام آلوده با افلاتوکسین در آزمایشگاه تهیه شد و سپس طیف (HPLC) و فلورسانس نمونه در طول موج ۳۷۵ نانومتر اندازه‌گیری شد. مدل‌سازی‌ها در نرم‌افزار Matlab 2018 انجام شد. با استفاده از مراحل پیش‌پردازش، تحلیل طیفی با استفاده از مدل طبقه‌بندی دودویی بر اساس الگوریتم ماشین بردار پشتیبان انجام شد. دقت طبقه‌بندی انجام شده با این روش ۹۴٪ به دست آمد [۱۳].

همچنین در سال ۲۰۱۶ Antonios Morellos و همکارانش با استفاده از طیف‌سنجی مرئی-فروسرخ نزدیک و الگوریتم‌های یادگیری ماشین موفق شدند مقدار نیتروژن، کربن و رطوبت موجود در خاک را اندازه‌گیری کنند. روش حداقل مربعات ماشین‌های برداری پشتیبان که اخیراً توسط Suykens و همکاران توسعه داده شده است، به عنوان روشی آسان اما قوی برای حل مسائل طبقه‌بندی، رگرسیون و تجزیه و تحلیل مسائل چندمتغیره خطی و غیرخطی با استفاده از معادلات خطی تنظیم شده عمل می‌کند و در این روش برخلاف روش ماشین بردار پشتیبان کلاسیک از معادلات درجه دوم استفاده نمی‌شود.

در این بررسی مقایسه بین الگوریتم‌های مختلف شامل الگوریتم رگرسیون مولفه اصلی، الگوریتم رگرسیون حداقل مربعات جزئی، الگوریتم حداقل مربعات ماشین بردار پشتیبانی و الگوریتم (Cubiſt) پیش‌بینی نیتروژن کل (TN)، میزان رطوبت (MC) و کربن آلی (OC) با استفاده از طیف‌سنجی فروسرخ نزدیک-مرئی انجام شد. نتایج نشان داد که برای مجموعه داده حاصل، الگوریتم (LS-SVM) عملکرد بهتری برای پیش‌بینی (MC) و (OC) نسبت به سایر الگوریتم‌ها داشت. اما مقدار (TN) با استفاده از الگوریتم (Cubiſt) بهتر و دقیق‌تر پیش‌بینی شد. روش‌های یادگیری ماشین مانند (Cubiſt) و (LS-SVM) قدرت توضیحی بهتری نسبت به الگوریتم‌های رگرسیون کلاسیک چند متغیره مانند (PCR) نشان دادند، به همین دلیل استفاده از آن‌ها برای طیف‌سنجی خاک توصیه شده است. در یادگیری ماشین می‌توان بعد مسائل را برای سهولت مدل‌سازی کاهش داد. برای مثال Xinhui Yu و همکارانش از هسته مرکزی خطی (RBF) برای نقشه‌برداری داده‌های موجود در فضای



شکل ۱ نمودار T^2 هتلینگ برای (الف) نمونه زغال سنگ استرالیا، (ب) نمونه زغال سنگ روسیه، (ج) نمونه‌های زغال سنگ کانادایی، (د) نمونه‌های زغال سنگ اندونزی و (ه) نمونه‌های زغال سنگ چینی را نشان می‌دهد.

و طبقه‌بندی داده‌های حاصل از ولتاژتری از الگوریتم ماشین بردار پشتیبان استفاده کردند و موفق شدند داده‌های حاصل از نمونه‌های چای را با دقت بالایی طبقه‌بندی کنند. شناسایی و طبقه‌بندی میکروارگانیسم‌ها مانند باکتری‌ها در مطالعات بالینی بسیار اهمیت دارد و یافتن روشی که بتواند این کار را با سرعت و دقت زیاد انجام دهد، بسیار ارزشمند است. Royston Goodacre و همکارانش با استفاده طیف فروسرخ باکتری و بهره‌گیری از شبکه عصبی مصنوعی، موفق شدند گونه‌های استرپتوکوک و انتروکوک را شناسایی و طبقه‌بندی کنند. آن‌ها از نرم افزار Matlab نسخه ۴,۲ برای مدل‌سازی استفاده کردند. در شکل زیر طیف جذب-بازتاب فروسرخ نمونه‌ها نشان داده شده است [۱۷].

۴-۲ اندازه‌گیری فلزات سنگین

امروزه به دلیل نگرانی‌های زیست‌محیطی اندازه‌گیری کمی نمونه‌ها سریع و در محل مورد نیاز است. طیف‌سنجی فروشکست القایی لیزری، روشی کارآمد برای رفع این مسئله است و به ویژه برای اندازه‌گیری عنصرهای فلزات سنگین کارآمد است. باید در نظر داشت که اثرات زمینه و ماتریس نمونه‌ها سبب پیچیدگی اندازه‌گیری می‌شوند. اندازه‌گیری کمی نمونه‌ها توسط طیف‌سنجی شکست لیزر از طریق منحنی کالیبره کردن انجام می‌شود. از شبکه‌های عصبی مصنوعی برای کالیبراسیون غیرخطی و چند متغیره استفاده می‌شود. در سال ۲۰۱۳ J. El Haddad و همکارانش با استفاده از طیف‌سنجی فروشکست القایی لیزری و شبکه عصبی مصنوعی موفق شدند عناصر مس، آلومینیوم، کلسیم و آهن نمونه خاک را به سرعت و با دقت نیاز به طور کمی

مربعات جزئی، مدل‌سازی مستقل نرم بر اساس طبقه‌بندی مقایسه‌ای (SIMCA)، الگوریتم k نزدیک‌ترین همسایه (kNN)، الگوریتم تجزیه و تحلیل عامل موازی و الگوریتم ترکیبی قدرت تفکیک منحنی چندمتغیره-حد اقل مربعات متناوب (MCR-ALS) است. با این حال الگوریتم‌های جایگزین برای بهبود داده‌ها، مانند الگوریتم ماشین بردار پشتیبان، طبقه‌بندی و درخت رگرسیون و جنگل تصادفی مزایای بیش‌تری نشان دادند.

در این زمینه مقاله منتشر شده توسط چنگ و همکاران حائز اهمیت است. در آن نویسندگان قبل از استفاده از الگوریتم ماشین بردار پشتیبان برای طبقه‌بندی انواع نوشیدنی‌های تولید کشور چین دو روش کاهش داده با استفاده از PCA و PLS را به کار بردند. به طور کلی، محققان نتیجه گرفتند که کاهش داده‌ها توسط الگوریتم PLS بهترین روش کاهش داده قبل از استفاده از الگوریتم ماشین بردار پشتیبان برای بررسی نوشیدنی‌ها است [۱۵].

یکی از مهمترین کارها در اندازه‌گیری دانه‌های کاکائو توسط Tey و همکارانش انجام شد. آن‌ها برای مدل‌سازی و طبقه‌بندی داده‌ها از الگوریتم‌های ماشین بردار پشتیبان و K همسایه نزدیک استفاده کردند. نتایج نشان داد که استفاده از الگوریتم ماشین بردار پشتیبان بهتر از الگوریتم K همسایه نزدیک است و آن‌ها با استفاده از این الگوریتم موفق شدند ۱۰۰٪ نمونه‌ها را به درستی طبقه‌بندی کنند.

کیفیت چای به منطقه جغرافیایی برداشت چای و نوع بذر اولیه بستگی زیادی دارد. در میان مطالعات تجزیه‌ای انجام شده بر روی چای، مقاله منتشر شده توسط لیو و همکاران با ارزش است. آن‌ها از روش تجزیه‌ای الکتروشیمیایی ولتاژتری برای تعیین کیفیت نمونه‌های چای استفاده کردند و برای مدل‌سازی

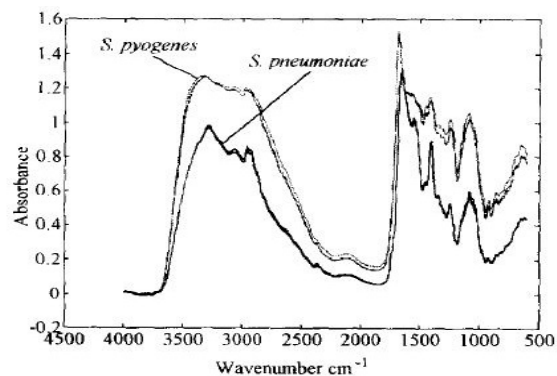
درصد در روش ولتامتری، ۴/۶ درصد در روش پلاروگرافی و برای سیستمین ۵/۲ درصد در روش ولتامتری و ۵/۹ درصد در روش پلاروگرافی بدست آمد. در شکل زیر منحنی ولتاموگرام آدنین و سیستمین نشان داده شده است [۱۹].

۴-۴ تصویربرداری نوری از نانوذرات فلورسنت با استفاده از یادگیری ماشین

در سال ۲۰۱۸ Olga E. Sarmanova و همکارانش روش جدیدی برای اجرای تصویربرداری نوری از نانوذرات فلورسنت در یک محیط زیستی با استفاده از شبکه‌های عصبی مصنوعی پیشنهاد کردند. در این مطالعه آن‌ها از نانوکامپوزیت‌های سنتز شده جدید، نانوذرات اکسیدهای گرافن پوشش داده شده با لایه پلی (اتیلن ایمین)-پلی (اتیلن گلیکول) کوپلیمر و اسیدفولیک استفاده کردند. در واقع آن‌ها، روش جدید برای تصویربرداری نوری نانوذرات در محیط زیستی با استفاده از نظارت بر حذف نانوکامپوزیت‌های فلورسنت و شبکه عصبی مصنوعی ارائه کردند. فعل و انفعالات مختلف بین زیست مولکول‌ها و نانوذرات، منجر به تغییر علائم فلورسانس و لومینسانس نانوذرات می‌شود و به دلیل فلورسانس زیاد بافت زیستی، استخراج علائم فلورسانس منفرد نانوذرات و بافت زیستی از طیف مشترک آن‌ها با استفاده از روش‌های کلاسیک، تقریباً غیرممکن به نظر می‌رسد.

در این مطالعه طیف‌های فلورسانس شامل بافت‌های زیستی بدون نانوذرات، نانوذرات خارج از بافت‌های زیستی و طیف‌های فلورسانس بافت‌های زیستی با نانوذرات با غلظت‌های مختلف اندازه‌گیری شدند و به عنوان داده‌های آموزشی و آزمایشی برای شبکه عصبی مصنوعی مورد استفاده قرار گرفتند. با توجه به چنین آموزشی شبکه عصبی مصنوعی، قادر به یادگیری چگونگی تقریبی تغییرات در طیف‌ها است که ناشی از تغییر طیف فلورسانس و فعل و انفعالات بین سطح نانوذرات و بافت زیستی است.

آن‌ها از اسیدفولیک به عنوان لیگاند برای سنتز نانوکامپوزیت‌ها استفاده کردند. اسیدفولیک برای رشد سلول‌های جدید از جمله سلول‌های آنکولوژی ضروری است. بنابراین تومورهای انواع خاصی از سرطان، گیرنده‌های غشایی آلفا برای اسیدفولیک دارند. در نتیجه تومور اسیدفولیک را از بدن می‌گیرد و برای ترمیم از آن استفاده می‌کند. در حضور اسیدفولیک گیرنده‌های سلول‌های سالم در دسترس نیستند و از اسیدفولیک معمولاً برای درمان سرطان استفاده می‌شود. شکل ۳ طیف‌های فلورسانس محلول‌های آبی nGO، nGO + Cop و nGO + Cop + FA در غلظت ۰/۰۱ گرم در لیتر را نمایش می‌دهد [۲۰].

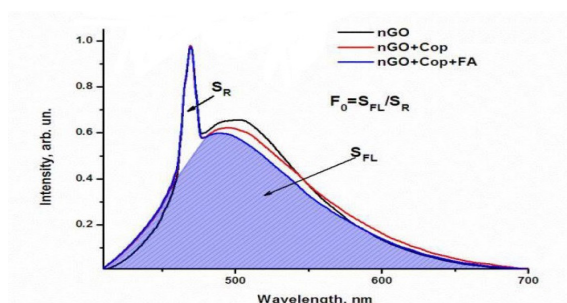


شکل ۲ طیف جذب-بازتاب فروسرخ نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

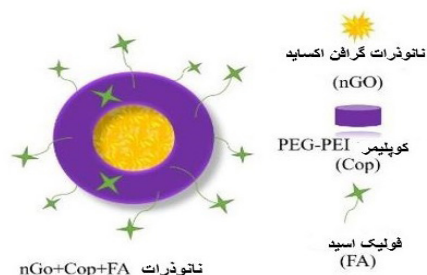
پیش‌بینی کنند. نمونه‌های خاک از یک منطقه در جنوب فرانسه و با استفاده از نمونه‌گیر هوشمند، دستگاه (XRF) قابل حمل مدل NitonXL3t800 نمونه‌برداری شدند. سپس نمونه‌ها در ماکروویو خشک شدند و با استفاده از الک صاف شدند و بعد آن‌ها را پرس کردند. هر نمونه به دو قسمت تقسیم شد، یک قسمت به مشخصه‌یابی مستقیم طیف‌سنجی شکست لیزر اختصاص داده شد و قسمت دیگر برای آزمون نشر پلاسما جفت شده القایی (ICP-AES) برای اندازه‌گیری واقعی غلظت مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه مدل‌سازی داده‌ها از طریق نرم‌افزار Igor Pro ۶,۱۱ انجام شد. مرحله اول شامل آموزش شبکه عصبی مصنوعی ۳ لایه با مقادیر تصادفی وزن‌ها بود. ثابت شده است که بین طیف شکست لیزر و غلظت نمونه، رابطه غیرخطی وجود دارد، بنابراین برای مدل‌سازی برای مثال از الگوریتم رگرسیون خطی نمی‌توان استفاده کرد و استفاده از الگوریتم‌های غیرخطی مناسب است. شبکه عصبی مصنوعی شبکه‌ای از نورون‌های بهم پیوسته است که توسط توابع فعال‌سازی غیرخطی مشخص می‌شود. از شبکه عصبی مصنوعی برای پیش‌بینی غلظت عناصر موجود در خاک استفاده شده است [۱۸].

۴-۳ کاربرد یادگیری ماشین در روش‌های الکتروشیمیایی

با استفاده از داده‌های حاصل از روش‌های الکتروشیمیایی مانند ولتامتری، پلاروگرافی و شبکه عصبی مصنوعی می‌توان مدل‌های بسیار کارآمد طراحی کرد. E.Cukrowska و همکارانش با استفاده از روش‌های الکتروشیمی مانند ولتامتری خطی و پلاروگرافی پالسی تفاضلی و شبکه عصبی مصنوعی موفق شدند مدلی دقیق برای پیش‌بینی مقدار آدنین و سیستمین در مخلوطی از آن‌ها طراحی کنند. میانگین خطای مطلق برای آدنین ۳/۷



شکل ۴ طیف‌های فلورسانس محلول‌های آبی nGO, nGO+Cop و nGO+Cop+FA در غلظت ۰/۰۱ گرم در لیتر [۲۰].



شکل ۳ نانوکامپوزیت‌های سنتز شده و اجزای آن‌ها را نشان می‌دهد.

۴-۵ سنتز مولکول‌های آلی جدید با استفاده از یادگیری ماشین

کاربرد مسائل بهینه‌سازی و جستجو در علوم و مهندسی از جمله طیف‌سنجی فراوان است. الگوریتم‌های ژنتیک با موفقیت در حل بسیاری از مسائل دشوار و بهینه‌سازی در انواع مختلف حوزه‌های تحقیقاتی شیمی از جمله طیف‌سنجی، فلورسانس، سنتز کمپلکس‌های معدنی، کمومتریکس و طیف‌سنجی فرسوخ نزدیک استفاده شده است. شکل زیر کاربرد الگوریتم ژنتیک را در سنتز ترکیبات آلی جدید نمایش می‌دهد. در ابتدا دو والد وجود دارد که ساختار ترکیبات آن‌ها شکسته می‌شود و در مرحله بعد انواع حالت‌های مختلفی که امکان دارد تا اجزای حاصل از قطعه قطعه شدن والد‌ها باهم ترکیب شوند، مورد بررسی قرار می‌گیرد. سرانجام از بین فرزندان، آن‌هایی که پایدارتر و سازگارتر هستند باقی می‌مانند و خروجی الگوریتم را تشکیل می‌دهند [۲۱].

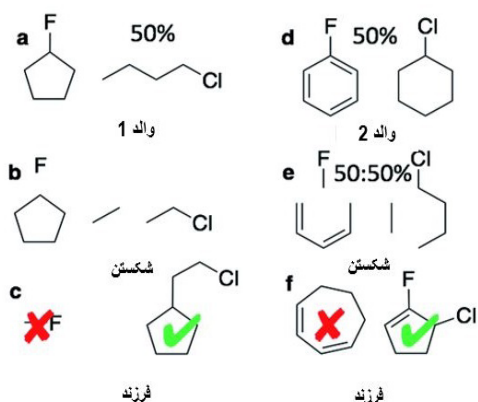
مولکول‌های آلی مزدوج بخش مهمی از ترکیبات شیمیایی برای اکتشافات علمی اساسی و کاربردهای فنی را شامل می‌شوند. غربالگری مولکول‌های محاسباتی در بسیاری از زمینه‌های تحقیقاتی از کشف دارو گرفته تا کشف مواد جدید در بسیاری از صنایع اهمیت ویژه‌ای دارد. الگوریتم ژنتیک، روش بهینه‌سازی مبتنی بر مفاهیم حاصل از تکامل است که در آن جمعیت کروموزوم‌ها در نسل‌های متوالی با استفاده از تکامل، جهش و انتخاب بهینه شده است. Ilana Y. Kanal و همکارانش با استفاده از الگوریتم ژنتیک موفق شدند ساختار شیمیایی تعداد زیادی مولکول آلی را پیش‌بینی کنند.

در مطالعه آن‌ها کروموزوم‌ها شامل ۶۴ الیگومر بودند و نسل‌های متوالی دارای کم‌ترین مقدار انرژی انتقال بودند. شبیه‌سازی با استفاده از الگوریتم ژنتیک و با استفاده از نرم‌افزار پایتون با Numpy و Pandas 31 modules انجام شد. در شکل ۴ توالی‌های تترامر در الگوریتم ژنتیک برای ترکیب دو مونومر

نشان داده شده است. همچنین شکل ۵ جفت‌های مونومر که از تترامرها حاصل شدند را نمایش می‌دهد [۲۲].

۴-۶ شناسایی انواع سوخت‌های زیستی با استفاده از یادگیری ماشین

در سال ۲۰۱۹ Hong Ge و همکارانش روشی برای شناسایی انواع سوخت‌های زیستی با استفاده از طیف‌سنجی نشر شعله و الگوریتم‌های درخت ارائه کردند. آن‌ها ویژگی‌های مختلف از جمله طیف‌های نشری شعله از جمله رادیکال‌های شعله‌ای با شدت طیف‌های گروه‌های عاملی OH, CN, CH, و C2، تشعشع شعاع شعله و تشعشع انرژی شعله را اندازه‌گیری کردند. مدل‌سازی با استفاده از چهار الگوریتم درختی به‌عنوان مثال درخت تصمیم، جنگل تصادفی، درختان بسیار تصادفی و درخت تصمیم Gradientboost ساخته شدند. چهار سوخت زیستی مختلف، از جمله چوب ذرت، بید، پوسته بادام زمینی و کاه گندم مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان داد که مدل‌های



شکل ۵ کاربرد الگوریتم ژنتیک در سنتز ترکیبات آلی جدید [۲۱].

کاتولیت و NaOH برای آنولیت در الکترولیزور استفاده شد، روند مشابهی مشاهده شد. در شکل ۶ نمودارهای جعبه واکنش الکتروشیمیایی دی‌اکسیدکربن مربوط به تغییر نوع محصولات، نوع سل الکتروشیمی، نوع غشا، نوع آنولیت و کاتولیت نشان داده شده است [۲۴].

۴-۸ اندازه‌گیری غلظت‌های مختلف ایزو کوئرسیتین

اخیراً Hadiza Usman Abdullahi و همکارانش عملکرد دو مدل مختلف با استفاده از الگوریتم شبکه عصبی مصنوعی غیرخطی و الگوریتم رگرسیون چندخطی کلاسیک را برای شبیه‌سازی داده‌های جذب، مورد مقایسه قرار دادند. داده‌های جذب اندازه‌گیری شده از تجزیه و تحلیل با استفاده از دستگاه سوانگاری مایع با عملکرد بالا (HPLC) حاصل شدند و از غلظت‌های مختلف ایزو کوئرسیتین به عنوان متغیرهای ورودی استفاده شد. نتیجه شبیه‌سازی براساس دو معیار مختلف کارایی عملکرد یعنی ضریب تعیین (R^2) و خطای مربع ریشه (RMSE) مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج به دست آمده نشان داد که در توانایی مدل‌ها در شبیه‌سازی داده‌های حاصل از سوانگاری ترکیب ایزو کوئرسیتین دارای حداقل مقدار خطا ۰/۹۵۳۸ برای الگوریتم رگرسیون چند خطی کلاسیک و حداکثر مقدار خطا ۰/۹۹۹۳ برای الگوریتم شبکه عصبی مصنوعی در مرحله آزمایش است [۲۵].

۴-۹ یادگیری ماشین و پلیمرها

از یادگیری ماشین برای پیش‌بینی پارامترهای مختلف پلیمرها استفاده می‌شود. توانایی طراحی کارآمد پلیمرهای دی‌الکتریک جدید و پیشرفته به دلیل کمبود اطلاعات کافی و قابل اعتماد در مورد فضای گسترده شیمیایی پلیمرها و مشکل تولید چنین داده‌های وسیعی با توجه به محدودیت‌های زمانی و محاسباتی/تجربی، مختل می‌شود. در سال ۲۰۱۶ Arun Mannodi-Kanakkithodi و همکارانش با استفاده از مدل‌های یادگیری ماشین و با استفاده از داده‌های تولید شده، به مسئله تسریع در طراحی دی‌الکتریک‌های پلیمری پرداختند. آن‌ها از الگوریتم ژنتیک برای بهینه‌سازی بلوک‌های تشکیل‌دهنده پلیمر به روش تکاملی استفاده کردند و موفق به طراحی پلیمرهایی با خواص دی‌الکتریک شدند [۲۶].

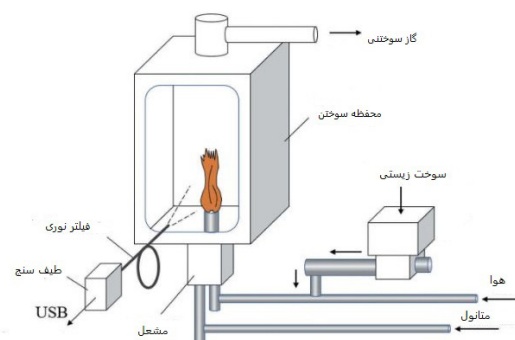
تورم در مایعات برای پلیمرهای مورد استفاده در بسیاری از کاربردهای فاز مایع از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار است. این ویژگی حیاتی انگیزه بسیاری از نظریه‌های تحلیلی، آزمایش‌های تجربی و شبیه‌سازی‌های اتمی اخیر را ایجاد کرده است. با این

شناسایی ارائه شده قادر به شناسایی صحیح انواع سوخت‌های زیستی با متوسط میزان موفقیت شناسایی ۹۸٪ در ۱۰ آزمایش است [۲۳].

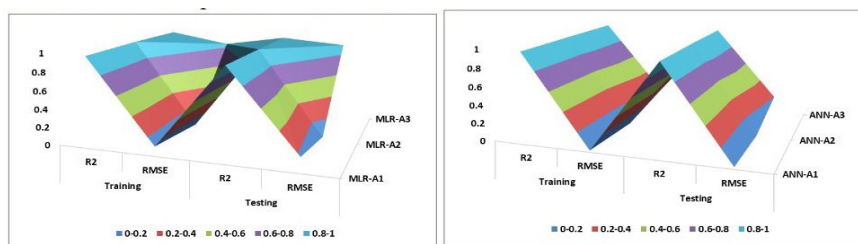
۴-۷ کاهش الکتروشیمیایی گاز CO₂

در سال ۲۰۱۸ M. ErdemGünay و همکارانش موفق شدند با استفاده از الگوریتم درخت تصمیم مدلی برای کاهش الکتروشیمیایی گاز CO₂ خارج شده از سامانه‌ها را ایجاد کنند. آن‌ها پایگاه داده‌ای از ۴۷۱ نقطه داده تجربی استخراج شده از ۳۴ نشریه مختلف در مورد کاهش الکتروکاتالیستی CO₂ را جمع‌آوری کردند. در مرحله اول پایگاه داده با استفاده از نمودار جعبه و نمودارهای سبیل بررسی شد. سپس برای تعیین اهمیت متغیرها و تجزیه و تحلیل داده‌ها از الگوریتم درخت تصمیم برای تعیین شرایط منجر به کارایی بهتر واکنش الکتروشیمی، میزان تولید و انتخاب محصول استفاده شد. مشخص شد که محتوای مس کم‌تر از ۷۱٪، نوع کاتولیت، پتانسیل اعمال شده و pH الکترولیت باعث افزایش بازده واکنش می‌شود. در این مورد مقدار پتانسیل اعمال شده و محتوای مس بیش‌ترین اهمیت را در بین تمام متغیرهای ورودی داشتند. برای مدل‌سازی با استفاده از الگوریتم درخت تصمیم، از نرم افزار MATLAB (نسخه شماره ۸،۶) استفاده کردند.

آن‌ها به این نتیجه رسیدند که از میان محصولات تولید شده حاصل از واکنش الکتروشیمیایی دی‌اکسیدکربن CO بیش‌ترین مقدار را نسبت به ترکیبات C₂H₄، C₂H₆، HCOOH و CH₄ دارد و توسط نشانگرهای X نشان داده شده است. آن‌ها با تغییر غشاهای مورد استفاده به این نتیجه رسیدند که استفاده از غشای Nafion کم‌ترین کارایی واکنش را ایجاد می‌کند ولی استفاده از غشای Membrane در مقایسه با غشاهای دیگر کارایی بیش‌تری دارد. وقتی KOH برای



شکل ۶ طرح‌واره سامانه اندازه‌گیری طیف نثر سوخت‌های زیستی [۲۳].



شکل ۷ نمودار سطح نشان دهنده سطح R^2 و RMSE برای مدل‌های الف) شبکه عصبی مصنوعی و ب) رگرسیون چند متغیره کلاسیک

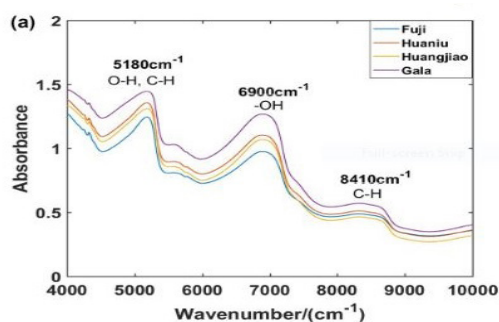
تعیین درجه حرارت انتقال شیشه پلیمرها، T_g ، به عنوان ویژگی مهم ترموفیزیکی، گاهی اوقات ممکن است به صورت تجربی دشوار باشد. روش‌های مدل‌سازی به ویژه رویکردهای داده محور، گزینه‌های امیدوارکننده برای پیش‌بینی T_g به روشی سریع و قوی هستند. گشتاور چهار قطبی بدون ردیابی مولکولی و میانگین گشتاور هگزادکاپول مولکولی، با T_g پلیمرها ارتباط نزدیک دارند. اخیراً Yun Zhang و همکارانش از این دو پارامتر به عنوان توصیف‌کننده مدل رگرسیون برای پیش‌بینی T_g پلیمرها استفاده کردند و موفق شدند مدلی برای تخمین سریع و کم هزینه T_g پلیمرها با دقت و ثبات بالا ارائه دادند [۲۹].

۴-۱۰ طبقه‌بندی نمونه‌های سیب با استفاده از الگوریتم خوشه‌بندی

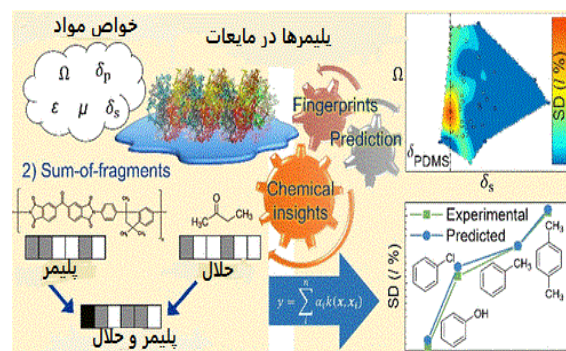
سیب به عنوان محصول مهم کشاورزی دارای ارزش غذایی فوق‌العاده بالایی است. اخیراً Xiaohong Wu و همکارانش به منظور تشخیص سریع، دقیق و غیرمخرب انواع سیب، از الگوریتم خوشه‌بندی بهبودیافته (IPGG) برای طبقه‌بندی طیف‌های بازتابش فروسرخ نمونه‌های سیب ارائه کردند. در این پژوهش از طیف سنج فروسرخ آنتاریس شرکت ترمو الکترون آمریکا برای جمع‌آوری طیف فروسرخ چهار نوع سیب (فوجی، هوانیو، گالا و هوانگجیانو) استفاده شد. سپس برای از بین بردن

حال، در حال حاضر، روش داده محوری برای تورم پلیمر در دسترس نیست. اخیراً Qisong Xu و همکارانش از روش یادگیری ماشین برای بررسی تورم پلیمر در مایعات استفاده کردند. این روش برای تورم غشاهای نانو فیلتراسیون حلال آلی (OSN) و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) در حلال‌های مختلف استفاده شد. ابتدا توصیف‌گرهای شیمیایی مانند پارامترهای حلالیت و خصوصیات حلال برای ساخت مدل‌های یادگیری ماشین پیشنهاد شد. آن‌ها با استفاده از الگوریتم رگرسیون، مدلی بر اساس پارامترهای حلالیت حلال و پلیمر طراحی کردند که بهترین پیش‌بینی کمی و همچنین رفتار تورم را برای غشاهای OSN نشان می‌دهد [۲۷].

طراحی معکوس چالش بزرگ در سامانه درشت‌مولکول‌ها مانند پلیمرها، به ویژه هنگام طراحی پلیمرهایی با رفتار فاز دلخواه است. در سال ۲۰۱۹ Gutin N. Kuma R و همکارانش با استفاده از یادگیری ماشین موفق به تنظیم دقیق نقطه ابری پلیمر پلی (۲-گزازولین) شدند. آن‌ها با طراحی فضای چهار واحد تکرارشونده و طیف وسیعی از توده‌های مولکولی با دقت ۴ درجه سانتی‌گراد، خطای مربع میانگین را در یک محدوده دمایی ۲۴-۹۰ درجه سانتی‌گراد با استفاده از الگوریتم تقویت‌گرایان با درختان تصمیم به دست آوردند. مدلی که آن‌ها ارائه دادند، توانایی کشف سریع و سامانه‌ای پلیمرهای جدید را دارد [۲۸].



شکل ۹ طیف‌های مادون قرمز چهار نوع سیب مختلف [۳۰].



شکل ۸ استفاده از روش یادگیری ماشین برای بررسی تورم پلیمر در مایعات [۲۸].

از روش‌های تجزیه‌ای مانند طیف‌سنجی فرسرخ، طیف‌سنجی، سوانگاری، فلورسانس، ولتامتری، پلاروگرافی، طیف‌سنجی نشر پلاسما، میکرو استخراج فاز جامد و ... پیش‌پردازش می‌شوند و پس از آماده‌سازی توسط الگوریتم‌های مختلف یادگیری ماشین مدل‌سازی می‌شوند. مدل‌های به دست آمده به این طریق از دقت بالایی برخوردار هستند. مدل‌سازی، مزایای بسیاری دارد و باعث صرفه‌جویی در وقت و هزینه، دقت بالا، سرعت بالا، تکرارپذیری خوب می‌شود. انجام برخی از مسائل پیچیده به تجهیزات عظیم و بسیار پرهزینه نیاز دارد که با استفاده از مدل‌سازی و شبیه‌سازی می‌توان بر این مشکل غلبه کرد.

اطلاعات زائد و کاهش ابعاد طیفی به ترتیب اصلاح پراکندگی چندگانه (MSC) و تجزیه و تحلیل مولفه اصلی (PCA) استفاده شد. سرانجام الگوریتم خوشه‌بندی IPGG بر روی داده‌های طیفی پیش‌پردازش شده اجرا شدند. نتایج نشان داد که دقت خوشه بندی IPGG بالا بود و به ۹۶/۵ درصد رسید. نتایج تجربی نشان داد که طیف‌سنجی فرسرخ همراه با خوشه‌بندی MSC، PCA و IPGG روشی موثر برای شناسایی انواع سیب بود [۳۰].

۵ نتیجه‌گیری

امروزه از داده‌های تجزیه‌ای مختلف و الگوریتم‌های گوناگون برای مدل‌سازی مسائل مختلف استفاده می‌شود. داده‌های حاصل

مراجع

1. Goodfellow I., Bengio Y., Courville A., Machine Learning Basics, *Deep learning* 1, **2016**.
2. Zhang Xian-Da., Machine learning., *A Matrix Alg Ebra Approach to Artificial Intelligence*. Springer, Singapore, 223-440, **2020**.
3. Bishop N., Christopher M., *Pattern Recognition and Machine Learning*. Springer, **2006**.
4. Szepesvári C., Algorithms for Reinforcement Learning, *Synthesis Lectures on Artificial Intelligence and Machine Learning* 4, 1-103, **2010**.
5. Verbeeck, N., Richard M., Caprioli, and Raf Van de Plas., Unsupervised Machine Learning for Exploratory data Analysis in Imaging Mass Spectrometry, *Mass Spectrometry Reviews*, 3, 245-291, **2020**.
6. Leclerc P., et al., Machine Learning-based Prediction of Glioma Margin from 5-ALA Induced PpIX Fluorescence Spectroscopy, *Scientific Reports* 10, 1-9, **2020**.
7. Ye J.J., Chu-Hong L., and Xing-Jiu H., Analyzing the Anodic Stripping Square Wave Voltammetry of Heavy Metal Ions Via Machine Learning: Information Beyond a Single Voltammetric Peak, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 113934, **2020**.
8. Davari S A., and Anthony S., Quantification of Toxic Metals Using Machine Learning Techniques and Spark Emission Spectroscopy, *Atmospheric Measurement Techniques* 13, 5369-5377, **2020**.
9. Chen C.h., Joeska H., and Swen R., Predicting Fishiness off-flavour and Identifying Compounds of Lipid Oxidation in Dairy Powders by SPME-GC/MS and Machine Learning, *International Dairy journal* 77, 19-28, **2018**.
10. Haojie T., Zhao Y., Kang L., Electromagnetic Interference Diagnosis Based on HPLC Timing Sequence Topology and Machine Learning, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 371, 5. IOP Publishing, **2019**.
11. Lebanov L., Random Forests Machine Learning Applied to Gas Chromatography–Mass Spectrometry Derived Average Mass Spectrum data Sets for Classification and Characterisation of Essential Oils, *Talanta* 208, 120471, **2020**.
12. Gastegger M., Jörg B., and Philipp M., Machine Learning Molecular Dynamics for the Simulation of Infrared Spectra, *Chemical Science*, 8, 6924-6935, **2017**.
13. Bertani F. R., Businaro L., Gambacorta L., Optical Detection of Aflatoxins B in Grained Almonds Using Fluorescence Spectroscopy and Machine Learning Algorithms, *Food Control*, 112, 107073, **2020**.
14. Yu X., Guo W., Zou L., Rapid Discrimination of Coal Geographical Origin via Near-infrared Spectroscopy Combined with Machine Learning Algorithms, *Infrared Physics & Technology*, 105, 103180, **2020**.
15. Cheng-Ming F., Genome-wide Expression Analysis of Soybean MADS Genes Showing Potential Function in the Seed Development, *PloS one*, 8.4, e62288, **2013**.
16. Ziqiang Yu., et al., Scalable Distributed Processing of K Nearest Neighbor Queries Over Moving Objects, *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering*, 27.5, 1383-1396, **2014**.
17. Royston G., Timmins E.M., Rooney P.J., Rapid Identification of Streptococcus and Enterococcus Species using Diffuse Reflectance-absorbance Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Artificial Neural Networks, *FEMS Microbiology Letters*, 14, 233-239, **1996**.
18. Haddad El., Josette., Artificial Neural Network for On-site Quantitative Analysis of Soils Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 79, 51-57, **2013**.
19. Tutu H., Cukrowska E. M., Dohnal V., Havel J., Application of Artificial Neural Networks for Classification of Uranium Distribution in the Central Rand goldfield, South Africa, *Environmental Modeling & Assessment*, 10, 143-152, **2005**.
20. Sarmanova Olga E., A Method for Optical Imaging and Monitoring of the Excretion of Fluorescent Nanocomposites from the Body Using Artificial Neural Networks, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 14, 1371-1380, **2018**.
21. Kanal I. Y., and Geoffrey R., Hutchison, Rapid Computational Optimization of Molecular Properties using Genetic Algorithms: Searching Across Millions of Compounds for Organic Photovoltaic Materials, *Physics. Chem-ph*, 1707.02949, **2017**.
22. Kanal I.Y., Owens S.G., Efficient Computational Screening of Organic Polymer Photovoltaics, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4, 1613-1623, **2013**.
23. Hong Ge., Biomass Fuel Identification Using Flame Spectroscopy and Tree Model Algorithms, *Combustion Science and Technology*, 1-18, **2019**.
24. Günay M., Erdem Lemi Türker., and Alper Tapan N., Decision Tree Analysis for Efficient CO₂ Utilization in Electrochemical Systems, *Journal of CO₂ Utilization*, 28, 83-95, **2018**.

25. Abdullahi H.U., Usman A.G., and Abba S.I., Modelling the Absorbance of a Bioactive Compound in HPLC Method Using Artificial Neural Network and Multilinear Regression Methods, *Dutse J Pure Appl Sci (DUJOPAS)*, 6.2, 362-371, **2020**.
26. Mannodi-Kanakkithodi A., Pilaian G., Huan T.D., Machine Learning Strategy for Accelerated Design of Polymer Dielectrics, *Scientific Reports*, 6, 1-10, **2016**.
27. Qisong X., and Jianwen J., Machine Learning for Polymer Swelling in Liquids, *ACS Applied Polymer Materials*, 2, 3576-3586, **2020**.
28. Kumar J.N., Qianxiao L., Karen Y.T., Machine Learning Enables Polymer Cloud-point Engineering Via Inverse Design, *npj Computational Materials* 5,1-6, **2019**.
29. Zhang Y., and Xiaojie X., Machine Learning Glass Transition Temperature of Polymers, *Heliyon*, 6.10, e05055, **2020**.
30. Xiaohong W., Haoxiang Z., Bin W., Haijun., Determination of Apple Varieties by Near Infrared Reflectance Spectroscopy Coupled with Improved Possibilištic Gath–Geva Clustering Algorithm. *Journal of Food Processing and Preservation*, 44, 14561-14571, **2020**.

مروری بر الاستومرهای گرمانرم: انواع، خواص و کاربردها

احسان عالی‌خانی^{۱*}، محسن محمدی^۲

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

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

چکیده ...

الاستومرهای گرمانرم (TPE's) دسته‌ای ویژه از پلیمرها هستند که در عین دارا بودن رفتار کشسان لاستیک‌ها، مانند گرمانرم‌ها فراوری می‌شوند. به عبارت دیگر، TPEها پلی هستند که فاصله میان لاستیک‌های گرماسخت و گرمانرم‌ها را پر می‌کنند. بنابراین، می‌توان آن‌ها را با تجهیزات فرایندی مرسوم گرمانرم‌ها بارها و بارها فرایند کرد. بازیافت پذیری TPEها موجب می‌شود که این مواد نسبت به لاستیک‌های گرماسخت، آلودگی کم‌تری برای محیط‌زیست داشته باشند. این مزیت در کنار فرایندپذیری راحت، باعث شده است که TPEها برای جایگزینی لاستیک‌های گرماسخت در کاربردهای متفاوت مانند صنعت خودروسازی، اصلاح آسفالت، چسب‌ها، کفش‌ها، محصولات پزشکی و غیره استفاده شوند. دامنه‌ی کاربردها و تقاضای بازار برای TPEها روزبه‌روز در حال گسترده‌تر شدن است. از این‌رو در این مقاله، پس از معرفی کلی این دسته از پلیمرها، ساختار، خواص و ویژگی‌های مهم‌ترین انواع TPEها شرح داده می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

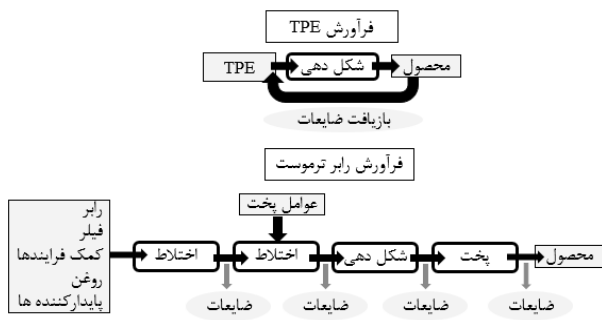
الاستومر گرمانرم
الاستومر گرمانرم پلی‌آمیدی
پلی‌یورتان گرمانرم
کوپلیمر قطعه‌ای استایرنی
الاستومر گرمانرم پخت شده

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Ehsanalikhani120@Gmail.com

۱ مقدمه

لاستیک‌ها در حالت شبکه‌ای نشده دارای استحکام پایین، رفتار چسبناک و مقاومت پایین نسبت به حلال‌ها هستند. این کاستی‌ها کاربرد لاستیک‌های پخت نشده را به شدت محدود کرده است. تنها پس از تشکیل اتصالات عرضی میان زنجیرها است که لاستیک‌ها خواص لاستیکی مناسب مانند کشسانی، انعطاف‌پذیری، استحکام بالا و مقاومت به حلال‌ها را از خود نشان می‌دهند. با دارا بودن این خواص، لاستیک‌ها برای کاربردهایی همچون ساخت تایر خودروها، آب‌بندها، درزگیرها، ضربه‌گیرها و غیره بسیار مناسب می‌شوند [۱،۲]. شبکه‌ای شدن باعث می‌شود که لاستیک‌ها قابلیت فرایندپذیری در حالت مذاب را از دست بدهند. عدم فرایندپذیری مذاب برای لاستیک‌های پخت شده در مقایسه با مواد گرمانرم، کاستی محسوب می‌شود. این کاستی، بازیافت‌پذیری ضایعات لاستیک‌ها را غیرممکن کرده است. گرمانرم‌ها بر خلاف لاستیک‌ها در حالت مذاب هم قابلیت فرایندپذیری دارند و بارها و بارها می‌توان ضایعات آن‌ها را فرایند کرد. این مواد استحکام بالایی دارند، با این حال دارای محدودیت‌هایی مانند انعطاف‌پذیری پایین و رفتار کشسان ضعیف هستند [۲،۳]. الاستومرهای گرمانرم یا به اختصار TPE‌ها دسته ویژه‌ای از پلیمرها هستند که فاصله‌ی میان گرمانرم‌ها و لاستیک‌های معمولی را پر می‌کنند [۲]. به عبارتی این مواد خواص لاستیک را با فرایندپذیری گرمانرم‌ها ارائه می‌دهند [۴]. TPE‌ها در دمای اتاق، خواص لاستیک‌های معمولی را نشان می‌دهند و در دماهای بالا می‌توانند مانند گرمانرم‌ها فرایند شوند [۵]. الاستومرهای گرمانرم دارای یکی از سریع‌ترین رشدها در تولید مواد پلیمری هستند. در سال ۲۰۱۱ پیش‌بینی می‌شد طی چهار سال میزان تقاضا برای TPE‌ها تقریباً به ۶ میلیون تن در سال برسد [۴]. این در حالی است که برای سال ۲۰۰۶ رقم ۱/۶ میلیون تن در سال پیش‌بینی شده بود [۴]. صنعت خودروسازی بزرگ‌ترین بازار مصرفی TPE‌ها را تشکیل می‌دهد [۴]. به طوری که در سال ۲۰۰۴، حدود ۶۰٪ از TPE‌های مورد مصرف در صنعت خودروسازی استفاده شده‌اند [۶]. پیش‌بینی می‌شود بازار الاستومرهای گرمانرم، بین سال‌های ۲۰۱۷ تا ۲۰۲۲، ۵/۲٪ رشد کند، به طوری که در سال ۲۰۲۲ ارزش این بازار به ۲۸/۳ میلیارد دلار برسد [۷]. این پلیمرها در کاربردهای دیگر مانند اصلاح آسفالت، چسب‌ها، کفش‌ها، ابزار پزشکی، غلاف کابل‌ها، پوشش لوازم خانگی و غیره استفاده می‌شوند [۸،۹]. امروزه TPE‌ها جایگزین EPDM در ساخت درزگیرها و آب‌بندها، لاستیک بیوتیل (Butyl Rubber) در کاربردهایی که به نفوذپذیری پایین نیاز است و لاستیک نیتریل



شکل ۱ فرآوری TPE در مقایسه با فرآوری لاستیک گرماسخت [۴،۱۱].

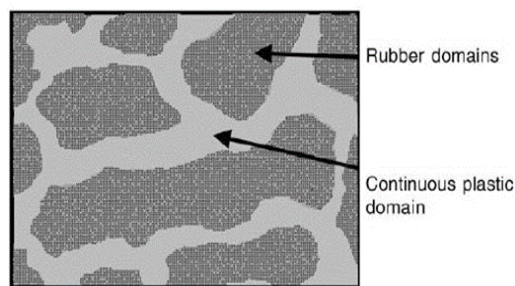
بوتادیان (NBR) در کاربردهایی که به مقاومت در برابر روغن و مواد سوختنی نیاز است، شده‌اند [۶]. می‌توان TPE‌ها را از نظر تجاری به سه دسته اصلی تقسیم کرد که شامل TPE‌های بر پایه‌ی آلیاژهای پلیمری، الاستومرهای گرمانرم پخت شده (TPV's) و TPE‌های بر پایه‌ی کوپلیمرهای قطعه‌ای هستند. در ادامه هر یک از انواع TPE‌ها به همراه زیرمجموعه‌های مهم و پرکاربرد آن‌ها به صورت مختصر معرفی می‌شوند.

۲ TPE‌های بر پایه‌ی آلیاژهای پلیمری

این دسته از TPE‌ها عبارتند از آلیاژ گرمانرم و لاستیک، به طوری که ترکیب درصد فاز لاستیکی بیش از ۵۰٪ باشد و با این حال، پلیمر گرمانرم، فاز پیوسته (Continuous) را تشکیل دهد [۱۰،۱۱]. از جمله شناخته‌شده‌ترین آلیاژهای لاستیک/گرمانرم، می‌توان آلیاژ PP با EPDM و نیز EPR را نام برد. به چنین آلیاژهایی در اصطلاح، گرمانرم اولفین (TPO) می‌گویند. باید توجه داشت که در TPO‌ها، فاز لاستیکی مورفولوژی ثابتی ندارد و با گذشت زمان ابعاد آن بزرگ‌تر شده (Coalescence) یا در جریان‌های برشی قوی حین فرایند دچار شکست می‌شود. TPO‌ها از پایداری خوبی در برابر پیرشدگی، همچنین مقاومت عالی در برابر آب و محلول‌های آبی برخوردار هستند، اما چون EPDM مقاومت ضعیفی در برابر سیالات هیدروکربنی دارد، بنابراین استفاده از TPO‌ها در کاربردهایی که در تماس با روغن‌ها، حلال‌های هیدروکربنی و مواد سوختنی هستند، با محدودیت مواجه می‌شود.

معمولاً برای کاهش قیمت و در مواردی اصلاح کردن خواص، TPO‌ها با پرکننده‌ها و روغن‌های نرم‌کننده ترکیب می‌شوند. ممکن است برای تقویت خواص، فاز لاستیکی آلیاژها را شبکه‌ای کنند. TPE‌های بر پایه‌ی آلیاژهای پلیمری و به ویژه TPO‌ها دارای قیمت ارزانی هستند. از این رو TPO‌ها در کاربردهایی که به مقاومت دمایی بالا نیاز نیست، به صورت

سیرنشده پایداری خوبی در برابر پیرشدگی دارد، اما پیوندهای غیراشباع موجود در NBR موجب می‌شوند که پایداری در برابر پیرشدگی آلیاژ NBR/PVC کاهش پیدا کند. استفاده از NBR هیدروژنه شده (HNBR) به جای NBR، پایداری در برابر پیرشدگی آلیاژ را به صورت چشمگیری افزایش می‌دهد. به طوری که با عملکرد TPOها در برابر پیرشدگی قابل مقایسه است [۱۱]. همچنین از آلیاژ PVC با پلیمرهای دیگر مانند TPU ها یا COPEها نیز می‌توان به عنوان TPEهای بر پایه ی PVC نام برد که خواص مناسبی دارند [۱۲].



شکل ۲ مورفولوژی الاستومر گرمانرم آلیاژی [۱۱].

۳ الاستومرهای گرمانرم پخت شده (TPV's)

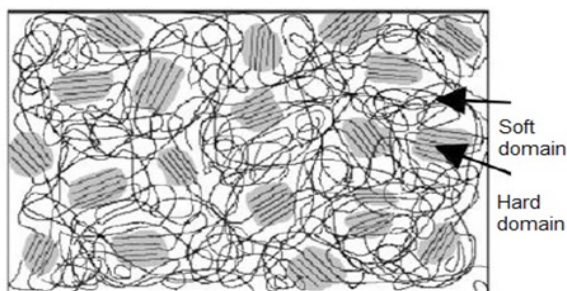
از مهمترین مزایای الاستومرهای گرمانرم نسبت به الاستومرهای گرماسخت می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۳، ۱۱]:

بی‌نیاز بودن به پخت، فرمول‌سازی ساده، قابلیت بازیافت پذیری مواد با کم‌ترین افت خواص، فرایندپذیری آسان، مانند گرمانرم‌ها، کنترل کیفیت بهتر، سهولت دستکاری خواص با تغییر نسبت اجزاء و تولید ضایعات کم‌تر در هنگام فراوری. با توجه به مزایای شمرده شده برای این گروه از پلیمرها، TPEها به تدریج جایگزین محصولات لاستیکی معمولی و بسیاری از مواد پلاستیکی پرکاربرد در زندگی روزانه ما می‌شوند. با این حال TPEها در کنار مزایایی که دارند، دارای تعداد کمی کاستی نیز هستند. پاسخ خزشی در استفاده‌های طولانی مدت و افت رفتار لاستیکی در دماهای بالا، دو مورد از این کاستی‌ها هستند. همچنین از آن جایی که فاز لاستیکی پخت نمی‌شود، این مواد در تغییرشکل‌های بلندمدت از مقاومت به مانایی (Set) مناسبی برخوردار نیستند. برای حل این مشکلات، مفهوم الاستومرهای گرمانرم پخت شده (TPV's) یا مواد پخت شده به روش دینامیکی ایجاد شد. در TPVها فاز لاستیکی شبکه‌ای می‌شود. این شبکه‌ای شدن به بروز رفتار کشسان فوق‌العاده در این مواد منجر می‌شود [۳]. فرایند پخت دینامیکی برای نخستین بار در سال ۱۹۶۲ به دست گِسلر (Gesler) انجام شد [۱۰]. اما تا سال ۱۹۷۲، زمان لازم بود تا اولین TPV به بازار تجاری راه پیدا کند. این محصول آلیاژی از EPDM و PP بود و توسط فیشر (Fischer) تولید شد. فیشر با کنترل کردن درجه‌ی شبکه‌ای شدن EPDM به وسیله‌ی محدود کردن مقدار پراکسید، آلیاژی تهیه کرد که با وجود شبکه‌ای شدن فاز لاستیکی آن، به دلیل حضور PP همچنان قابلیت ذوب و فرایندپذیری مذاب داشت [۱۰]. به‌طور کلی TPVها آلیاژی از لاستیک و گرمانرم هستند که فاز لاستیکی به صورت دینامیکی پخت شده است. آلیاژ پخت‌شده‌ی PP/EPDM از جمله شناخته‌شده‌ترین و

گسترده استفاده می‌شوند [۱۱]. TPOها انواع دیگری نیز دارند، که آلیاژی نبوده [۱۲]، ولی یکی از پرکاربردترین اعضای این خانواده، آلیاژهایی هستند که در این بخش توضیح داده شدند. آلیاژ لاستیک نیتریل بوتادیان (NBR) و پلی‌وینیل کلرید (PVC)، TPE دیگری است که استفاده‌ی تجاری دارد. این دو پلیمر سازگاری خوبی با یکدیگر دارند، با این حال بین فاز گرمانرم و فاز لاستیکی جدایش فازی رخ می‌دهد [۱۱]. اولین پلیمر حاوی هالوژن که در عین گرمانرم بودن، رفتار الاستومری نیز از خود نشان می‌داد، ترکیبی از PVC با روغن‌های نرم‌کننده دارای وزن مولکولی پایین یا بالا بود [۱۳، ۱۴]. با این حال این دسته از ترکیبات PVC را نمی‌توان در خانواده TPEها جای داد. اولین TPE واقعی بر پایه‌ی PVC آلیاژی از NBR و PVC بود [۱۲]. دمای ذوب نسبتاً پایین PVC، کاربرد آلیاژ NBR/PVC را در دماهای بالا با محدودیت روبرو می‌کند. هر دو پلیمر موجود در آلیاژ NBR/PVC ماهیت قطبی دارند. قطبیت آلیاژ NBR/PVC موجب می‌شود که این آلیاژ مقاومت نسبتاً خوبی در برابر سیالات هیدروکربنی، روغن‌ها و سوخت‌ها نشان دهد. با این وجود مقاومت این آلیاژ پایین‌تر از مقاومت NBR پخت شده در حالت خالص است. PVC نسبت به لاستیک‌های هیدروکربنی



شکل ۳ سپر خودرو، ساخته شده از آلیاژ PP/EPDM [۱۲].



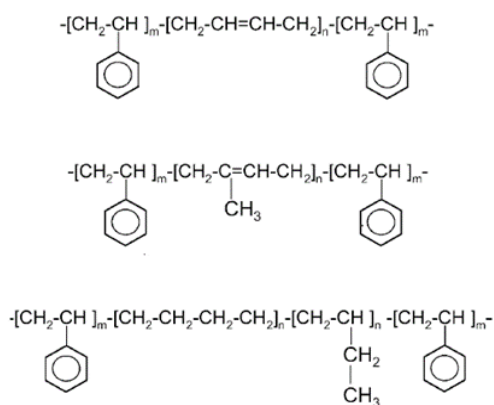
شکل ۴ مورفولوژی الاستومرهای گرمانرم قطعه‌ای [۶].

بالا، ذوب شده و خاصیت فرایندپذیری مذاب را برای TPEها به ارمغان می‌آورند. حال آن‌که در دمای پایین در نقش اتصالات عرضی فیزیکی ظاهر شده، به خواص مکانیکی این مواد کمک می‌کنند [۳، ۱۱].

شکل ۴ مورفولوژی کوپلیمرهای قطعه‌ای را نشان می‌دهد. در این کوپلیمرها، تغییر در نوع مونومرهای سازنده یا نسبت هر یک از مونومرها موجب می‌شود که کوپلیمری با خواص متمایز تشکیل شود. به همین دلیل هر یک از این کوپلیمرها، خانواده‌ای از مواد با خواصی مشخص را تشکیل می‌دهند.

۴-۱ کوپلیمرهای قطعه‌ای استایرنی (SBC's)

در اوایل دهه ۱۹۶۰ شرکت شل (Shell) برای نخستین بار خانواده‌ی SBCها را با نام تجاری KRATON وارد بازارهای جهانی کرد. امروزه تقریباً ۵۰٪ درصد از تمام TPEهای تولیدی در جهان را اعضای این خانواده تشکیل می‌دهند [۶]. SBCها دارای ساختار شیمیایی مشابه شکل ۵ هستند. ساختار شیمیایی این مواد نشان می‌دهد که قطعات انتهایی پلی‌استایرنی نواحی گرمانرم و سخت TPE را تشکیل می‌دهند. خواص

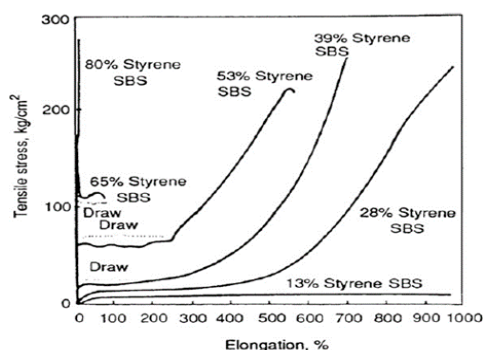


شکل ۵ ساختار شیمیایی SBCها، به ترتیب از بالا به پایین، SIS، SBS و SEBS [۱۱].

پرکاربردترین TPVها به‌شمار می‌آید که به‌صورت گسترده در صنعت خودروسازی به‌کار گرفته می‌شود. آلیاژهای پخت‌شده‌ی NBR/PP و IIR/PP نیز دو نوع دیگر از TPVها هستند [۱۱]. در TPVها نیز مانند TPEها، فاز گرمانرم فرایندپذیری درحالت مذاب را تأمین می‌کند و ذرات متفرق لاستیکی وظیفه‌ی تقویت کشسانی سامانه را برعهده دارند. از مزایای اصلی TPVها بر TPEها این است که پخت فاز لاستیکی موجب پایداری بیشتر مورفولوژی فازی آلیاژ می‌شود. به طوری که با چندین بار فراوری، تغییری در ابعاد ذرات متفرق رخ نمی‌دهد. همچنین شبکه‌ای شدن فاز لاستیکی موجب کوچک‌تر شدن ابعاد این فاز و در نتیجه افزایش فصل مشترک بین دو فاز می‌شود. بنابراین TPVها در مقایسه با TPEها خواص شبه‌لاستیکی بیشتری از خود نشان می‌دهند. از جمله مزایای دیگر TPVها می‌توان به مانایی فشاری پایین‌تر، سفتی کم‌تر، مقاومت به خستگی بیشتر، بازگشت‌پذیری کشسان بهتر، خواص مکانیکی نهایی بالاتر، مقاومت شیمیایی بالاتر و نیز پایداری گرمایی بیش‌تر اشاره کرد. جدای از این‌ها خواص TPVها به چگالی اتصالات عرضی فاز لاستیکی، نسبت درصد فاز لاستیکی به فاز گرمانرم، ابعاد و توزیع فاز متفرق لاستیکی، سازگاری میان فاز لاستیکی و گرمانرم، افزودنی‌های موجود در TPVها و نیز شرایط پخت دینامیکی وابسته است. گزارش شده است که افزایش درصد جزء گرمانرم در فرمول، موجب افزایش استحکام کششی و کاهش کشش در نقطه شکست TPVها می‌شود [۳]. همچنین دیده شده است که افزایش چگالی اتصالات عرضی تا حد بهینه، استحکام کششی و کشش در نقطه شکست TPVها را افزایش می‌دهد. با این حال اگر چگالی اتصالات عرضی فراتر از این حد باشد، خواص ماده دچار افت می‌شود [۱۵].

۴-۲ TPEهای بر پایه‌ی کوپلیمرهای قطعه‌ای

کوپلیمرهای قطعه‌ای از قطعات نرم و انعطاف‌پذیر (لاستیکی) با دمای انتقال شیشه‌ای پایین و قطعات سخت و ترد (شیشه‌ای) با دمای انتقال شیشه‌ای بالا یا دمای ذوب بالا تشکیل شده‌اند. کوپلیمرهای قطعه‌ای استایرنی (SBC's)، پلی‌یورتان‌های گرمانرم (TPU's)، الاستومرهای گرمانرم پلی‌آمیدی (TPAE's) و کوپلی‌استرهای الاستومری (COPE's)، از جمله مهم‌ترین TPEهای بر پایه کوپلیمرهای قطعه‌ای به‌شمار می‌آیند [۳، ۱۱]. در این گونه از کوپلیمرها قطعات سخت و شیشه‌ای در کنار هم خوشه می‌شوند و قطرات کوچک گرمانرم را تشکیل می‌دهند. این قطرات در دمای پایین نقش اتصالات عرضی فیزیکی میان قطعات نرم و سخت را بازی می‌کنند. قطرات سخت در دمای



شکل ۶ خواص مکانیکی SBS به عنوان تابعی از درصد استایرن [۶].

در سال‌های اخیر روند استفاده از SBCها به سمت آلیاژ آن‌ها با پلیمرهای دیگر (عمدتاً گرمانرم‌ها) رفته است. آلیاژهای حاصل دارای خواص بهتر، مانند استحکام کششی و پارگی بیش‌تر هستند [۱۸]. برای مثال آلیاژهای SEBS/PP مهم‌ترین دسته از خانواده آلیاژهای تهیه شده از SEBS هستند [۲۱-۱۶]. در این آلیاژها PP موجب تسهیل فرایندپذیری SEBS می‌شود، همچنین در دمای محیط مدول و استحکام شکست SEBS را افزایش می‌دهد. از طرفی SEBS چقرمگی و ضربه‌پذیری را بهبود می‌دهد. به منظور افزایش چقرمگی و ضربه‌پذیری گرمانرم‌های دیگر نیز از SEBS استفاده شده است. برای مثال شارما و مایتی [۲۲] برای اصلاح خواص کششی و مقاومت به ضربه‌ی PBT از SEBS به عنوان اصلاح‌کننده‌ی ضربه و از SEBS مالئیکه به عنوان سازگارکننده‌ی این دو استفاده کردند. نتایج نشان دادند که با افزایش مقدار SEBS، درصد کشش شکست و نیز استحکام ضربه‌ی آیزود PBT افزایش می‌یابند. با این حال، مدول و استحکام کششی آن دچار کاهش می‌شوند.

۴-۲ پلی‌یورتان‌های گرمانرم (TPU's)

TPUها از واکنش بسپارش تراکمی پلی‌ایزوسیانات‌های دوام‌داری و ترکیبات پلی‌هیدروکسی به همراه زنجیرافزاینده‌ها ساخته می‌شوند [۲۳]. TPUها گستره بزرگی از خواص، شامل خواص مکانیکی و کشسان خوب، سختی و پایداری گرمایی مناسب از خود نشان می‌دهند [۲۴].

چقرمگی و انعطاف‌پذیری بسیار بالا، دوام‌پذیری و زیست‌سازگاری از جمله خواص دیگر این خانواده از TPUها به شمار می‌روند [۲۵]. ایزوسیانات مورد استفاده در سنتز TPUها باید دوام‌داری و می‌تواند آروماتیک یا آلیفاتیک باشد. ماکروگلیکول با ایزوسیانات واکنش می‌دهد تا قطعات نرم و انعطاف‌پذیر تشکیل شوند. طبیعت شیمیایی و نوع ماکروگلیکول،

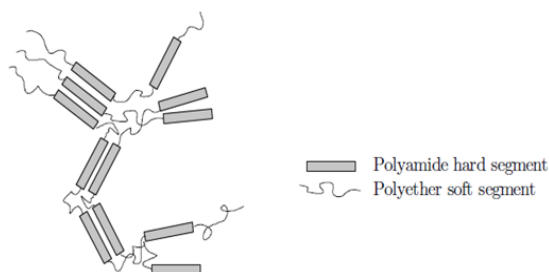
لاستیک‌ی این دسته از TPUها نیز به خاطر وجود قطعه‌ی میانی است که از بوتادی‌ن (Butadiene)، ایزوپرن (Isoprene) یا اتیلن بوتیلن (Ethylene-butylene) تشکیل شده است. قطعات بوتادی‌ن موجود در کوپلیمر پلی‌استایرن-پلی‌بوتادی‌ن-پلی‌استایرن (SBS) و ایزوپرن موجود در کوپلیمر پلی‌استایرن-پلی‌ایزوپرن-پلی‌استایرن (SIS)، سیرنشده (Unsaturated) هستند و به ازای هر واحد تکرارشونده دارای یک پیوند دوگانه هستند. این پیوندهای دوگانه موجب آسیب‌پذیر شدن زنجیر پلیمر در برابر اوزون، اکسیدشدن و دمای بالا می‌شوند [۱۱]. کوپلیمر پلی‌استایرن-پلی (اتیلن-بوتیلن)-پلی‌استایرن (SEBS) از هیدروژن‌دار کردن SBS به دست می‌آید؛ بنابراین SEBS، دیگر پیوندهای سیرنشده‌ی SBS را ندارد و دارای پایداری بالاتری در برابر اوزون، اکسایش و گرما است. در SBCها نیز مانند سایر TPUهای قطعه‌ای، تغییر در مقدار قطعات سخت یا نرم، خواص محصول نهایی را تغییر می‌دهد. شکل ۶ تأثیر تغییر درصد استایرن (Styrene) به کار رفته در SBS، از ۱۳٪ تا ۸۰٪ را بر خواص مکانیکی SBS نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش مقدار قطعات سخت استایرنی، SBS، از لاستیک انعطاف‌پذیر به پلاستیک چقرمه و در انتها به پلاستیک ترد، تغییر رفتار می‌دهد [۶]. به طور کلی SBCها همراه روغن‌های افزاینده و نرم‌کننده و پرکننده‌های تقویت‌کننده استفاده می‌شوند. روغن‌های نرم‌کننده، قطعات استایرنی را نرم‌تر می‌کند. بنابراین مدول کاهش پیدا کرده، انعطاف‌پذیری بیش‌تر می‌شود. افزودن روغن یا نرم‌کننده به SBCها امری ضروری برای گسترده‌تر کردن کاربرد این پلیمرها به نظر می‌رسد. TPUهای مبتنی بر کوپلیمرهای قطعه‌ای استایرنی حتی می‌توانند نرمی‌ای مانند یک ژل داشته باشند. در این صورت، سختی آن‌ها در مقیاس Shore A در محدوده ۰ تا ۵ قرار می‌گیرد. روغن‌های افزوده شده به SBCها در مایعات و حلال‌های هیدروکربنی قابل استخراج هستند. بنابراین SBCهای حاوی روغن برای کاربردهای در تماس با مواد سوختی، روغنی و حلال‌ها مناسب نیستند. چنین روغن‌هایی معمولاً با مواد شوینده آبی قابل استخراج هستند [۱۱]. دلیل دیگر افزودن روغن به SBCها، گرانبوی بالا و در نتیجه فرایندپذیری دشوار SBCها است. این روغن‌ها مخلوطی پیچیده از هیدروکربن‌های متفاوت پالایش شده از نفت خام هستند. روغن‌های پارافینیک (PO)، روغن‌های نفتینیک (NO) و روغن‌های آروماتیک (AO) از جمله روغن‌های پرکاربرد در این نقش به شمار می‌آیند [۱۶]. همچنین می‌توان با افزودن (آلیاژ کردن) PS به SBCها فرایندپذیری آن‌ها را بهبود بخشید و سختی آن‌ها را افزایش داد [۶].

می‌توانند با هر ترکیب درصدی با یکدیگر آلیاژ شوند. با افزایش درصد ABS مدول آلیاژ افزایش و مقاومت سایشی آن کاهش می‌یابد. هرچه میزان ABS بیش‌تر باشد، قیمت نهایی آلیاژ ارزان‌تر می‌شود [۲۶].

۴-۳ الاستومرهای گرمانرم پلی‌آمیدی (TPAE's)

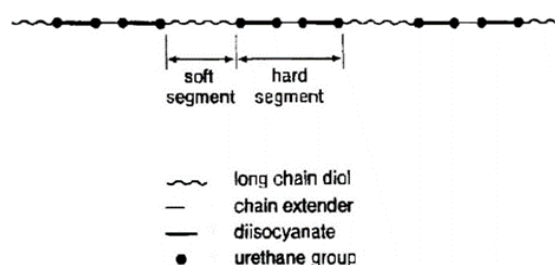
الاستومرهای گرمانرم پلی‌آمیدی (TPAE's)، کوپلیمرهای قطعه‌ای هستند که قطعات سخت آن‌ها از پلی‌آمیدها و قطعات نرم و انعطاف‌پذیرشان از پلی‌استرهای نرم یا پلی‌اترها تشکیل شده است. افزون بر سختی ذاتی که قطعات پلی‌آمیدی به این کوپلیمرها می‌دهند، پیوندهای هیدروژنی میان قطعات پلی‌آمیدی نیز مانند شبکه‌ی اتصالات عرضی فیزیکی عمل می‌کنند [۲۷]. TPAEها برخی از خواص خوب پلی‌آمیدها مانند مقاومت سایشی، مقاومت شیمیایی و استحکام کششی خوب را همراه با انعطاف‌پذیری و ضربه‌پذیری مناسب، دارا هستند. همچنین خواص مکانیکی قابل توجه در دمای پایین، چگالی کم، رنگ‌پذیری خوب و خواص ضداستاتیک از جمله ویژگی‌های دیگر این عضو جدید از خانواده‌ی TPEها است [۲۸]. همین خصوصیات منحصر به فرد هستند که TPAEها را به عنوان ماده‌ای ایده‌آل برای بسیاری از کاربردها مانند ساخت تجهیزات ورزشی، ساخت غشاها و ساخت تجهیزات پزشکی، مناسب کرده‌اند. افزون بر این، در TPAEها هم مانند TPEهای دیگر، می‌توان با تنظیم طول و نسبت بخش‌های نرم و بخش‌های سخت، خواص مکانیکی پلیمر را تنظیم کرد [۲۸].

انواع پلی‌آمیدها، می‌توانند به عنوان قطعات سخت استفاده شوند، همچنین انواع مختلف پلی‌استرهای نرم و پلی‌اترها نیز می‌توانند به عنوان قطعات نرم و لاستیکی به کار روند. جدول ۱ تولیدکنندگان، نام تجاری و ساختار TPAEهای موجود در بازار جهانی را نشان می‌دهد.

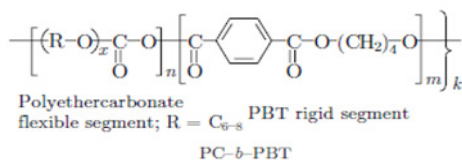
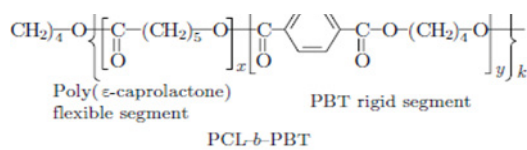


شکل ۸ ساختار الاستومر گرمانرم پلی‌آمیدی [۲۷].

عملکرد TPU را تعریف می‌کنند. ماکروگلیکول‌های طویل‌تر، TPUهایی با انعطاف‌پذیری بیش‌تر به ارمغان آورده‌اند. زنجیرافزاینده نیز با ایزوسیانات واکنش می‌دهد تا قطعات سخت تشکیل شوند. دی‌آل‌ها و دی‌آمین‌ها دو نوع پرکاربرد از زنجیرافزاینده‌ها هستند [۱۱]. در بیش‌تر TPUهای موجود در بازار تجاری، ۴،۴ دی‌فنیل‌متان‌دی‌ایزوسیانات (MDI) قطعات سخت را تشکیل می‌دهد. هر یک از پلی‌(ترامتیلن-اکسید) (PTMO) گلیکول، یا پلی‌(۴،۱-ترامتیلن‌آدیپات) (PTMA) گلیکول، یا پلی‌(کاپرولاکتون) (PCL) گلیکول نیز می‌توانند به عنوان قطعات نرم به کار گرفته شوند. در TPUها معمولاً از ۴،۱ بوتان‌دی‌ال (BDO) در نقش زنجیرافزاینده استفاده می‌شود [۷]. در این کوپلیمرها، قطعات سخت، توانایی بلورینه شدن دارند. TPUها سختی و تردی خود را از همین بلورینگی به دست می‌آورند. درحالی‌که قطعات بدون بلور و نرم، انعطاف‌پذیری و رفتار لاستیکی آن‌ها را تأمین می‌کنند [۲۵]. شکل ۷ ساختار چند قطعه‌ای TPUها، همراه با جایگاه هر یک از اجزای سازنده‌ی آن‌ها را نشان می‌دهد. در TPUها قطعات سخت، دارای دمای ذوب بالا هستند. دمای ذوبی که معمولاً به اندازه کافی از دمای کاربری محصول نهایی بالاتر است. قطعات نرم و لاستیکی ماهیت سیر شده دارند و توسط پیوندهای قطبی با هم در ارتباطند. این دو ویژگی در کنار هم موجب شده‌اند که TPUها مقاومت بالایی در برابر پیرشدگی، روغن‌ها و حلال‌ها داشته باشند [۱۱]. افزون بر این که می‌توان TPUها را به صورت تنها استفاده کرد، این کوپلیمرها برای تقویت خواص پلیمرهای دیگر که معمولاً ماهیت قطبی دارند نیز به کار گرفته می‌شوند. برای مثال، TPUها به عنوان بهبوددهنده ضربه‌پذیری PBT، رزین‌های اپوکسی و رزین‌های سیرنشده‌ی پلی‌استر مورد استفاده قرار می‌گیرند. آلیاژ TPU و ABS یکی دیگر از آلیاژهای کاربردی TPUها به شمار می‌آید. این دو پلیمر



شکل ۷ طرح‌واره‌ای از اجزای زنجیر TPU شامل دی‌ایزوسیانات، زنجیر بلند دی‌آل و زنجیرافزاینده [۱۲].



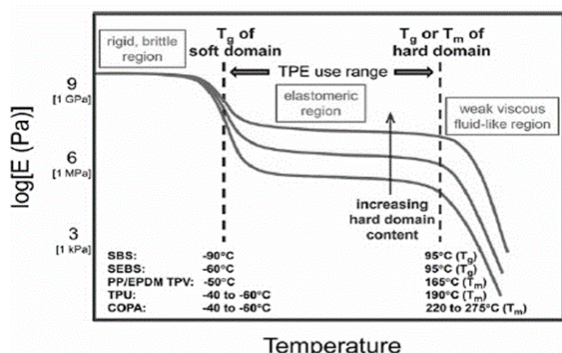
شکل ۹ ساختار مولکولی دو عضو از خانواده COPE ها [۲۷].

(PDMS) از جمله موادی هستند که در نقش قطعات نرم، برای ساخت COPE ها به کار رفته‌اند. همچنین تاکنون PET و پلی کربنات آروماتیک در نقش تشکیل دهنده‌ی قطعات سخت COPE ها، به جای PBT استفاده شده‌اند [۲۷].

استحکام مکانیکی COPE ها به دلیل استحکام مکانیکی بالای PBT که قطعات سخت را تشکیل می‌دهد، بالا است. در حالت کلی می‌توان گفت که COPE ها استحکام و سختی بالاتری نسبت به TPV ها و SBC ها دارند و از این لحاظ بین TPU ها و TPAE ها قرار می‌گیرند [۱۱].

۵ مقایسه قیمت، دمای سرویس دهی (دمای کاری) و مقاومت به روغن TPE ها

وابستگی دمای کاری TPE ها به دمای ذوب یا دمای انتقال شیشه‌ای فاز سخت، یکی از نقطه ضعف‌های این خانواده از پلیمرها به شمار می‌آید [۱۲]. باید توجه داشت که، هر چه دمای ذوب یا دمای انتقال شیشه‌ای فاز سخت، بالاتر باشد و نیز دمای



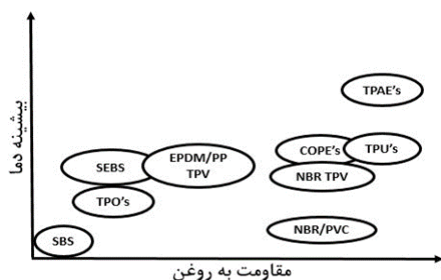
شکل ۱۰ وابستگی مدول کششی (tensile modulus) TPE ها به دما. نقاط نرم‌شدگی برای TPE های مختلف در پایین نمودار با هم مقایسه شده‌اند [۶].

جدول ۱ تولیدکنندگان، نام تجاری و ساختار TPAE های موجود در بازار جهانی [۲۸].

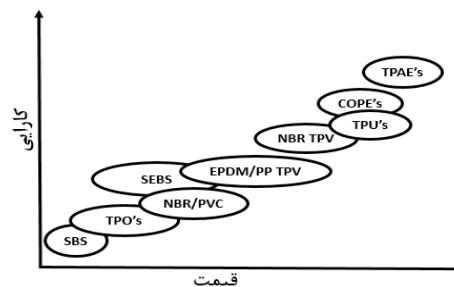
شرکت تولیدکننده	نام تجاری	قطعه سخت	قطعه نرم
Atofina	®PEBAX	PA6	پلی اتیلن اکسید (PEO)
Degussa	®VESTAMID	PA12	پلی تترا اتیلن اکسید (PTMO)
Sanyo	®GRILAMID	PA6	بیس فنل A اتوکسیلات (BEO)
Ube	PAE	کوپلی آمید	پلی پروپیلن اکسید (PPO)

۴-۴ کوپلی استرهای الاستومری (COPE's)

اصطلاح COPE ها به طور گسترده برای کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی (اتر-استر) با طول قطعات متفاوت استفاده می‌شود. کلمن برای نخستین بار پلی (اتر-استر)ها را با اصلاح پلی اتیلن ترفتالات (PET) به کمک بیش از ۲۰ درصد وزنی پلی (اتیلن اتر) گلیکول سنتز کرد. اما این شرکت دوپونت (Dupont) ایالات متحده بود که در سال ۱۹۷۲ برای نخستین بار COPE را با نام تجاری هایترل (Hytrel) روانه بازارها کرد. امروزه شرکت‌های دیگری در سایر نقاط جهان با نام‌های تجاری مختلف دست به تولید این خانواده از TPE ها زده‌اند. شرکت تویوبو (Toyobo) ژاپن با نام تجاری پلپرن (Pelprene)، شرکت لهستانی الانا (Elana) با نام تجاری الیتل (Elitel) از جمله مهم‌ترین تولیدکنندگان این محصول به شمار می‌روند [۲۸]. COPE ها از چند قطعه سخت استری و چندین قطعه نرم اتری یا استری تشکیل می‌شوند. بنابراین این کوپلیمرها می‌توانند هم به صورت کوپلی اتر-استر و هم کوپلی استر-استر موجود باشند [۱۱]. بیشتر COPE های مرسوم از نوع کوپلی اتر-استر هستند و از پلی (تترامیلن اکسید) (PTMO) به عنوان قطعات نرم و از پلی بوتیلن ترفتالات (PBT) به عنوان قطعات سخت ساخته می‌شوند [۲۷، ۷]. با این حال، برای ساخت موادی با خواص متفاوت، اصلاحاتی در مواد اولیه سازنده‌ی COPE ها انجام شده است و یا این که مواد اولیه به کلی تغییر کرده‌اند. برای مثال افزون بر PTMO، مواد دیگری نیز به عنوان فاز لاستیکی آزموده شده یا مورد استفاده قرار گرفته‌اند. پلی اتیلن اکسید (PEO)، پلی کاپرولاکتون (PCL)، پلی کربنات‌های آلیفاتیک و همچنین پلی دی متیل سیلوکسان



شکل ۱۲ مقایسه بیشینه دمای کاری و مقاومت TPE های مختلف نسبت به روغن [۱۱].



شکل ۱۱ مقایسه نسبت کارایی به قیمت TPE های مختلف [۱۱].

کاری و نیز مقاومت به حلال‌ها و مواد هیدروکربنی از جمله مهم‌ترین پارامترها برای انتخاب TPE ها به‌شمار می‌آیند. این پارامترها، کارایی و کاربرد نهایی TPE را تعیین می‌کنند [۶]. شکل ۱۲ مقاومت به روغن و بیشینه دمای کاری TPE های مختلف را با هم مقایسه کرده است.

۶ نتیجه‌گیری

TPE ها شامل گستره وسیعی از آلیاژها و کوپلیمرهای سنتزی هستند که با داشتن خانواده‌های مختلف که هر کدام به‌نوبه خود دارای خواص ویژه‌ای هستند، در زمینه‌های مختلف علمی و صنعتی مورد توجه قرار گرفته‌اند. تغییر اجزای سازنده هر خانواده می‌تواند خواص و کاربردهای جدیدی برای این مواد فراهم آورد.

TPE ها در عین دارا بودن خواص لاستیک‌ها، مانند پلیمری گرمانرم فرایند می‌شوند.

TPE ها برای جایگزینی پلیمرهای دیگر و به‌ویژه لاستیک‌های گرماسخت در صنایع مختلف مانند خودروسازی، راه‌سازی، برق و الکترونیک، پزشکی، چسب و غیره استفاده می‌شوند. برای مثال، امروزه TPE ها در بسیاری از کاربردها جایگزین EPDM، لاستیک بیوتیل و NBR شده‌اند. افزون بر این، TPE ها برای بهبود خواص گرمانرم‌ها مانند PP، PC، PVC، PBT و غیره نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند.

انتقال شیشه‌ای فاز لاستیکی، پایین‌تر باشد، TPE در گستره دمایی کاری بیشتری، عمل می‌کند. همچنین افزایش مقدار فاز سخت، موجب افزایش یافتن مدول TPE در گستره دمایی کاری می‌شود. شکل ۱۰ این مفاهیم را به‌صورت مقایسه‌ای میان پنج مورد از TPE ها، به‌تصویر کشیده است. بر اساس اطلاعات ارائه شده در شکل ۱۰ می‌توان گفت، TPAE ها دارای دمای کاری بالاتری نسبت به سایر TPE ها هستند. از این نظر SBC ها از سایر TPE های مورد اشاره در شکل ۱۰، ضعیف‌تر هستند. اما باید توجه داشت که دمای انتقال شیشه‌ای فاز لاستیکی موجود در SBS پایین‌ترین مقدار را دارد. برای مثال 30°C تا 50°C کم‌تر از TPAE ها است. این نشان می‌دهد که در دماهای پایین، SBS رفتار لاستیکی بهتری نسبت به TPE های مورد اشاره در شکل ۱۰ از خود نشان می‌دهد. بسته به نوع مواد اولیه، چگونگی فرایند سنتز و نیز میزان تولید TPE ها، قیمت این مواد تغییر می‌کند. نسبت کارایی به قیمت (Performance/Price) پلیمرها یکی از مهم‌ترین پارامترهایی است که به‌منظور انتخاب بهترین پلیمر برای استفاده در کاربردی خاص، به‌کار گرفته می‌شود [۱۲].

در شکل ۱۱ کوشش شده است که به‌صورت خیلی ساده، نسبت کارایی به قیمت پرمصرف‌ترین TPE ها به‌صورت کیفی با هم مقایسه شوند. بر اساس شکل ۱۱ TPAE ها با وجود این که بیش‌ترین کارایی را در بین TPE ها دارند، دارای بالاترین قیمت نیز هستند. همچنین SBS با وجود ارزان‌قیمت بودن نسبت به سایر TPE ها، کم‌ترین کارایی را دارد. بیشینه‌ی دمای

مراجع

1. Bhowmick A. K., Stephens H., (Eds.) Handbook of Elastomers, CRC Press, 2nd Edition, UK, **2000**.
2. Naskar A.K., Bhowmick A.K., De S.K., Thermoplastic Elastomeric Composition Based on Ground Rubber Tire, *Polymer Engineering & Science*, 41, 1087-1098, **2001**.
3. Bhattacharya A.B., Chatterjee T., Naskar K., Automotive Applications of Thermoplastic Vulcanizates, *Journal of Applied Polymer Science*, 137, **2020**, DOI:org/10.1002/app.49181
4. Mark J. E., Erman B., Roland M. (Eds.). The Science and Technology of Rubber, Academic Press. Fourth Edition, USA, **2013**.
5. Wu Y., Shentu B., Weng Z., Synergistic Effect of SBS and Trimethylpropane Trimethacrylate (TMPTMA) on Dynamically Vulcanized SEBS/PP Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 134, 1-7, **2017**.
6. Mark J. E., Erman B., Roland M., The Science and Technology of Rubber, Academic Press, Fourth Edition, USA, **2013**.
7. Brendan R. Rubber Compounding: Chemistry and Applications, Marcel Dekker Inc, USA, 2004.
8. Amin S., Amin M., Thermoplastic Elastomeric (TPE) Materials and Their Use in Outdoor Electrical Insulation, *Reviews on Advanced Materials Science*, 29, 30-115, **2011**.
9. Ismail N. H., Mustapha M., A Review of Thermoplastic Elastomeric Nanocomposites for High Voltage Insulation Applications, *Polymer Engineering & Science*, 58, 36-63, **2018**.
10. White J., De S.K. Naskar K., Rubber Technologist's Handbook Volume 2, Smithers Rapra, UK, **2009**.
11. Kear K.E., Developments in Thermoplastic Elastomers, *Smithers Rapra*, 14, **2003**.
12. Jiri G.D., Handbook of Thermoplastic Elastomers, William Andrew Publishing, USA, **2007**.
13. Asay R. E., Hein M. D., Wharry D. L., Blends and Alloys of Vinyl Technology and Applications, *Journal of Vinyl Technology*, 15, 76-81, **1993**.
14. Robeson L. M., McGrath J. E, Miscibility of Poly (Vinyl Chloride) With Ethylene-ethyl Acrylate-carbon Monoxide Terpolymers, *Polymer Engineering & Science*, 17, 300-304, **1977**.
15. He M., Li Y., Qiao B., Ma X., Song J., Wang M, Effect of Dicumyl Peroxide and Phenolic Resin as a Mixed Curing System on the Mechanical Properties and Morphology of TPVs Based on HDPE/ground Tire Rubber, *Polymer Composites*, 36, 1907-1916, **2015**.
16. Shi X., Wu J., Zhen X., Xie H., Xiong C, Influence of Extender Oil Composition on Flowing Property, Thermal Stability, and Morphology of Styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene Copolymer/polypropylene/oil blends, *Polymers for Advanced Technologies*, 30, 2370-2380, **2019**.
17. Liu Y., Zhou T., Zhang A., Generation Mechanism of Oxidation Products During the Air Atmosphere Oxidation of SEBS/PP Blends: Tracked by 2D Correlation Infrared Spectroscopy, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 217, 2501-2516, **2016**.
18. Banerjee S.S., Burbine S., Kodihalli Shivaprakash, N., Mead J, 3D-printable PP/SEBS Thermoplastic Elastomeric Blends: Preparation and Properties, *Polymers*, 11, 347, **2019**.
19. Zaikin A.E., Akhmetov A.R., Influence of the Peroxide Vulcanization Coagent on the Properties of a Blend of Polypropylene with Hydrogenated Styrene-butadiene-styrene Block Copolymer, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 92, 339-346, **2019**.
20. Tomacheski D., Pittol M., Ermel C.E., Simões D.N., Ribeiro V.F., Santana R.M, Influence of Processing Conditions on the Mechanical Properties of SEBS/PP/oil blends, *Polymer Bulletin*, 74, 4841-4855, **2017**.
21. Ohlsson B., Törnell B, Blends and Interpenetrating Polymer Networks of Polypropylene and Polystyrene-block-poly (Ethylene-stat-butylene)-block-polystyrene. 2:Melt Flow and Injection Molding Properties, *Polymer Engineering & Science*, 38, 108-118, **1998**.
22. Sharma R., Maiti S.N., Modification of Tensile and Impact Properties of Poly (Butylene terephthalate) by Incorporation of Styrene-ethylene-butylene-styrene and Maleic Anhydride-grafted-SEBS (SEBS-g-MA) Terpolymer, *Polymer Engineering & Science*, 53, 2242-2253, **2013**.
23. Dai Z., Feng Z., Feng C., Meng L., Li C., Wang C., Bai Y, Thermoplastic Polyurethane Elastomer Induced Shear Piezoelectric Coefficient Enhancement in Bismuth Sodium Titanate-PVDF Composite Films, *Journal of Applied Polymer Science*, 138, 49818, **2021**.
24. Lu F., Liu Y., Wang F., Mai Y. L., Li D.Y., Effect of Organo-Modified Montmorillonite on the Morphology and Properties of SEBS/TPU Nanocomposites, *Polymer Engineer-*

- ing & Science*, 60, 850-859, **2020**.
25. Nofar M., Mohammadi M., Carreau P.J., Effect of TPU Hard Segment Content on the Rheological and Mechanical Properties of PLA/TPU Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 137, **2020**, DOI:org/10.1002/app.49387
26. Hepburn C., Polyurethane Elastomers, *Springer Science & Business Media*, Second Edition, UK, **2012**.
27. Fakirov S., Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomer, Wiley-VCH, Germany, **2005**.
28. Lu P., Zhao Z.Y., Xu B.R., Li Y.M., Deng C., Wang Y.Z, A Novel Inherently Flame-Retardant Thermoplastic Polyamide Elastomer, *Chemical Engineering Journal*, 379, **2020**, DOI:org/10.1016/j.cej.2019.122278

واژه‌های کلیدی:

چرخ‌دنده
اصلاح هندسه دنده
چرخ‌دنده
مقاومت حرارتی
عملکرد چرخ‌دنده

آخرین پیشرفت‌ها برای افزایش عملکرد چرخ‌دنده‌های پلیمری در زمینه اصلاح هندسه دنده

رسول محسن‌زاده*

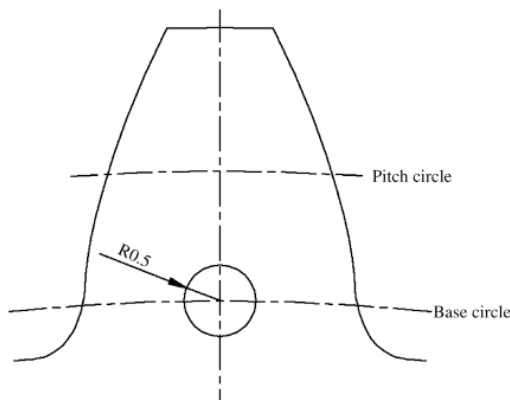
دانشگاه فنی و حرفه‌ای استان آذربایجان شرقی، آموزشکده فنی و حرفه‌ای میانه، دپارتمان مهندسی مکانیک

چکیده ...

چرخ‌دنده‌ها عموماً در انتقال حرکت و قدرت، تحت بارها و سرعت‌های مختلف استفاده می‌شوند. به دلیل امتیازاتی همچون، کارکرد بی‌صدا، سبکی، مقاومت به خوردگی، سهولت تولید انبوه، ضریب اصطکاک پایین و توانایی کارکرد، بدون روانکار خارجی، استفاده از چرخ‌دنده‌های پلاستیکی رو به افزایش است. با این وجود، چرخ‌دنده‌های پلاستیکی به دلیل مقاومت محدود در درجه حرارت‌های بالا و خستگی، عمر محدودی نسبت به چرخ‌دنده‌های فلزی دارند. در چرخ‌دنده‌های پلیمری، در بارهای بیش از گشتاور بحرانی، به علت افزایش تنش یا دما در سطح دنده، نرخ سایش، افزایش قابل توجهی می‌یابد. اصلاح مواد چرخ‌دنده، کنترل شرایط کاری چرخ‌دنده و اصلاح هندسه دنده چرخ‌دنده‌های پلیمری از روش‌های افزایش مقاومت چرخ‌دنده‌های پلیمری در برابر حرارت و سایش است. در این پژوهش به روش‌های اصلاح دنده از جمله جاسازی پین فولادی در دنده، استفاده از سوراخ‌های خنک‌کننده، تغییر شعاع پای دنده، اصلاح پهنای دنده و استفاده از چرخ‌دنده‌های دوگانه اشاره شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

r_mohsenzadeh@tvu.ac.ir



شکل ۱ طرح‌واره محل قرارگیری بین فولادی در عرض دنده چرخ‌دنده [۷].

محاسبه شد [۸].

$$W_s = \frac{W_v}{2zmbN_T} \quad (1)$$

نتایج، افت چشمگیر دمای سطحی دنده و در نتیجه کاهش نرخ سایش را نشان داد. بنابراین، جاسازی بین فولادی در دنده چرخ‌دنده منجر به انتقال حرارت و افزایش قابل توجه در عمر چرخ‌دنده‌های مورد آزمایش شد.

۲-۲ اصلاح شعاع پای دنده چرخ‌دنده

در این پژوهش چرخ‌دنده‌های پلیمری با شعاع‌های مختلف پای دنده (۰/۲۵ mm تا ۰/۷۵ mm)، قالبگیری شدند و عملکردشان با استفاده از دستگاه آزمون چرخ‌دنده مورد بررسی قرار گرفتند. [۹]. چرخ‌دنده‌ها تحت گشتاورهای متفاوت قرار گرفتند. آزمون‌ها تحت شرایط خشک و استفاده از روانکار انجام گرفتند. نتایج، نشان‌دهنده تأثیر قابل توجه شعاع پای دنده بر عملکرد چرخ‌دنده بودند. نتایج حاصل از آزمون چرخ‌دنده در گشتاورهای متفاوت برای دو نوع چرخ‌دنده (شعاع ۰/۲۵ mm تا ۰/۷۵ mm) در شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب نشان داده شده است. در چرخ‌دنده‌های با شعاع پای دنده کم، ترک پای دنده به دلیل تمرکز تنش بیش‌تر در پای دنده و دمای سطحی بیش‌تر به دلیل خم‌شدگی زیاد دنده مشاهده شد. افزایش دمای سطحی دنده ناشی از اصطکاک و اثر پسماند تحت بارگذاری نوسانی دنده است. در گشتاورهای کم‌تر، نوع واماندگی برای چرخ‌دنده‌های با شعاع پای دنده بالا، ایجاد و رشد ترک و در نتیجه شکست از ناحیه پیچ دنده مشاهده شد. درحالی‌که نوع واماندگی برای چرخ‌دنده‌های با شعاع پای دنده کم‌تر، شکست از ناحیه پای دنده بود. در تمام گشتاورها و شرایط کاری، چرخ‌دنده‌های با

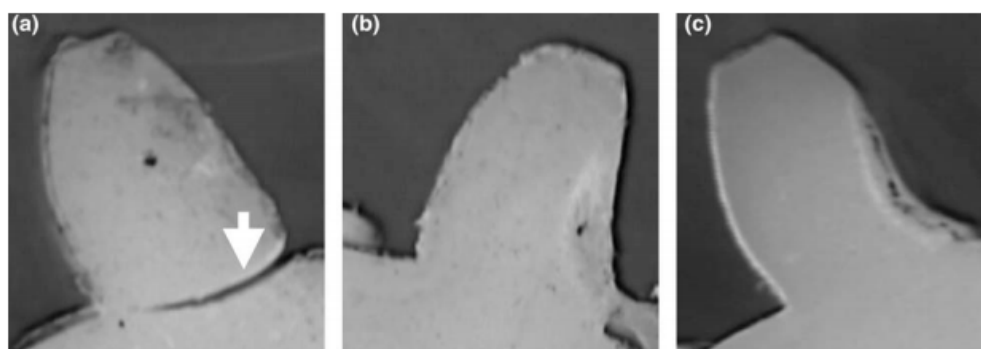
۱ مقدمه

اساساً چرخ‌دنده‌ها، شکل تکامل‌یافته چرخ‌های اصطکاکی هستند که برای جلوگیری از لغزش و اطمینان از یکنواختی حرکت نسبی، دندانه به آن‌ها اضافه شده است. در گذشته، چرخ‌دنده‌ها بر حسب کاربردشان، از چوب یا فلز ساخته می‌شدند. با پیشرفت صنایع و پا به عرصه گذاشتن پلاستیک‌ها، ساخت چرخ‌دنده از پلیمر نیز توسعه یافت [۱-۳]. مقاومت خوردگی، قابلیت قالب‌گیری تزریقی، عملکرد بدون روانکار و صدای کم از جمله مزایای چرخ‌دنده‌های پلیمری است. با این وجود، استحکام مکانیکی، مقاومت حرارتی و دوام در چرخ‌دنده‌های پلیمری نسبت به چرخ‌دنده‌های فلزی کم‌تر است [۱-۳]. سازوکار واماندگی در چرخ‌دنده‌های فلزی، متفاوت با چرخ‌دنده‌های پلیمری است. از جمله آسیب‌های مهم که منجر به واماندگی چرخ‌دنده‌های پلیمری می‌شود، تغییر شکل حرارتی است که در چرخ‌دنده‌های فلزی وجود ندارد [۴، ۵]. در چرخ‌دنده‌های پلیمری، به دلیل ماهیت گرانبخشسان و پلاستیک پلیمرها، در طی درگیری دنده‌ها حرارت زیادی ایجاد شده، دما افزایش می‌یابد [۶]. افزایش دما باعث نرم شدن دنده‌ها و در نتیجه تغییر شکل آن‌ها می‌شود. خستگی و سایش از دیگر عواملی هستند که منجر به واماندگی چرخ‌دنده‌های پلیمری می‌شوند. سایش، خستگی، نوع و سازوکار ایجاد آن‌ها نه تنها به گشتاور اعمال شده بستگی دارند بلکه تحت تأثیر ماده اولیه چرخ‌دنده نیز هستند. تحقیقات زیادی برای افزایش عملکرد و مقاومت چرخ‌دنده‌های پلیمری در برابر این آسیب‌ها انجام گرفته است. از جمله روش‌های افزایش دوام، عمر و عملکرد چرخ‌دنده‌های پلیمری، اصلاح ظاهری دنده چرخ‌دنده‌ها است. در این پژوهش به روش‌های اصلاح دنده چرخ‌دنده‌ها برای افزایش مقاومت چرخ‌دنده‌های پلیمری در برابر آسیب‌های حرارتی، پرداخته شده است.

۲ روش‌های اصلاح دنده چرخ‌دنده‌های پلیمری

۲-۱ قرار دادن بین فولادی در سوراخ ایجاد شده در دنده چرخ‌دنده

در این روش، از بین فولادی تعبیه شده در سوراخ دنده چرخ‌دنده برای انتقال حرارت استفاده شد [۷]. با توجه به شکل ۱، برای جاسازی بین، سوراخی در قسمت مرکزی دنده و متقاطع با دایره مبنا ایجاد شد. جنس چرخ‌دنده‌های مورد آزمایش از پلی‌امید و پلی‌استال انتخاب شده که تحت گشتاورها و دوره‌های مختلف مورد آزمایش قرار گرفتند. نرخ سایش با استفاده از رابطه (۱)



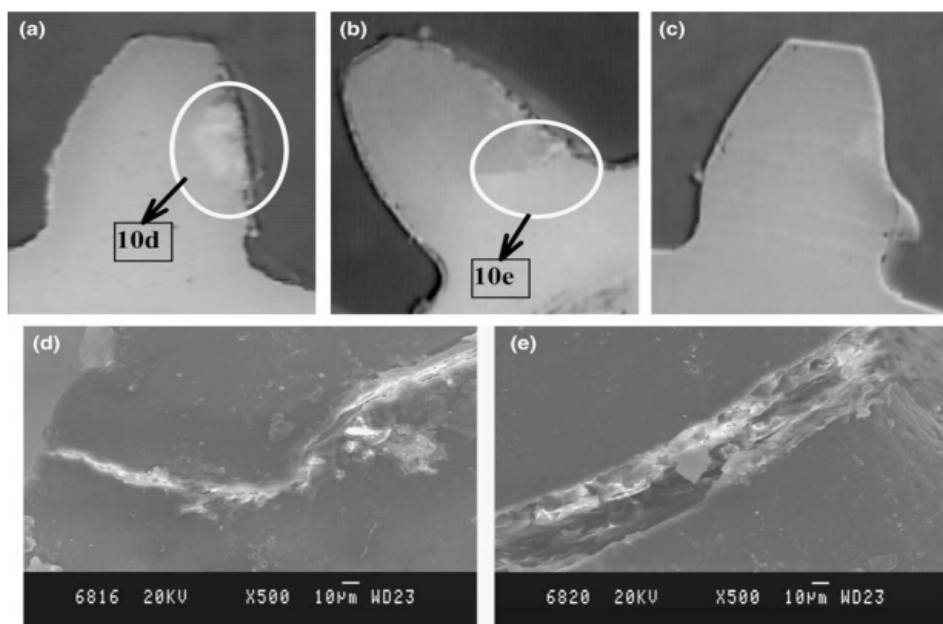
شکل ۲ و اماندگی برای چرخ‌دنده با شعاع پای دنده ۰/۲۵ mm برای گشتاورهای: (a) ۱/۵، (b) ۲، (c) ۳ نیوتن متر [۹].

با پهنای دنده ایجاد شد. در مدل دوم سوراخ‌کاری، سوراخی در عرض دنده، موقعیت دایره مینا و هم‌جهت با پهنای دنده و دو سوراخ دیگر در قسمت سر دنده و به صورت شعاعی ایجاد شد. از چرخ‌دنده‌های استاندارد برای هر دو مدل استفاده و عملکرد آن‌ها مقایسه شد. کم‌ترین دمای سطحی دنده در نوع دوم سوراخ‌کاری به دست آمد. این امر به دلیل انتقال حرارت مضاعف از طریق سوراخ‌های تعبیه‌شده در جهت شعاع گزارش شد. قرارگیری سوراخ‌ها در جهت‌های متفاوت اثر قابل توجهی در انتقال حرارت و ممانعت از انباشت حرارت در سطح دنده داشته است. چرخ‌دنده‌های حاوی سوراخ‌هایی از مدل دوم،

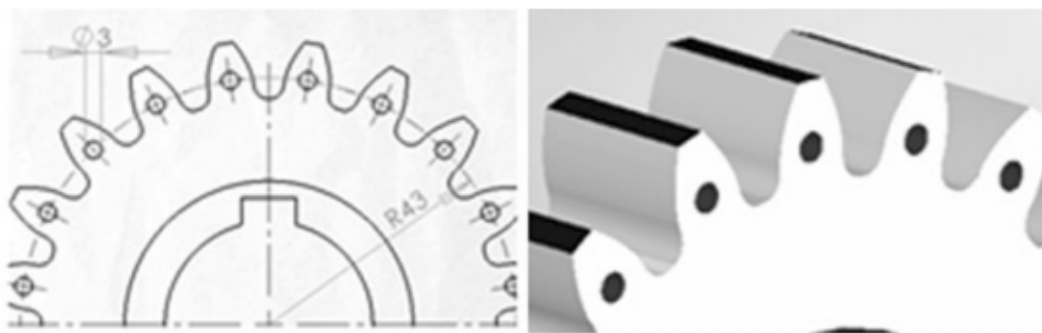
شعاع پای دنده زیاد، عملکرد بهتر و عمر زیادتری نسبت به چرخ‌دنده‌های با شعاع پای دنده کم‌تر نشان دادند.

۳-۲ ایجاد سوراخ‌های خنک‌کننده در سطح دنده چرخ‌دنده

در برخی مطالعات، از سوراخ‌های خنک‌کننده هوا در مکان‌های مختلف روی دنده چرخ‌دنده‌های پلاستیکی برای عمل خنک‌کاری استفاده کردند [۱۰، ۱۱]. با توجه به شکل ۴ و ۵، از دو مدل سوراخ‌کاری در این روش استفاده شده است. در مدل اول، سوراخ‌هایی در عرض دنده، مواجیت گام و هم‌جهت



شکل ۳ و اماندگی برای چرخ‌دنده با شعاع پای دنده ۰/۷۵ mm برای گشتاورهای: (a) ۱/۵، (b) ۲، (c) ۳ نیوتن متر و (d) بزرگ‌نمایی از منطقه گام شکل a3 و (e) بزرگ‌نمایی از منطقه پای دنده شکل b3 [۹].



شکل ۴ مدل اول سوراخ کاری برای افزایش خنک کاری در دنده چرخ دنده از دو نمای متفاوت [۱۰].

گرفتند. نتایج حاصل از سایش، دما و عملکرد این چرخ دنده ها با همدیگر مقایسه شد. نتایج، نشانگر تأخیر در آسیب حرارتی چرخ دنده های اصلاح شده نسبت به چرخ دنده های اصلاح نشده بود. همچنین رفتار سایش چرخ دنده های اصلاح شده در مقایسه با چرخ دنده های اصلاح نشده بهبود نشان داد. در چرخ دنده های معمولی شکست دنده در منطقه گام، منطقه ای که تنش تماسی بیشینه است و ناحیه درگیری به صورت تک دنده است، رخ داد. در حالی که برای چرخ دنده های اصلاح شده شکست در منطقه پای دنده، مکانی که تنش خمشی بیشینه است، رخ داد.

۲-۵ پوشش دهی ورق پلیمری بر روی چرخ دنده فولادی

در این روش، سطح چرخ دنده های فولادی با لایه نازک پلیمری (۰/۳ mm) پوشش داده شدند [۱۴]. پس از پوشش دهی، بار برداری پرداخت با عمق بار ۰/۱ mm با استفاده از روش هاب، بر روی چرخ دنده انجام شد. چرخ دنده پوشش داده شده با جفت چرخ دنده فولادی پوشش داده نشده، تحت گشتاورهای متفاوت و دور یکسان درگیر شدند. نتایج، نشانگر کاهش قابل توجه صدا با اعمال پوشش دهی در طول درگیری بود. بنابراین، فرضیه

آسیب کمتری نسبت به چرخ دنده های سوراخ کاری شده از مدل اول نشان دادند.

۲-۴ اصلاح پهنای دنده چرخ دنده

اصلاح پهنای دنده در چرخ دنده های پلاستیکی یکی دیگر از فنون استفاده شده توسط برخی محققان است [۱۰، ۱۲، ۱۳]. بیشترین تنش تماسی مطابق با نظریه هرتز، در منطقه گام دنده، جایی که درگیری به صورت تک دنده ایجاد می شود، رخ می دهد. این تنش های زیاد در منطقه تک دنده منجر به ایجاد و انباشت حرارت شده، در نتیجه منجر به واماندگی از نوع حرارتی می شود. با توجه به شکل ۶، افزایش پهنای دنده در منطقه گام، تنش های تماسی در منطقه تک دنده را کاهش داده، در نتیجه منجر به کاهش آسیب های حرارتی در این منطقه می شود. افزایش پهنای دنده، سطح اعمال بار را کاهش داده، با ثابت در نظر گرفتن گشتاور و نیرو، مقدار تنش کاهش می یابد. بنابراین، با اصلاح پهنای دنده، توزیع تنش در تمام طول درگیری یکنواخت می شود. در پژوهش انجام شده در راستای اصلاح پهنای دنده، چرخ دنده های اصلاح شده و چرخ دنده های اصلاح نشده، تحت گشتاور، دور و شرایط کاری یکسان قرار

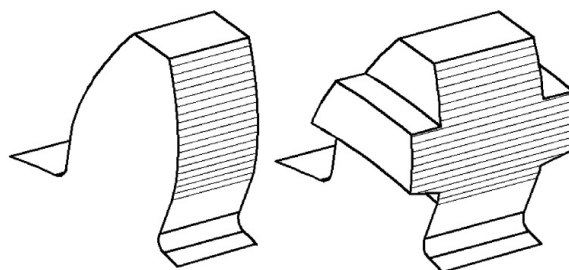


شکل ۵ مدل دوم سوراخ کاری برای افزایش خنک کاری در دنده چرخ دنده از دو نمای متفاوت [۱۰].



شکل ۷ چرخ‌دنده هیبریدی [۱۵].

قدرت در انواع سازوکارها استفاده می‌شود. چرخ‌دنده‌های پلیمری به دلیل هزینه‌های تولید کم، خودروانکاری، کارکرد کم صدا و همچنین وزن کم، مورد توجه صنعت قرار گرفته است. مقاومت حرارتی کم تر چرخ‌دنده‌های پلیمری نسبت به چرخ‌دنده‌های فلزی از محدودیت‌های این نوع چرخ‌دنده‌ها است. بنابراین، افزایش مقاومت حرارتی این نوع چرخ‌دنده‌ها، از جمله چالش‌های محققان است. روش‌های اصلاح دنده از جمله جاسازی پین فولادی در دنده، استفاده از سوراخ‌های خنک‌کننده، تغییر شعاع پای دنده، اصلاح پهنای دنده و استفاده از چرخ‌دنده‌های دوگانه، در راستای افزایش مقاومت حرارتی و دوام چرخ‌دنده‌های پلیمری استفاده شده است.



شکل ۶ نمای چرخ‌دنده اصلاح شده و چرخ‌دنده اصلاح نشده [۱۳].

مبنی بر ساخت چرخ‌دنده‌های دوگانه با ایجاد برهم کنش قوی بین چرخ‌دنده فلزی و پوشش پلیمری با هدف افزایش عملکرد چرخ‌دنده ایجاد شد. این فرضیه در پژوهش دیگری به کار گرفته شد [۱۵]. سازه فلزی در شکل چرخ‌دنده ساخته شد و در داخل قالب تزریق پلاستیک قرار گرفت. با تزریق پلاستیک در قالب، در نهایت، محصول نهایی با مغز و استخوان‌بندی فلزی و بدنه پلیمری به دست آمد (شکل ۷). چرخ‌دنده‌های دوگانه به دست آمده تحت آزمون ارتعاش قرار گرفتند. عملکرد این چرخ‌دنده‌ها با چرخ‌دنده‌های فولاد ضدزنگ بدون پوشش مقایسه شد. چرخ‌دنده‌های دوگانه به دست آمده از روش تزریق، به دلیل صدای کم تر، سایش کم تر و خودروانکار بودن، عملکرد بهتری نسبت به چرخ‌دنده‌های فولادی ضدزنگ نشان دادند.

۳ نتیجه‌گیری

چرخ‌دنده‌ها از جمله اجزای پرکاربرد برای انتقال دور و

مراجع

1. Mohsenzadeh R., Majidi H., Soltanzadeh M., Wear and Failure of Polyoxymethylene/calcium Carbonate Nanocomposite Gears, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, **2019**, DOI: [org/10.1177/1350650119867530](https://doi.org/10.1177/1350650119867530)
2. Soudmand B., Shelesh-Nezhad K., Study on the Gear Performance of Polymer-clay Nanocomposites by Applying Step and Constant Loading Schemes and Image analysis, *Wear*, **458**, 203412, **2020**.
3. Soudmand B., Shelesh-Nezhad K., Failure and Wear Analysis of Poly (Butylene Terephthalate) Nanocomposite Spur Gears, *Tribology International*, **151**, 106439, **2020**.
4. Zhang Y., Purssell C., Mao K., Leigh S., A physical Investigation of Wear and Thermal Characteristics of 3D Printed Nylon Spur gears, *Tribology International*, **141**, 105953, **2020**.
5. Černe B., Thermo-mechanical Modeling of Polymer spur Gears with Experimental Validation Using High-speed Infrared Thermography, *Mechanism and Machine Theory*, **146**, 103734, **2020**.
6. Letzelter E., Guingand M., Vaujany J.P., A New Experimental Approach for Measuring Thermal Behaviour in the Case of Nylon 6/6 Cylindrical Gears, *Polymer Testing*, **29**, 8, 1041-1051, **2010**.
7. Kim C.H., Durability Improvement Method for Plastic Spur Gears, *Tribology International*, **39**, 11, 1454-1461, **2006**.
8. Tsukamoto N., Effect of Reducing Friction of Polyacetal in Gears (3rd Report, Polyacetal Homopolymer Filled with Fluorine-Containing Resin), *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. C*, **58**, 545, 231, **1992**.
9. Senthilvelan S., Gnanamoorthy R., Effect of Gear Tooth Fillet Radius on the Performance of Injection Molded Nylon 6/6 gears, *Materials & Design*, **27**, 8, 632-639, **2006**.
10. Düzcükoğlu H., Yakut R., and Uysal E., The Use of Cooling Holes to Decrease the Amount of Thermal Damage on a Plastic Gear Tooth, *Journal of Failure Analysis and Prevention*, **10**, 6, 545-555, **2010**.
11. Düzcükoğlu H., Study on Development of Polyamide Gears for Improvement of Load-carrying Capacity, *Tribology International*, **42**, 8, 1146-1153, **2009**.
12. İmrek H., Width Modification for Gears with Low Contact Ratio, *Meccanica*, **44**, 5, 613-621, **2009**.
13. İmrek H., Performance Improvement Method for Nylon 6 Spur Gears, *Tribology International*, **42**, 3, 503-510, **2009**.
14. Nozawa J.i., Tribological Properties of Polymer-sheet-adhered Metal Hybrid Gear, *Wear*, **266**, 893-897, **2009**.
15. Nozawa J.i., Suda J., Sofian A.H., Tribology of Polymer Injection-molded Stainless Steel Hybrid Gear, *Wear*, **266**, 639-645, **2009**.