



# مجله علمی و تکنولوژی فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال ششم، شماره ۲  
شماره پیاپی ۲۲، تابستان ۱۴۰۰، بها، ۲۵۰۰۰۰ ریال  
Iran Polymer Technology; Research and Development



## شناسنامه:

صاحب امتیاز:  
انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران  
مدیر مسئول:  
دکتر مهرداد کوکبی  
سر دبیر:  
دکتر محمدرضا مقبلی  
دبیر اجرایی:  
مهندس سیده آرزو میرقاسمی  
ویراستار:  
دکتر زهره دلجوی کجاباد

نشانی دفتر نشریه:  
تهران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵  
تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰  
پست الکترونیکی: irdpt.ips@gmail.com  
پایگاه اینترنتی: www.irdpt.ir  
چاپ و صحافی:  
کانون تبلیغات معاصر

## فهرست مطالب:

... سخن نخست « ..... ۳

## مقالات علمی

- ۵ ..... مروری بر فنون میکرواستخراج ...  
مرضیه کاویان، میلاد غنی، جهانبخش رئوف
- ۱۵ ..... مروری بر کاربردها، فرایندهای طراحی و ساخت ...  
محمد آزادی
- ۲۷ ..... چارچوب‌های پلیمرهای آلی میکرومتخلخل .....  
عاطفه نصرافهانی، فاطمه رفیع منزلت
- ۳۷ ..... استفاده از ترکیبات هالوکربنی در ساخت کاتالیزور ...  
حسین باژگیر، زهرا عیسی آبادی، مهرداد سیفعلی عباس آبادی
- ۴۷ ..... رئولوژی تعلیقی‌های پلیمری: آخرین دستاوردها ...  
زهرا دانش‌فر
- ۵۷ ..... مروری بر مواد خودترمیم‌شونده پلیمری و ...  
ستار محمدی اسفرجانی، میثم شکوری، محمدآزادی

## ... تبلیغات

..... ۶۷

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 ...

### پیل سوختی: نسل جدید تولید انرژی پاک

یکی از مهمترین ارکان رشد صنعتی کشورها و همچنین نیازهای جوامع بشری موضوع در دسترس، قابل استفاده و ارزان بودن منابع انرژی است. آسیبی که امروزه در نتیجه تکیه بیش از حد صنعت و فناوری بر سوخت‌های فسیلی با آن مواجه هستیم، آلودگی‌های شدید زیست محیطی ناشی از آلاینده‌هایی چون  $NO_x$ ،  $SO_x$  و CO حاصل از احتراق سوخت‌های فسیلی است. چنین آلودگی‌هایی علاوه بر به خطر انداختن سلامت میلیون‌ها انسان ساکن در شهرها، اثرات مخرب جبران‌ناپذیری بر محیط زیست دارند هم‌چون افزایش گازهای گلخانه‌ای و گرم شدن کره زمین. علاوه بر چنین نگرانی‌هایی در مورد سلامت انسان‌ها و محیط زیست، کاهش تدریجی منابع سوخت‌های فسیلی برای کشورهای غنی از این منابع از طرفی و عدم پراکندگی عادلانه و یکسان این منابع در تمام بخش‌های کره زمین، برای کشورهای فاقد آن از سوی دیگر، نیاز به فناوری جدیدی برای تولید انرژی را دو چندان کرده است. بنابراین با توجه به اهمیت روز افزون انرژی در زندگی بشر و پایان پذیر بودن انرژی‌های فسیلی و همچنین آلودگی حاصل از این گونه سوخت‌ها، پژوهشگران در فکر یافتن راه کارهای سریع‌تر به منظور جایگزینی انرژی‌های فسیلی با انرژی پاک و سازگار با محیط زیست هستند.

فناوری پیل‌های سوختی در این مورد می‌تواند راه‌گشا باشد. پیل‌های سوختی به‌عنوان منبع انرژی پاک و دوستدار محیط زیست شناخته شده‌اند. پیل‌های سوختی دستگاه‌هایی هستند که برای تولید انرژی و توان از آن‌ها استفاده می‌شود و یکی از بهترین و مهم‌ترین جانشین‌های سوخت‌های فسیلی هستند. پیل‌های سوختی در واقع دستگاه‌های الکتروشیمیایی هستند که می‌توانند انرژی شیمیایی حاصل از سوخت‌هایی نظیر هیدروژن و متانول را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل کنند. گستردگی کاربرد این گونه پیل‌های سوختی در صنایع مختلف از جمله حمل و نقل، وسائل خانگی و بخش تجاری باعث شده است تا پیل‌های سوختی به‌عنوان منبع مطمئن تولید انرژی پاک از آینده‌ای روشن برخوردار باشند.

از چالش‌های اساسی پیش روی پیل‌های سوختی امروزی، کاهش قیمت آن‌ها در کنار حفظ کارایی و همچنین افزایش دمای عملکرد آن‌ها به دماهایی بالاتر از ۸۰ درجه سانتیگراد است. از آن‌جا که غشای پیل سوختی قلب این دستگاه است و وظیفه انتقال پروتون و تولید جریان الکتریکی را بر عهده دارد، تلاش‌های بسیار گسترده‌ای توسط محققان سراسر دنیا در زمینه یافتن بهترین انتخاب وجود دارد. نوعی پلیمر بر پایه تترافلورو اتیلن سولفون است، سال‌ها است که به‌عنوان غشای پیل سوختی تجاری شده است و مورد استفاده قرار می‌گیرد اما به دلیل قیمت بالا، عدم عملکرد مناسب در دماهای بالا و نفوذ پذیری نسبت به متانول، دانشمندان را به فکر جایگزین مناسب انداخته است تا علاوه بر غلبه بر مشکلات تکنیکی بتوان از غشاهای ارزان‌تر استفاده کرد تا کاربرد پیل سوختی در تولید انرژی در تمام جهان مقرون به صرفه و قابل دسترس شود. پیل‌های سوختی قابلیت استفاده در هر وسیله یا دستگاه مصرف‌کننده‌ی انرژی از نیروگاه برق تا ماشین، خانه‌ها، رایانه‌های لپ‌تاپ و گوشی‌های همراه را دارند. برای تهیه غشاهای جدید پیل سوختی، انواع مختلفی از پلیمرها مورد ارزیابی قرار گرفته و می‌گیرند. از انواع پلیمرهایی که بسیار به آن‌ها توجه شده است خانواده پلی آریلن‌اترها و به طور خاص پلی (اترکتون)ها و پلی (اترسولفون)ها هستند. پلی ایمیدها، پلی بنزایمیدازول‌ها نیز در کانون توجه قرار گرفته‌اند. امید می‌رود در آینده‌ای نزدیک با پژوهش‌های قابل توجه در این زمینه، غشای مناسبی از لحاظ کیفیت و قیمت پا به عرصه ظهور گذارد تا تولید انرژی پاک و ارزان قیمت با اقبال عمومی مواجه شود.

شهرام مهدی پور عطائی

عضو هیئت علمی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران



## مروری بر فنون ریزاستخراج مبتنی بر پلیمرهای قالب مولکولی

مرضیه کاویان، میلاد غنی\*، جهانبخش رئوف  
مازندران، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

### چکیده ...

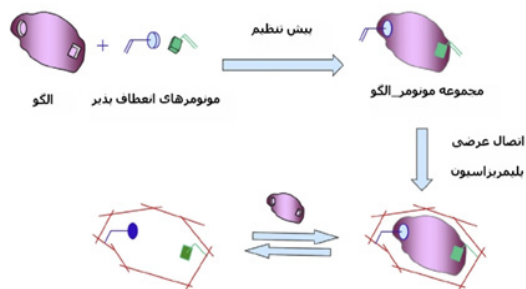
مرحله آماده‌سازی نمونه به علت عدم ایجاد گزینش‌پذیری مطلوب، همچنان عامل محدودکننده فرایندهای تجزیه‌ای در نظر گرفته می‌شود. در این راستا، به منظور بهبود گزینش‌پذیری روش‌های آماده‌سازی نمونه، پلیمرهای قالب مولکولی، سنتز و ارائه شده‌اند. این ترکیبات، توانایی انجام استخراج گزینش‌پذیر را دارند. پلیمرهای قالب مولکولی (MIPs)، پلیمرهای بسیار پایدار و با قابلیت تشخیص مولکول خاص هستند که برای سنتز این پلیمرها، از الگو (قالب)، در طول فرایند سنتز، استفاده می‌شود. از آنجایی که پلیمرهای قالب مولکولی دارای گزینش‌پذیری مناسب در فرایند آماده‌سازی نمونه هستند، بنابراین، از آن‌ها به عنوان جاذب مناسب در فرایند استخراج فاز جامد استفاده می‌شود. این روش، تحت عنوان «استخراج فاز جامد قالب مولکولی» شناخته می‌شود. علاوه بر این، ترکیب پلیمرهای قالب مولکولی با سایر فنون ریزاستخراج، از جمله ریزاستخراج فاز جامد، استخراج با میله همزن یا ریزاستخراج فاز مایع، راهبردی جدید برای تحقق الزامات آماده‌سازی نمونه، ارائه می‌دهد. بر این اساس، رویکردهای مختلف توسعه فنون ریز استخراج مبتنی بر MIP در سال‌های اخیر در این مقاله مرور شده است. مزایا و معایب هر یک از روش‌ها و همچنین، روند مورد انتظار در آینده نیز مورد بحث قرار گرفته است.

### واژه‌های کلیدی:

پلیمرهای قالب مولکولی،  
پلیمر قالب مولکولی  
یکپارچه،  
ریز استخراج فاز جامد،  
استخراج جذبی با میله  
همزن

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:  
m.ghani@umz.ac.ir

## ۱ مقدمه



شکل ۱ تهیه پلیمرهای قالب مولکولی [۲].

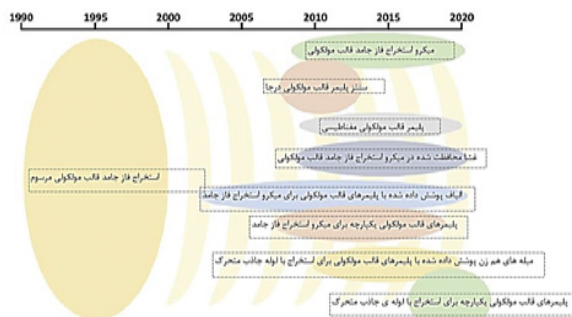
استفاده از پلیمرهای قالب مولکولی به عنوان مواد جاذب انتخابی در استخراج فاز جامد (SPE)، که اصطلاحاً استخراج فاز جامد قالب مولکولی نامیده می‌شوند، تاکنون، پیشرفته‌ترین روش‌های کاربردی MIPS است که نتیجه آن، روش‌های تجزیه‌ای با گزینش پذیری بالا است. نتایج نشان می‌دهند که ترکیب پلیمرهای قالب مولکولی با فنون ریزاستخراج، ابزارهای تجزیه‌ای قدرتمندی با مزایای ساده‌گی، انعطاف پذیری و گزینش پذیری را فراهم می‌کنند. پیشرفت‌های اخیر در این زمینه در شکل ۲ نشان داده شد.

## ۲ اشکال مختلف به کارگیری پلیمر قالب مولکولی در روش استخراج فاز جامد کوچک شده

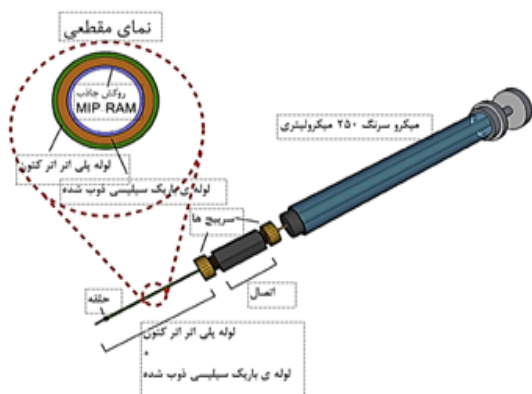
پلیمرهای قالب مولکولی، درون کارتریج‌ها و ستون‌ها قرار می‌گیرند تا امکان انجام استخراج فاز جامد به صورت غیر برخط، درون خطی و برخط را فراهم کنند. از این رو، امکان توسعه انواع زیادی از روش‌های تجزیه‌ای مبتنی بر استخراج فاز

با وجود توسعه چشمگیر دستگاه‌های تجزیه‌ای، از جمله اتصال طیف سنج جرمی با ابزارهای سوانگاری، همچنان کیفیت نتایج به دست آمده، تحت تأثیر مرحله آماده‌سازی نمونه است. مرحله آماده‌سازی نمونه، منبع اصلی خطاهای سیستماتیک و خطای تصادفی در روش‌های تجزیه‌ای است. بنابراین، هدف اصلی آماده‌سازی نمونه، جداسازی گونه‌های آزمایشی مورد نظر از بافت نمونه با هدف کاهش اثرات بافت در طول مرحله اندازه‌گیری نمونه و افزایش غلظت گونه‌های آزمایشی مورد نظر است. در سال‌های اخیر، توسعه فنون ریزاستخراج برای روش‌های آماده‌سازی نمونه، منجر به بهبود صحت، دقت، حد تشخیص، همراه با حداقل کردن مصرف نمونه، کاهش انرژی مورد نیاز و استفاده از مواد شیمیایی و توسعه روش‌های تجزیه‌ای ایمن‌تر شده است [۱].

فنون اصلی ریزاستخراج، شامل ریز استخراج فاز جامد (Solid phase Microextraction, SPME)، ریزاستخراج فاز مایع (Liquid phase Microextraction, LPME)، ریزاستخراج جذبی با میله همزن (Stir bar sorptive extraction, SBSE) و ریزاستخراج فاز جامد ( $\mu$ -Solid phase extraction) است. اگرچه تمام این روش‌ها، دارای پیشرفت مناسبی بوده‌اند، ولی در حال حاضر، SPME به طور معمول در آزمایشگاه‌های تجزیه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این حال، مهم است که تأکید شود، فرایند استخراج بر اساس تقسیم گونه‌های آزمایشی مورد نظر بین محلول نمونه و یک فاز پذیرنده (فاز مایع یا ثابت) بنا شده است. پلیمرهای قالب مولکولی (Molecular Imprinted Polymers, MIPs)، مواد ساخته شده دارای جایگاه‌های اختصاصی هستند که می‌توانند مولکول هدف را به طور خاص از سایر ترکیبات نزدیک به آن، شناسایی و استخراج کنند [۲ و ۳]. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، این مواد، از پلیمری شدن مونومرها و اتصال عرضی پیرامون مولکول الگو (گونه آزمایشی مورد نظر)، به دست می‌آیند و منجر به ایجاد پلیمر با پیوند کاملاً متصل شده، می‌شوند. پس از پلیمری شدن، مولکول الگو برداشته شده، مکان‌هایی با شکل، اندازه و ویژگی‌های گونه‌های آزمایشی مورد نظر، ایجاد می‌شوند. پلیمرهای قالب مولکولی حاصل، در برابر طیف گسترده‌ای از pH، حلال و دما، مقاوم و پایدار هستند. بنابراین، رفتار آن‌ها، براساس برهم کنش‌های ایجاد شده بین گیرنده‌های ایجاد شده بر روی پلیمر و مولکول هدف، برای حفظ مولکول هدف، به روشی انتخابی دنبال می‌شود (به عنوان مثال آنتی بادی-آنتی ژن).



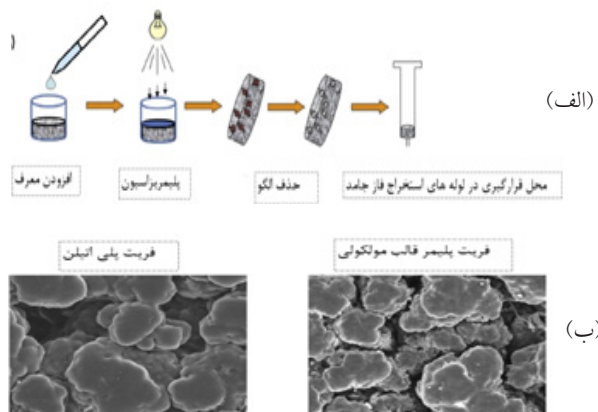
شکل ۲ جدول زمانی ترکیب پلیمرهای قالب مولکولی با فنون ریز استخراج.



شکل ۳ دستگاه دارای لوله باریک سیلیس ذوب شده با جاذب.

قالب مولکولی با لایه خارجی آب دوست، توسط پلیمری شدن درجا در لوله بسیار باریک سیلیس ذوب شده ارائه شد [۶]. همان طور که در شکل ۳، نشان داده شد، برای انجام فرایند استخراج، لوله های بسیار باریک متصل شده به میکروسرنج معمولی سوانگاری مایع با عملکرد بالا، به کار می روند. اخیراً، سنتز پلیمرهای قالب مولکولی پیوند شده بر روی فریت های متخلخل پلی اتیلن (PE) در استخراج فاز جامد قالب مولکولی نیز ارائه شده است [۷].

برای این منظور، روش های مختلفی وجود دارد. روش سنتز نشان داده شده در شکل ۴(A)، بر اساس غوطه وری فریت های پلی اتیلنی در ظرف حاوی مخلوط پلیمری شدن است. با تابش پرتو فرابنفش، پلیمری شدن آغاز می شود. گونه موردنظر پس از پلیمری شدن، از فریت های قالبی برداشته می شود. در آخر، فریت های اصلاح شده درون لوله های شیشه ای استخراج فاز



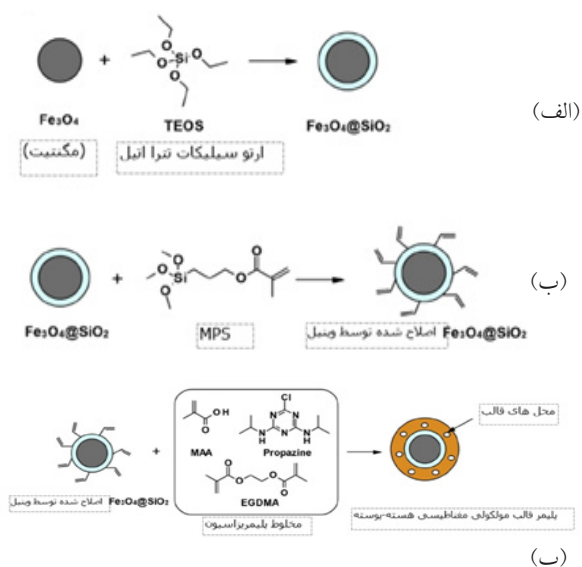
شکل ۴ طرح آماده سازی فریت های قالبی (الف) و تصاویر الکترونی روبشی مربوط به فریت پلی اتیلن و فریت پلیمرهای قالب مولکولی (ب).

جامد قالب مولکولی، برای استخراج انتخابی و تعیین ترکیبات آلی در نمونه های زیستی، غذایی و زیست محیطی فراهم شده است. با این حال، بیش تر روش های گزارش شده، به استفاده از مقدار زیادی حلال های آلی نیاز داشته، پلیمرهای قالب مولکولی بر اساس پلیمری شدن توده ای، سنتز می شوند که منجر به توزیع ناهمگن ذرات جاذب از لحاظ شکل و اندازه می شود. چنین عدم کنترلی بر ریخت شناسی پلیمرهای قالب مولکولی، بر کارایی آن ها تأثیر می گذارد. بنابراین، مسیرهای جایگزین و آسان تر آماده سازی MIP، در حال افزایش است، که از جمله آن ها، فنون پلیمری شدن درجا و اتصال عرضی، به دلیل سادگی و هزینه کم، به عنوان بهترین و موثرترین گزینه ها، مورد استفاده قرار می گیرند.

## ۲-۱ پلیمرهای قالب مولکولی سنتز شده به روش سنتز درجا برای استخراج فاز جامد

اولین روش پلیمری شدن درجا، به کمک کیتین قالبی یکپارچه (Kinetic Imprinted Monolith) در سرنج پلی پروپیلن [۴] مورد بررسی قرار گرفت. پلیمرهای قالب مولکولی یکپارچه، ساختاری متخلخل را ارائه می دهند. این خصوصیت، برای جذب و واجذب گونه های آزمایشی موردنظر، مفید است و می تواند جایگاه های تشخیص کافی و در دسترس را برای استخراج گونه های مورد نظر فراهم کند. با این حال، برای دستیابی به چنین ریخت شناسی، افزودن مقدار مناسبی از حلال قطبی (مانند دودکانول) در مخلوط حلال هایی که به عنوان حلال اجزای پلیمرها به منظور ایجاد تخلخل استفاده می شوند، ضروری است. متأسفانه، چنین حلالی ممکن است، فعل و انفعالات پیوند هیدروژنی معمولی بین گونه موردنظر و مونومرها برای تشکیل قالب در پلیمرهای قالب مولکولی را حین پلیمری شدن، مختل کند. بنابراین، کاربرد این روش به برخی از گونه ها، محدود می شود. به منظور توسعه این روش، معین و همکاران، به جای استفاده از سرنج [۵]، سنتز درجای پلیمرهای قالب مولکولی در نوک میکرو پیپت، به کمک روش سنتز سل-ژل را پیشنهاد کردند. سنتز پلیمر قالب مولکولی، متشکل از آماده سازی مخلوطی از L-تیروزین (مولکول الگو)، ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل-متاکریلات (پیش ماده)، تترا اتیل ارتوسیلیکات و تری فلئوئوراستیکاسید (کاتالیزور) در آب است. باز هم، استفاده از آب در طول آماده سازی پلیمر قالب مولکولی، ممکن است فعل و انفعالات پیوند هیدروژنی را مختل کند. از این رو، به کارگیری روش سنتز سل-ژل برای الگوهای خاص، محدود می شود. به عنوان جایگزین، سنتز پلیمر





شکل ۵ نمایش نموداری تهیه MIP مغناطیسی هسته-پوسته با استفاده از پروپازین به عنوان الگو، برای SPE انتخابی تری آزین‌ها.

آن‌ها در مراحل استخراج فاز جامد نیز استفاده کرد. این روش‌ها، با موفقیت در استخراج سموم دفع آفات، آنتی بیوتیک‌ها، یون‌های فلزی، مواد افزودنی نمونه‌های غذایی با کاهش قابل توجهی در مصرف حلال‌های آلی در مقایسه با روش‌های MISPE معمولی، استفاده شده‌اند [۱۱].

### ۲-۳ ریزاستخراج فاز جامد قالب مولکولی محافظت شده با غشا

از غشاهای پلی پروپیلنی (PP) برای نگه‌داری مواد جاذب استفاده شده است. در این روش که به طور کلی به عنوان استخراج فاز جامد ریز ( $\mu$ -SPE) شناخته می‌شود، گونه‌های آزمایشی موردنظر، قادر به انتشار آزادانه از طریق منافذ غشایی هستند و توسط مواد جاذب، استخراج می‌شوند. به طور همزمان، سایر ترکیبات بافت نمونه به دلیل وجود غشا، با مانع رو به رو می‌شوند که درجه خاصی از گزینش‌پذیری را برای فرایند استخراج فراهم می‌کند.

در این راستا، ذرات MIP، در پوشش غشایی ورق مسطح متخلخل پلی پروپیلنی محصور شده و با موفقیت در روش استخراج فاز جامد ریز قالب مولکولی ( $\mu$ -MI-SPE)، برای استخراج گونه‌های آزمایشی مختلف از بافت‌های متعدد، استفاده شده است [۱۲]. شکل ۶، دستگاهی معمولی  $\mu$ -MI-SPE را نشان می‌دهد که شامل ذرات پلیمر قالب مولکولی محصور شده در پوشش غشایی ورق مسطح متخلخل پلی پروپیلنی است. سامانه

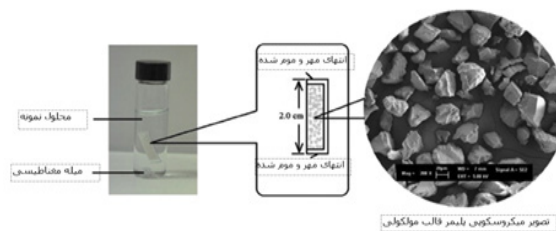
جامد قرار می‌گیرند. شکل (B) ۴، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فریت پلی اتیلن و فریت پلیمر قالب مولکولی تهیه شده در شرایط پلیمری شدن بهینه را نشان می‌دهند. به روشی مشابه، سنتز در جای پلیمرهای قالب مولکولی در سطح غشاهای الیاف شیشه‌ای در صفحات فیلتر متخلخل پیشنهاد شده است [۸]. در ابتدا، غشاهای صفحه فیلتر متخلخل با متانول شسته می‌شوند، سپس، مقادیر اندک از مخلوط پلیمری شدن را به صفحات فیلتر و تحت اتمسفر آرگون منتقل کرده و در نهایت، به مدت ۳ ساعت، تحت تابش لامپ فرابنفش قرار می‌دهند. پس از انجام فرایند پلیمری شدن، گونه موردنظر (گونه الگو)، با شستشوی متوالی غشاهای، حذف می‌شود. غشاهای چندسازه پلیمر قالب مولکولی، کارایی بالایی را فراهم می‌کنند. بنابراین جایگزین مناسبی برای کارتریج‌های استخراج فاز جامد قالب مولکولی موجود ارائه می‌دهند.

### ۲-۲ استخراج فاز جامد مغناطیسی قالب مولکولی

نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده (Magnetic Nanoparticles (MNPs))، به طور گسترده در زمینه‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این ذرات مغناطیسی اصلاح شده را می‌توان به راحتی با آهنربای ساده از محیط جدا کرد. واضح است که ترکیب لایه پلیمر قالب مولکولی با نانوذرات مغناطیسی، مزایای قابل توجهی در تهیه نمونه دارد. اولین ترکیبات پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی (MMIP) با ساختار هسته-پوسته در سال ۱۹۹۸ ارائه شد [۹] و با موفقیت برای بررسی اتصال لیگاندهای دارویی استفاده شد. در این روش، نانوذرات مغناطیسی (اکسید آهن،  $Fe_3O_4$ ) با لایه‌ای از پلیمر قالب مولکولی توسط پلیمری شدن تعلیق با استفاده از مایع پرفلوئوروکربن به عنوان فاز پراکنده کننده، اصلاح می‌شوند. با این حال، جاذب‌های به دست آمده حاوی مقدار کمی  $Fe_3O_4$  هستند که جدا کردن آن‌ها از محیط استخراج، دشوار است. با این حال، هنوز  $Fe_3O_4$ ، متداول ترین ماده مغناطیسی است. در اکثر این روش‌ها، ابتدا باید از طریق روش سل-ژل معمولی و با استفاده از تترااتیل ارتوسیلیکات (TEOS)، هسته مغناطیسی با یک لایه  $SiO_2$  پوشانده شود تا از آن در برابر اکسایش و تجمع محافظت کند. علاوه بر این، چنین اصلاحاتی، امکان ترکیب بیش تر گروه‌های وینیلی روی سطح را از طریق واکنش بین گروه‌های  $Si-OH$  سطح و مولکول‌هایی مانند ۳- (متاکریلوکسی) پروپیل تری متوکسی سیلان فراهم می‌کند. فرایند توصیف شده برای تهیه نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با پروپازین در شکل ۵، نشان داده شد [۱۰]. پس از تهیه ذرات پلیمر قالب مولکولی مغناطیسی، می‌توان از



به شکل نگه‌دارنده فیلتر سرنگ، ارائه شده است [۱۴]. این دستگاه، شامل نگه‌دارنده فیلتر سرنگ با قابلیت استفاده مجدد، جاذب و غشای میکرومتخلخل است. جاذب محصور در غشای میکرومتخلخل، توسط نگه‌دارنده فیلتر سرنگ، ثابت می‌شود، سپس، برای استخراج به راحتی به پمپ سرنگی دستگاه SPE یا پمپ پریستالتیک متصل می‌شود.



شکل ۶ دستگاه  $\mu$ -SPE قالب مولکولی [۱۲].

### ۳ ریزاستخراج فاز جامد بر پایه پلیمر قالب مولکولی (MI-SPME)

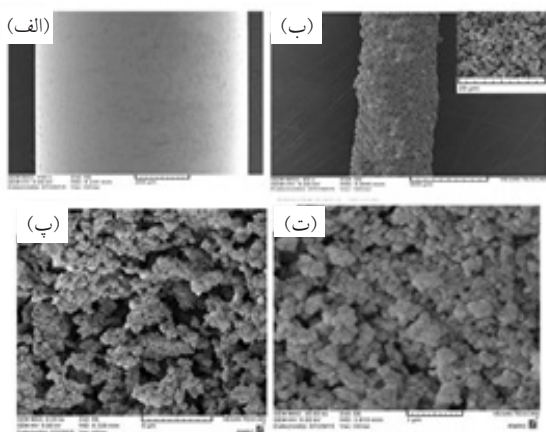
ریزاستخراج فاز جامد از زمان معرفی در سال ۱۹۹۰ [۱۵]، به یکی از محبوب‌ترین روش‌ها برای استخراج نمونه‌های مختلف تبدیل شده است و امروزه، به طور معمول در آزمایشگاه‌های تجزیه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. به منظور حفظ گزینش‌پذیری فرایند استخراج، بدون تغییر در سادگی عملکرد و حفظ ماهیت بدون حلال بودن فرایندهای ریزاستخراج فاز جامد، ترکیب فناوری قالب مولکولی با ریزاستخراج فاز جامد، به عنوان روشی ایده‌آل در نظر گرفته می‌شود. روش‌های مورد استفاده برای تهیه الیاف مبتنی بر پلیمر قالب مولکولی طی سال‌های گذشته، زمینه فعالیت‌های تحقیقاتی زیادی بوده است. این روش‌ها در راستای به دست آوردن دو نوع اصلی از الیاف: پوشش داده شده با MIP و MIP‌های انسجام‌یافته (پلیمرهای یکپارچه) هدایت شده‌اند.

#### ۳-۱ الیاف پوشش داده شده با MIP

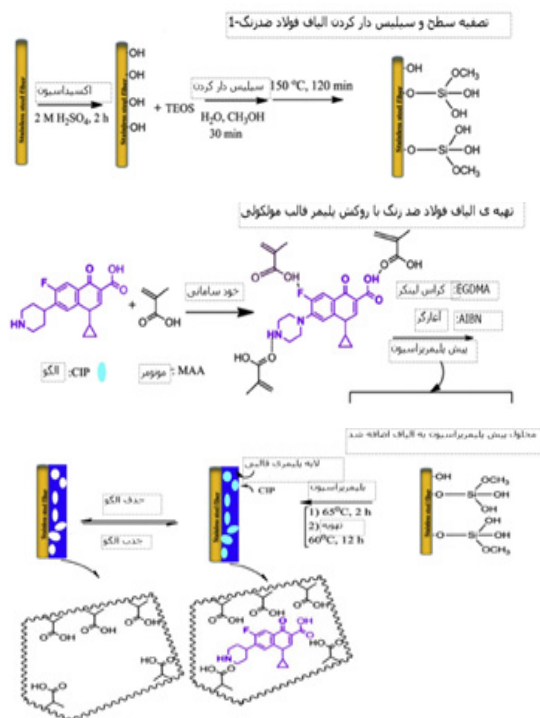
اولین نمونه از الیاف سیلیس با روکش MIP، برای ریزاستخراج فاز جامد مواد آزمایشی مورد نظر موجود در ادرار انسان [۱۶] ارائه شد. در این روش، الیاف سیلیس فعال شده در مخلوط پلیمری شدن غوطه‌ور می‌شوند تا طی ۱۲ ساعت در دمای  $4^{\circ}\text{C}$  تحت تابش  $350\text{ nm}$ ، پلیمری شدن انجام گیرد. در نهایت، الیافی با ضخامت فیلم پلیمری  $75\ \mu\text{m}$  به روشی تکرارپذیر، به دست می‌آید. یکی از ایرادات این روش آن است که پس از مدت زمان مشخص از گذشت فرایند پلیمری شدن، الیاف باید با احتیاط از محلول پلیمری شدن خارج شوند. بنابراین، این راهبرد ممکن است در کنترل ضخامت فیلم پلیمری مشکلاتی ایجاد کند. در این راستا، با کنترل دقیق شرایط پلیمری شدن می‌توان شرایط تکرارپذیری را برای تولید مجدد ایجاد کرد. از این رو، یکی از عوامل اصلی این روش، زمان پلیمری شدن است. زیرا، هم بر ضخامت پوشش و هم روی قابلیت تولید مجدد الیاف (تکرارپذیری ساخت)، تأثیر می‌گذارد. به طور کلی، در زمان‌های کوتاه پلیمری شدن، پوشش نازکی به صورت غیر یکنواخت به دست می‌آید. علاوه بر این، استفاده از حلال‌های

تهیه‌شده، در حین استخراج تحت هم‌زدن مداوم، آزادانه درون محلول نمونه قرار می‌گیرد. پس از استخراج، سامانه تهیه‌شده با کمک انبرک، به صورت دستی برداشته می‌شود و در ظرف مخصوص برای شستشوی گونه‌های آزمایشی موردنظر، قرار می‌گیرد. در روشی دیگر، استفاده از لوله بسیار باریک پلی پروپیلنی به جای پوشش غشای ورق مسطح PP، برای ریزاستخراج فاز جامد قالب مولکولی پیشنهاد شده است. به منظور فرایند استخراج در این شرایط، وجود فقط  $8\text{ mg}$  از پلیمرهای قالب مولکولی قرار گرفته درون لوله‌های باریک پلی پروپیلنی متخلخل برای استخراج گونه‌های آزمایشی موردنظر که بعداً فقط با  $400\ \mu\text{L}$  متانول شسته شدند، کافی است.

یکی از مزایای اصلی این روش، محافظت غشای پلی پروپیلنی از پلیمر قالب مولکولی در برابر اثرات بافت نمونه است [۲۶]. چنین راهبردهایی با موفقیت در استخراج ترکیبات مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۳]. علاوه بر آنچه بیان شد، تخلخل بالای الیاف توخالی استفاده شده، باعث می‌شود تا مقدار زیادی از پلیمر در بستر نگه داشته شود که منجر به ظرفیت بالای جاذب مورد نظر در طی فرایند استخراج می‌شود. برای قرارگیری پلیمر در بستر لیف توخالی، الیاف توخالی در مخلوط پلیمری شدن، غوطه‌ور می‌شوند. سپس، پلیمری شدن طی دوره زمانی مشخص به صورت حرارتی انجام می‌شود. پس از آن، الیاف در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶۰ دقیقه قرار می‌گیرند. پس از حذف گونه آزمایشی الگو، الیاف توخالی پوشش داده شده با MIP آماده استفاده هستند. به طور کلی، استفاده از این قالب جدید پلیمر قالب مولکولی، قابلیت تکرارپذیری خوب و حد تشخیص پایینی را به همراه خواهد داشت. از آنجایی که برای این دسته از الیاف پوششی با پلیمر قالب مولکولی، خطر شکستگی وجود ندارد، کاربرد این دسته از پلیمرهای قالب مولکولی در روش‌های میکرواستخراج فاز جامد متداول است. بنابراین، انتظار می‌رود که در سال‌های آینده، توسعه بیشتری در این زمینه رخ دهد. اخیراً، دستگاه جدید  $\text{MI-}\mu\text{-SPE}$



شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سیم فولاد ضدزنگ لخت قبل از پوشش (الف) و الیاف ضدزنگ با روکش MIP تحت بزرگنمایی های مختلف ۸۰ (ب)، ۸۰۰ (پ)، ۳۰۰۰ (ت).



شکل ۷ نمایش طرح گونه تهیه الیاف ضدزنگ با پوشش MIP سیپروفلوکساسین.

SPME انتخابی به منظور بررسی تری آزينها از آب لوله کشی، برنج، ذرت و پیاز [۱۸] و آفلاکساسین در نمونه های آب رودخانه [۱۹] به کار رفته اند. تهیه لیف فلزی پوشش داده شده با MIP از پلیمری شدن الکتریکی مونومرهای مناسب (به عنوان مثال پیرویل) نیز پیشنهاد شده است [۲۰ و ۲۱]. فیلم MIP، صرف نظر از اندازه و شکل آن، مستقیماً بر روی تکیه گاه فلزی (به عنوان مثال پلاتینیا فولاد ضدزنگ) سنتز شده و ترسیب می شود. این روش، امکان تنظیم دقیق ضخامت پلیمر به دست آمده را با تغییر در شرایط پلیمری شدن فراهم می کند.

### ۲-۳ MIP های یکپارچه

به عنوان جایگزین برای سیلیس ذوب شده با پوشش MIP، روشی کاملاً متفاوت برای تهیه مستقیم لیف یکپارچه MIP (لیف انسجام یافته) با استفاده از لوله های بسیار باریک سیلیس ذوب شده به عنوان قالب، به طور مستقل توسط توریال و همکاران [۲۲] و جوزانو باهری [۲۳] در سال ۲۰۰۷ پیشنهاد شد. روش سنتز در شکل ۹، به تصویر کشیده شد که شامل مراحل مختلف زیر است: در مرحله اول، لوله های بسیار باریک سیلیس به قطعات ۳۰ سانتی متری، بریده شده، با سوزاندن لایه محافظ پلیمری موجود بر روی بستر سیلیسی، پنجره هایی به ابعاد ۱ cm ایجاد شد. سپس، لوله های بسیار باریک از مخلوط پلیمری شدن مربوطه پر شده، هر دو انتهای لوله ها، با دو قطعه لاستیکی کوچک بسته شدند. لوله های پر شده در گرمخانه ای که در آن، پلیمری شدن معمولاً در دمای بالاتر از ۶۰ °C برای مدت

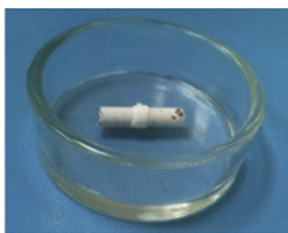
غیرقطبی (به عنوان مثال تولوئن) در حین فرایند ساخت پلیمر، منجر به پوشش همگن پلیمر قالب مولکولی با ضخامت ۲۵ μm می شود، در حالی که با استفاده از استون می توان ضخامت ۱/۵ μm را به دست آورد. واضح است که الیاف بر پایه سیلیس، ماهیت شکننده ای دارند. بنابراین، اخیراً تهیه الیاف فلزی (یعنی آلومینیوم، فولاد ضدزنگ) با روکش MIP پیشنهاد شده است. روش سنتز، تقریباً مشابه روشی است که برای تهیه الیاف سیلیس با روکش MIP انجام شده است. فقط به فعال سازی قبلی سطح فلز با اکسایش، قبل از سیلیس دار کردن نیاز است. به عنوان نمونه، شکل ۷، به صورت طرح گونه، آماده سازی الیاف فولاد ضد زنگ با روکش MIP برای ریزاستخراج فاز جامد آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین و شکل ۸، تصاویر میکروسکوپی الکترون روبشی الیاف به دست آمده را در بزرگنمایی های مختلف نشان می دهد [۱۷]. تصاویر به دست آمده از الیاف MIP، ساختارهای ریخت شناسی کاملاً متقاطع و متخلخل را نشان می دهند و مقایسه آن ها با سیم فولاد ضدزنگ اصلاح نشده (شکل ۸ الف) نشان می دهد که پوشش، دارای ساختاری همگن، متخلخل و فشرده است.

آزمایش مشابهی برای به دست آوردن الیاف فلزی با پلیمر قالب مولکولی پوشش داده شده انجام شده و با موفقیت در

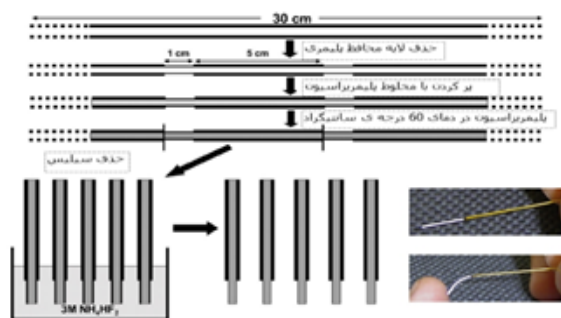
کاربرد آن‌ها محدود شده است. در ابتدا، میله‌های همزن، با پوشش پلی‌دی‌متیل سیلوکسان (PDMS) به صورت تجاری در دسترس بودند. به این معنا که تنها گونه‌های آزمایشی مورد نظر نیمه قطبی و غیرقطبی می‌توانستند توسط این روش استخراج شوند. اخیراً، میله‌های همزن جدید، شامل PDMS/اتیلن گلیکول (PDMS/EG)، نیز تجاری شده‌اند که امکان گسترش کاربرد SBSE را برای ترکیبات قطبی، بیشتر می‌کند. با این وجود، بدیهی است که گزینش پذیری ارائه شده توسط چنین فاز جذبی، نسبتاً محدود باشد. بنابراین، تهیه میله‌های همزن با پوشش‌های انتخاب پذیر، طی سال‌های گذشته، زمینه تحقیقاتی فعالی بوده است. در این راستا، زو (Zhu) و همکاران، میله‌های همزن مغناطیسی پوشیده شده با MIP متشکل از فیلم تشکیل شده از پلیمر نایلون در محلول فرمیکاسید قالب شده با مونوکروتوفوس را ایجاد کردند. میله‌های همزن پوشش داده شده با این MIP با موفقیت در استخراج چندین آفت کش ارگانوفسفره از محلول دی‌کلرومتان استفاده شد [۲۶]. با این حال، به رغم موفقیت MIP پوشش داده شده، به دلیل پیچیدگی و زمان بر بودن مرحله سنتز میله‌های همزن، چندان مورد بررسی قرار نگرفته است. اخیراً تهیه میله‌های همزن مغناطیسی پوشش داده شده با MIP در نتیجه اتصال شیمیایی MIP به میله همزن از طریق سیلیس دار کردن سطح بستر و سپس پلیمری شدن آن، پیشنهاد شده است. علاوه بر آن، تهیه MIP یکپارچه حاوی نانوذرات مغناطیسی نیز پیشنهاد شده است [۲۷]. روش سنتز، بسیار ساده است و فقط شامل تهیه مخلوطی از نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با وینیل و مخلوط پلیمری شدن مربوط به آن در داخل ویال شیشه‌ای ۰/۵ میلی لیتری برای انجام فرایند پلیمری شدن است. پس از انجام پلیمری شدن، شیشه با دقت شکسته شده تا پلیمر قالب مولکولی یکپارچه آزاد شود. شکل ۱۰، تصویری از میله همزن مغناطیسی پوشانده شده با پلیمر یکپارچه را نشان می‌دهد که به کمک این روش تهیه شده است.

## ۵ پژوهش‌های انجام شده در سال‌های اخیر

همانگونه که اشاره شد، استفاده از پلیمرهای قالب مولکولی در



شکل ۱۰ تصویری از میله همزن مغناطیسی پوشانده شده با پلیمر یکپارچه.



شکل ۹ تهیه لیف قالب مولکولی یکپارچه.

زمان مشخص انجام می‌شود، وارد شدند. به طور معمول، زمان پلیمری شدن حدود ۳-۱ ساعت به طول می‌انجامد. اما زمان انجام فرایند را می‌توان با استفاده از ریزموج (Microwave) به جای گرمایش معمولی، حدود ۲۰ برابر کاهش داد. سرانجام لوله‌ها، بریده شده و در محلول آبی  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  تحت هم زدن قرار گرفتند و دیواره‌های سیلیسی به صورت قالب، ایجاد شدند. به این ترتیب، MIP‌های انسجام یافته به طول ۱ cm به دست آمد. این ضخامت، به قطر داخلی لوله‌ی سیلیس مورد استفاده وابسته است.

MIP‌های انسجام یافته در SPME، برای فرایند استخراج در انواع زیادی از نمونه‌های زیست‌محیطی، غذایی و زیستی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در تمام بررسی‌های ذکر شده، MIP‌های انسجام یافته، درجه بالایی از گزینش پذیری را فراهم کرده‌اند که امکان شناسایی گونه‌های آزمایشی موردنظر را در سطوح غلظتی بسیار کم فراهم کرده است [۲۴]. در اکثر مقالات گزارش شده، نمونه‌های استخراج شده در حجم کمی از حلال مناسب، واجذب شده و توسط فنون سوانگاری مورد بررسی قرار گرفته‌اند. با این حال، تأکید بر این که الیاف قالب مولکولی از نظر حرارتی تا دمای  $280-300^\circ\text{C}$  پایدار هستند، مهم است. زیرا آن‌ها را برای تلفیق با دستگاه سوانگاری گازی، مناسب می‌کند.

## ۴ استفاده از پلیمرهای قالب مولکولی در روش استخراج جذبی با میله همزن

استخراج جذبی با میله همزن (SBSE) [۲۵] مبتنی بر همان اصول ریزاستخراج فاز جامد است. اما، جاذب بر روی میله همزن مغناطیسی، پوشانده می‌شود. چنین طراحی، مقدار بیشتری از فاز جاذب را فراهم می‌کند که ممکن است باعث بهبود استخراج گونه‌های آزمایشی موردنظر شوند. با این حال، به دلیل معایب موجود در نوع پوشش‌های مورد استفاده و نیز فرایند واجذبی گونه‌های استخراج شده از روی جاذب،

## ۶ نتیجه گیری

استفاده از پلیمر قالب مولکولی در فرایند آماده سازی نمونه به عنوان مواد جاذب گزینش پذیر در طی سال های اخیر، مورد توجه بسیاری قرار گرفته است که منجر به ارائه روش های تجزیه ای با گزینش پذیری عالی شده اند. با انجام اصلاحات هوشمندانه بر روی روش های پلیمری شدن برای تهیه پلیمرهای قالب مولکولی می توانند در فنون پیشرفته و نوین میکرواستخراج که برای آماده سازی نمونه استفاده می شوند، گنجانده شوند. روش های توسعه یافته برای سنتز ابزارهای ریزاستخراج مبتنی بر پلیمر قالب مولکولی، نسبتاً ساده بوده، منجر به تولید پوشش های مقاوم می شود. علاوه بر آن، این روش ها به قدری ساده هستند که در هر آزمایشگاهی، با ساده ترین امکانات، قابل انجام است. در حال حاضر، به موازات آن، استفاده از مونومرها و پیونددهنده های جدید نیز در حال ارزیابی است. بنابراین انتظار می رود پیشرفت های بیشتری در عملکرد MIPها ایجاد شود.

روش های میکرواستخراج، کاربردهای وسیعی پیدا کرده است و تلاش ها برای ساخت پلیمرهای جدید، کماکان ادامه دارد. در سال ۲۰۲۱، اکسیدگرافن مغناطیسی به عنوان بستری برای تهیه پلیمرهای قالب مولکولی، به کار گرفته شده است. از این بستر برای استخراج انتخاب پذیر برخی زیست نشانگرها، استفاده شده است [۲۸]. همچنین، استفاده از حلال های اوتکتیک عمیق نیز به عنوان اصلاح کننده های پلیمرهای قالب مولکولی، مورد استفاده قرار گرفته است [۲۹]. پلیمرهای اصلاح شده با حلال های اوتکتیک عمیق، برای استخراج داروهای ضدسرطان، مورد استفاده قرار گرفته اند. استفاده از پلیمرهای طبیعی، از جمله سلولز، به عنوان بستری برای قرارگیری پلیمرهای قالب مولکولی، مورد بررسی قرار گرفته است. در این راستا، ابتدا میکروساختارهای سلولز، تهیه شده و پس از اصلاح سطح آن، به عنوان بستری برای قرارگیری پلیمرهای قالب مولکولی، استفاده شده است. نتایج حاصل نشان داده است که پلیمر اصلاح شده با سلولز، توانایی استخراج بهتری را از خود نشان می دهد [۳۰].

## مراجع

- Bendicho C., Lavilla I., Pena F., Costas M., Green Sample Preparation Methods, Cambridge, UK, **2011**.
- Wulff G., Sarhan A., The Use of Polymers with Enzyme-Analogous Structures for Resolution of Racemates, *Angewandte Chemie*, 84, 341-345, **1972**.
- Arshady R., Mosbach K., Synthesis of Substrate-Selective Polymers by Hostguest Polymerization, *Makromolekulare Chemie*, 182, 687-692, **1981**.
- Du F., Ruan G., Liang S., Xie F., Liu H., Monolithic Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction for the Selective Determination of Trace Cytokinins in Plant Samples with Liquid Chromatography-Electrospray Tandem Mass Spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 404, 489-501, **2012**.
- Moein M.M., El-Beqqali A., Abdel-Rehim A., Jeppsson-Dadoun A., Abdel-Rehim M., Preparation of Monolithic Molecularly Imprinted Polymer Sole Gel Packed Tips for High-Throughput Bioanalysis: Extraction and Quantification of l-tyrosine in Human Plasma and Urine Samples Utilizing Liquid Chromatography and Tandem Mass Spectrometry, *Journal of Chromatography B*, 967, 168-173, **2014**.
- Souza I.D., Melo L.P., Jardim I.C.S.F., Monteiro J.C.S., Nakano A.M.S., Queiroz M.E.C., Selective Molecularly Imprinted Polymer Combined with Restricted Access Material for In-Tube SPME/UHPLC-MS/MS of Parabens in Breast Milk Samples, *Analytica Chimica Acta*, 932, 49-59, **2016**.
- Barahona F., Turiel E., Martín-Esteban A., Molecularly Imprinted Polymer Grafted to Porous Polyethylene Frits: A New Selective Solid-Phase Extraction Format, *Journal of Chromatography A*, 1218, 7065-7070, **2011**.
- Renkecz T., Ceolin G., Horvath V., Selective Solid Phase Extraction of Propranolol on Multiwell Membrane Filter Plates Modified with Molecularly Imprinted Polymer, *Analyst*, 136, 2175-2182, **2011**.
- Ansell R.J., Mosbach K., Magnetic Molecularly Imprinted Polymer Beads for Drug Radio Ligand Binding Assay, *Analyst*, 123, 1611-1616, **1998**.
- Patiño-Ropero M.J., Díaz-Alvarez M., Martín-Esteban A., Molecularly Imprinted Core-Shell Magnetic Nanoparticles for Selective Extraction of Triazines in Soils, *Journal of Molecular Recognition*, 30, 2593-2599, **2017**.
- Huang S., Xu J., Zheng J., Zhu F., Xie L., Ouyang G., Synthesis and Application of Magnetic Molecularly Imprinted Polymers in Sample Preparation, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410, 3991-4014, **2018**.
- Lee T., Saad B., Khayoon W., Salleh B., Molecularly Imprinted Polymer as Sorbent in Micro-Solid Phase Extraction of Ochratoxin A in Coffee, Grape Juice and Urine, *Talanta*, 88, 129-135, **2012**.
- Chrzanowska A.M., Díaz-Alvarez M., Wieczorek P.P., Poliwoda A., Martín-Esteban A., The Application of the Supported Liquid Membrane and Molecularly Imprinted Polymers as Solid Acceptor Phase for Selective Extraction of BiochaninA From Urine, *Journal of Chromatography A*, 1599, 9-16, **2019**.
- Sun X., Jiao X., Li J., Xu L., A Miniaturized Sorbent Phase-Based Extraction Device in the Form of Syringe Filter Holder Using Molecularly Imprinted Polymer as Sorbent and Its Application to Extract Benzophenones, *Journal of Chromatography A*, 1543, 1-13, **2018**.
- Arthur C.L., Pawliszyn J., Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers, *Analytical Chemistry*, 62, 2145-2148, **1990**.
- Hu X., Hu Y., Li G., Preparation and Characterization of Prometryn Molecularly Imprinted Solid-Phase Microextraction Fibers, *Analytical Letters*, 40, 645-660, **2007**.
- Mirzajani R., Kardani F., Fabrication of Ciprofloxacin Molecular Imprinted Polymer Coating on a Stainless Steel Wire as a Selective Solid-Phase Microextraction Fiber for Sensitive Determination of Fluoroquinolones in Biological Fluids and Tablet Formulation Using HPLC-UV Detection, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 122, 98-109, **2016**.
- Djozan D., Ebrahimi B., Mahkam M., Farajzadeh M.A., Evaluation of a New Method for Chemical Coating of Aluminum Wire with Molecularly Imprinted Polymer Layer. Application for the Fabrication of Triazines Selective Solid-Phase Microextraction Fiber, *Analytica Chimica Acta*, 674, 40-48, **2010**.
- Guan X., Zhu X., Yu B., Zhao T., Zhang H., Preparation of Temperature Sensitive Molecularly Imprinted Polymer Coatings on Nickel Foam for Determination of Loxacin in Yellow River Water by Solid-Phase Microextraction, *RSC Advances*, 5, 91716-91722, **2015**.
- Manbohi A., Shamaeli E., Alizadeh N., Nanostructure Conducting Molecularly Imprinted Polypyrrole Film as a Selective Sorbent for Benzoate Ion and Its Application in Spectrophotometry



- metric Analysis of Beverage Samples, *Food Chemistry*, 155, 186-191, **2014**.
21. Kalhor H., Alizadeh N., Determining Urea Levels in Dialysis Human Serum by Means of Headspace Solid Phase Microextraction Coupled with Ion Mobility Spectrometry and on the Basis of Nanostructured Polypyrrole Film, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405, 5333-5339, **2013**.
22. Turiel E., Tadeo J.L., Martín-Esteban A., Molecularly Imprinted Polymeric Fibers For Solid-Phase Microextraction, *Analytical Chemistry*, 79, 3099-3104, **2007**.
23. Djozan D., Baheri T., Preparation and Evaluation of Solid-Phase Microextraction Fibers Based on Monolithic Molecularly Imprinted Polymers for Selective Extraction of Diacetylmorphine and Analogous Compounds, *Journal of Chromatography A*, 1166, 16-23, **2007**.
24. Díaz-Alvarez M., Smith S.P., Spivak D.A., Martín-Esteban A., Preparation of Molecularly Imprinted Polymeric Fibers Using a Single Bifunctional Monomer for the Solid-Phase Microextraction of Parabens from Environmental Solid Samples, *Journal of Separation Science*, 39, 552-558, **2016**.
25. Baltussen E., Sandra P., David F., Cramers C., Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), A Novel Extraction Technique for Aqueous Samples: Theory and Principles, *Journal of Microcolumn Separations*, 11, 737-747, **1999**.
26. Zhu X., Cai J., Yang J., Su Q., Gao Y., Films Coated with Molecular Imprinted Polymers for the Selective Stir Bar Sorption Extraction of Monocrotophos, *Journal of Chromatography A*, 1131, 37-44, **2006**.
27. Díaz-Alvarez M., Turiel E., Martín-Esteban A., Molecularly Imprinted Polymer Monolith Containing Magnetic Nanoparticles for the Stir-Bar Sorptive Extraction of Triazines from Environmental Soil Samples, *Journal of Chromatography A*, 1469, 1-7, **2016**.
28. Chen W., Guo Z., Ding Q., Zhao C., Yu H., Zhu X., Magnetic-Graphene Oxide Based Molecular Imprinted Polymers for Selective Extraction of Glycoprotein at Physiological pH, *Polymer*, 215, 123384, **2021**.
29. Tan L., Zhou L., Jiang Z., Ma R.R., He J., Xi Z.N., Zhang Q.H., Wang C.Z., Selective Separation and Inexpensive Purification of Paclitaxel Based on Molecularly Imprinted Polymers Modified with Ternary Deep Eutectic Solvents, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 192, 113661, **2021**.
30. Cao J., Shen C., Wang X., Zhu Y., Bao S., Wu X., Fu Y., A Porous Cellulose-Based Molecular Imprinted Polymer for Specific Recognition and Enrichment of Eesveratrol, *Carbohydrate Polymers*, 251, 117026, **2021**.

## واژه‌های کلیدی:

فرامواد،  
تولید افزایشی،  
طراحی و ساخت،  
چاپگر سه بعدی،  
بهینه‌سازی توپولوژی

# مروری بر کاربردها، فرایندهای طراحی و ساخت فرامواد با استفاده از فنون تولید افزایشی و چاپگرهای سه بعدی

محمد آزادی\*

سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی مکانیک

## چکیده ...

در این مقاله، مروری بر فرایندهای طراحی و ساخت فرامواد با استفاده از فنون تولید افزایشی و چاپگرهای سه بعدی، پرداخته شده است. در ادامه نیز، به کاربردهای این گونه مواد در قالب مهندسی مکانیک جامدات و شاخه‌های مرتبط با آن، اشاره شده است. در اولین گام، طراحی این گونه فرامواد می‌تواند با استفاده از بهینه‌سازی توپولوژی به صورت نرم‌افزاری به همراه روش اجزای محدود انجام پذیرد. تابع هدف برای بهینه‌سازی ریاضی، معمولاً خواص غیرمعمول ماده همچون ضریب پواسون صفر یا منفی و ضریب انبساط حرارتی صفر یا منفی است. پس از تعیین شکل و هندسه پیچیده آن‌ها، به کمک روش‌های ساخت افزایشی و چاپگرهای سه بعدی، فرامواد پلیمری، قابل ساخت هستند.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m\_azadi@semnan.ac.ir



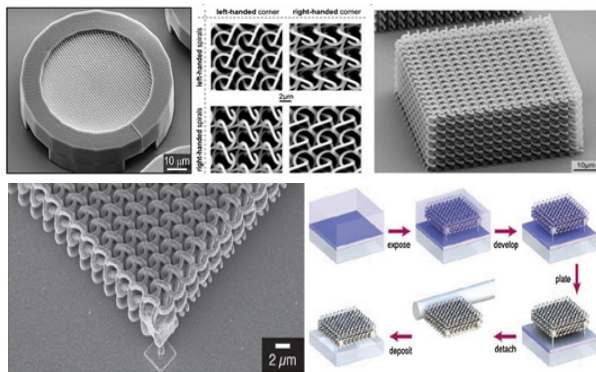
## ۱ مقدمه

پیشوند متا (Meta) کلمه‌ای یونانی، به معنی فراتر است. لذا فرامواد، موادی هستند که خواص مکانیکی، اکوستیکی و نوری جدیدی دارند [۱]. اصطلاح فراماده، به صورت آرایش عناصر ساختاری مصنوعی، طراحی شده برای دستیابی به خواص الکترومغناطیسی سودمند و البته غیرمعمول، تعریف شده است [۲]. بر اساس این تعریف، فرامواد به گونه‌ای طراحی و تولید می‌شوند که خصوصیات غیرمعمولی داشته باشند. یکی از نمونه‌های طبیعی، چوب پنبه است که نسبت پواسون تقریباً صفر دارد. به عبارت دیگر، تحت فشار، این ماده انبساط جانبی کمی نشان می‌دهد [۱]. بنابراین، هندسه و ساختار ماده و حتی متاتم‌های سازنده آن، می‌تواند روی خواص مکانیکی همچون ضریب الاستیک نیز، تأثیرگذار باشد [۳].

بر این اساس، تاکنون تحقیقات بسیاری در زمینه خواص فرامواد انجام شده است. تعداد و نوع مستندات علمی به چاپ رسیده در این زمینه مطالعاتی، مطابق با آمار درج شده در وب‌سایت لنز، در شکل (۱)، نمایش داده شده است. جالب است که تقریباً از سال ۲۰۰۰، مستندات بیشتر به صورت مقاله، چاپ شده‌اند. سیر این تحقیقات همچنان صعودی است که نشان از جدید بودن موضوع و مرز دانش بودن آن است. به طور تقریبی، میانگین تولید مستندات علمی، چاپ ۱۰ مقاله در روز است [۱].

## ۲ کاربرد فرامواد

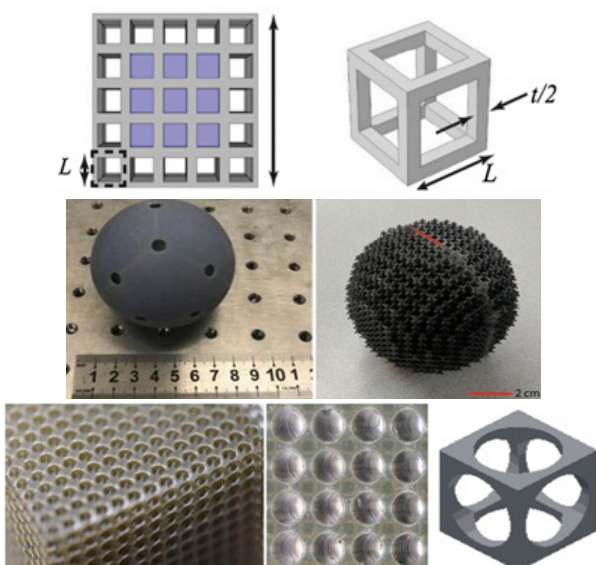
به طور کلی، کاربردهای این فرامواد شامل جاذب‌های پلاسمونیک [۴]، بلورهای فوتونیک [۵-۷]، عدسی‌های با شاخص منفی [۸]، آنتن‌ها [۹-۱۰]، بلورهای آوایی [۱۱] و لنزهای صوتی [۱۲-۱۳] هستند. لذا این مواد کاربردهای وسیعی در صنایع مختلف دارند. در شکل‌های (۲) و (۳)، نمونه‌ای از



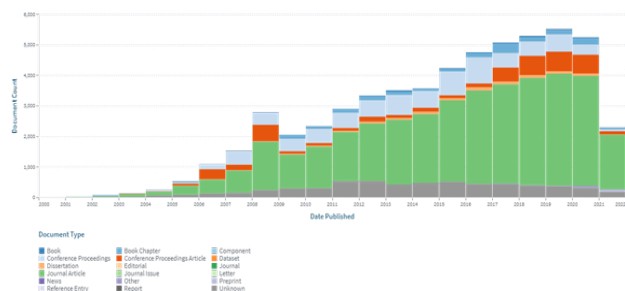
شکل ۲ کاربردهای فرامواد در صنایع مختلف: فراماده الکترومگنت در بلور فوتونیک [۱].

کاربردهای فرامواد در بلور فوتونیک، سازه صوتی و بلور آوایی نمایش داده شده است.

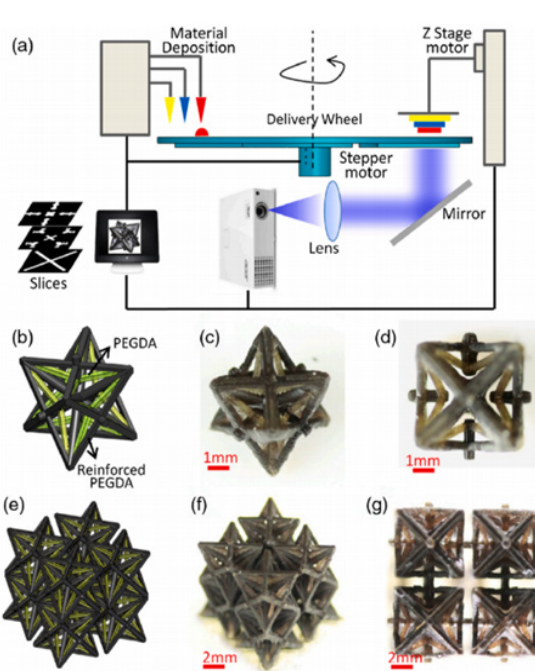
در این مقاله، بیشتر تأکید بر کاربردهای فرامواد در زمینه مهندسی مکانیک جامدات است. بر این اساس، فرامواد مکانیکی با نسبت پواسون منفی، امروزه مورد توجهند. هرچند روش ساخت آن‌ها، پیچیدگی‌های خاص خود را دارد اما توسعه فنون تولید افزایشی (Additive Manufacturing) با چاپگرهای سه‌بعدی، امکان ساخت فرامواد با هندسه‌های پیچیده را فراهم کرده است. لذا مزایای این گونه روش‌های جدید تولید، می‌تواند



شکل ۳ کاربردهای فرامواد در صنایع مختلف: فراماده صوتی در بلور آوایی [۱].



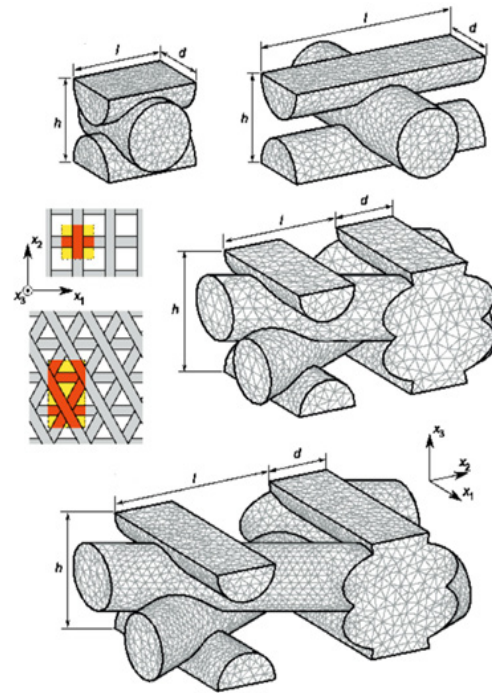
شکل ۱ آمار تعداد و نوع مستندات علمی در زمینه مطالعاتی فرامواد (www.lens.org).



شکل ۶ کاربردهای فرامواد در صنایع مختلف: فراماده مکانیکی با ضریب انبساط حرارتی منفی [۱۵].

فرامواد مکانیکی با ضریب انبساط حرارتی صفر یا حتی منفی، ایجاد کردند (شکل ۶). محققان دیگری، بازده جذب انرژی توسط سازه فرامادی (ساخته شده از پلیمر PMMA) را تا ۱۱ درصد نسبت به فوم آلومینیومی افزایش دادند [۱۶، ۱]. باور (Bauer) و همکاران [۱۷]، رفتار فشاری فرامواد پلیمری و کامپوزیت پلیمری تقویت شده با سرامیک با ساختار شبکه‌ای توخالی از سرامیک (اکسید آلومینیوم) در مقیاس نانو را مقایسه کردند (شکل ۷).

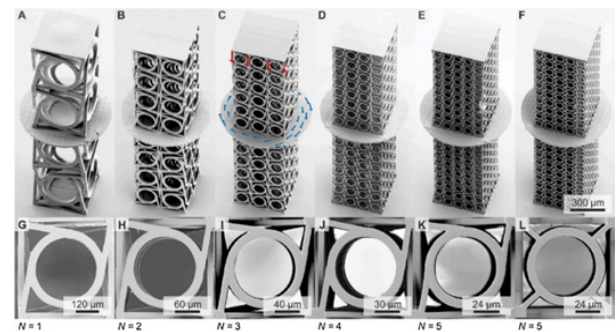
لیو (Liu) و همکاران [۱۸]، فراماده‌ای با ضریب پواسون صفر را برای عملکرد مکانیکی و ارتعاشی، طراحی کرده، با چاپگر چهاربعدی (شامل چاپگر سه بعدی به همراه خواص حافظه شکلی پلیمرها) ساختند. سپس آزمون فشار و شبیه سازی اجزای محدود را روی نمونه‌های فرامواد طراحی شده خود، اجرا کردند (شکل ۸). تحلیل و طراحی فراماده هیدروژلی با ضریب انبساط آب پوشی (Hydration Expansion) منفی، توسط وی (Wei) و همکاران [۱۹]، صورت گرفت. نتایج عددی و تجربی آن‌ها برای فراماده هیدروژلی دوبعدی و سه بعدی، به ترتیب در شکل‌های (۹) و (۱۰)، نمایش داده شده است. شایان گفتن است که در مواد با ضریب انبساط آب پوشی منفی، با جذب رطوبت، سازه منقبض شده و با حذف رطوبت، منبسط می‌شوند. کاربرد این



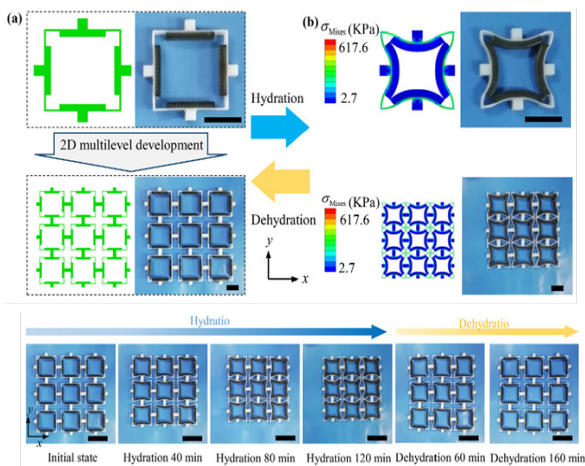
شکل ۴ کاربردهای فرامواد در صنایع مختلف: فراماده در داربست برای مهندسی بافت [۱۱].

باعث استفاده فراگیرتر از فرامواد در آینده، حتی با هندسه‌های بسیار پیچیده تر (با به کارگیری چاپگرهای پنج بعدی) شود. در شکل (۴)، نمونه‌ای داربست با کاربرد مهندسی بافت نشان داده شده است.

فرنزل (Frenzel) و همکاران [۱۴]، فرامواد مکانیکی‌ای را طراحی کرده و با روش تولید افزایشی پلیمری شدن ساخته‌اند که قادر به چرخش تا ۲ درجه بر درصد کرنش، تحت فشار محوری است (شکل ۵). کادیک (Kadic) و همکاران [۱۵]،

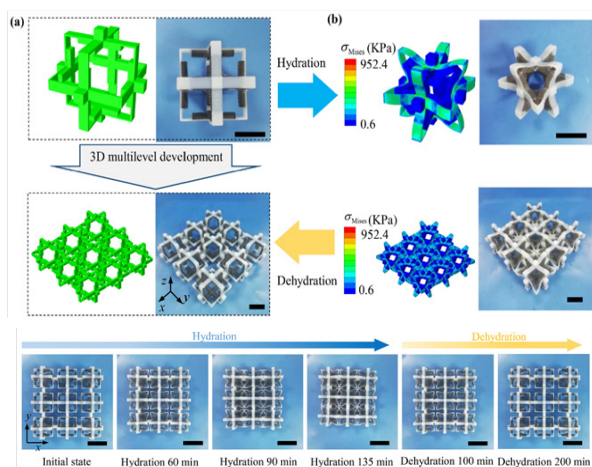


شکل ۵ کاربردهای فرامواد در صنایع مختلف: فراماده مکانیکی با قابلیت چرخش [۱۴].

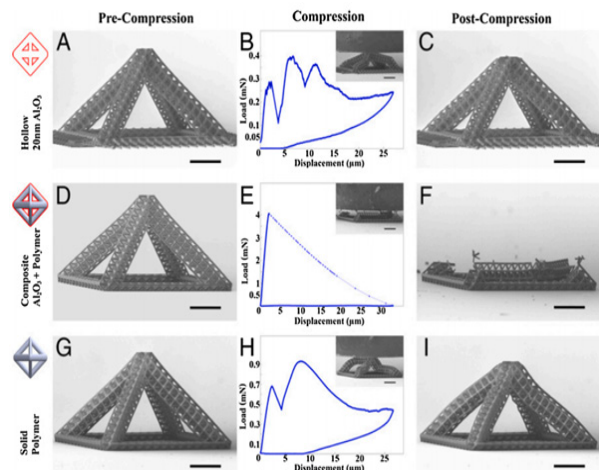


شکل ۹ کاربردهای فرامواد در صنایع مختلف: فراماده هیدروژلی دوبعدی با ضریب انبساط آب پوشی منفی [۱۹].

برای درک بهتر از تحلیل نرم افزاری فراماده با ضریب پواسون منفی (Auxetic)، مدل اجزای محدود نیز، که توسط وی (Wei) و همکاران [۲۰] ارائه شده است، در شکل (۱۲) نمایش داده شده است. همچنین، ژائو (Zhao) و همکاران [۲۱]، طرح‌های مختلفی از آرایش و چیدمان المان‌ها به صورت‌های هگزاگونال و تتراگونال، در سازه فراماده حافظه شکلی را ارائه (شکل ۱۳) و سپس بهینه‌سازی کردند. یی (Ye) و همکاران [۲۲]، از بهینه‌سازی توپولوژی برای طراحی فراماده با سفتی متغیر و ضریب پواسون منفی، استفاده کردند. نمونه‌ای از نتایج آن‌ها در شکل (۱۴)، شامل یک مستطیل با دو سوراخ اولیه تا سازه نهایی فراماده، نمایش داده شده



شکل ۱۰ کاربردهای فرامواد در صنایع مختلف: فراماده هیدروژلی سه بعدی با ضریب انبساط آب پوشی منفی [۱۹].

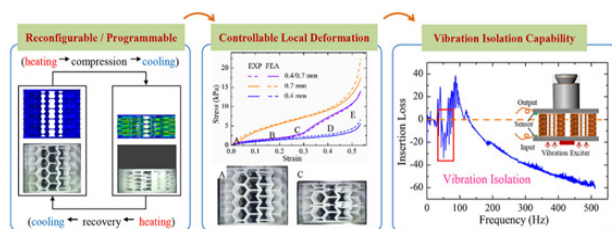


شکل ۷ کاربردهای فرامواد در صنایع مختلف: فراماده مکانیکی در مقیاس نانو [۱۷].

گونه مواد در مهندسی الکترونیک، مهندسی رباتیک و مهندسی بیونیک است [۱۹].

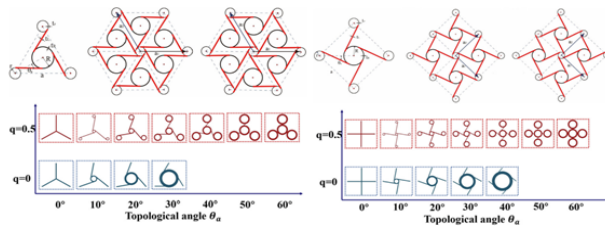
### ۳ طراحی فرامواد

فرایند طراحی فرامواد با هدف استخراج هندسه پیچیده آن‌ها بر اساس تابع هدف مدنظر، از روش بهینه‌سازی توپولوژی (Topology Optimization) به همراه روش اجزای محدود (FEM: Finite Element Method) قابل دسترسی است. معمولاً در نرم‌افزارهای تجاری همچون آباکوس (ABAQUS)، از روش بهینه‌سازی ریاضی توپولوژی مبتنی بر ماده همسانگرد جامد با جریمه (SIMP: Solid Isotropic Material with Penalization) برای طراحی ساختارهای پیچیده و خواص مواد غیرمعمول (همچون ضریب پواسون صفر یا منفی، ضریب انبساط حرارتی صفر یا منفی، ضریب انبساط آب پوشی صفر یا منفی) استفاده می‌شود. برای درک بهتر رفتار ماده، این گونه خواص برای ضریب پواسون، در شکل (۱۱) نمایش داده شده است.



شکل ۸ کاربردهای فرامواد در صنایع مختلف: فراماده پلیمری با خواص حافظه شکلی [۱۸].



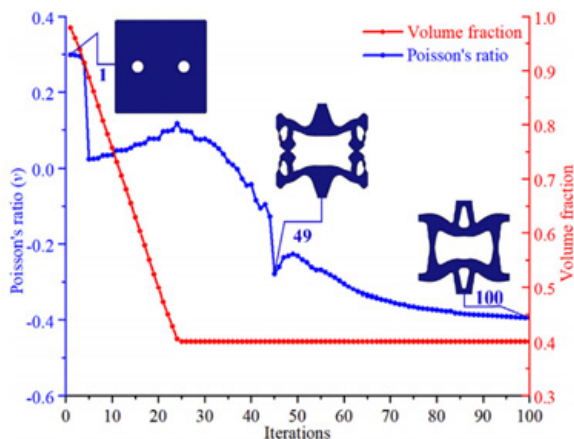


شکل ۱۳ طرح‌های مختلف از آرایش و چیدمان المان‌های فراماده ماده با ضریب پواسون منفی به صورت‌های هگزاگونال و تتراگونال [۲۱].

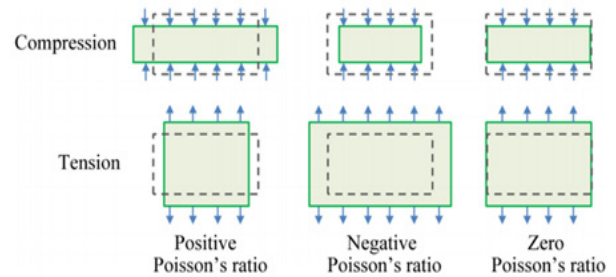
این چیدمان از جنس دو ماده نایلون و پلی‌وینیل‌الکل، در شکل (۱۶) آمده است. آلوارز-تریگو (Alvarez-Trejo) و همکاران [۲۵]، هندسه‌های مختلفی را برای فراماده لحاظ کردند و سازه را تحت بارهای فشاری، بهینه کردند (شکل ۱۷). هو (Hu) و همکاران [۲۶]، نتایج عددی و تجربی فراماده حافظه‌شکلی (چاپگر چهاربعدی) را تحت فشار و دما بررسی کردند (شکل ۱۸). گارلند (Garland) و همکاران [۲۷]، با استفاده از جبهه پرتو و ترکیب روش‌های الگوریتم ژنتیک و شبکه عصبی، بهینه‌سازی فرامواد را انجام دادند.

#### ۴ ساخت فرامواد

به طور کلی، به دلیل وجود هندسه پیچیده فرامواد، از روش‌های تولید افزایشی استفاده می‌شود. برای فرامواد پلیمری نیز از برخی از این فنون شامل فرایند پلیمری شدن (Vat-Polymerization) در شکل (۱۹) برای الاستومرها [۲۸]، شکل (۲۰) برای فرایند جت یا پاشش ماده (Materials Jetting) در سازه ماده با ضریب



شکل ۱۴ بهینه‌سازی توپولوژی در فراماده با سفتی متغیر و ضریب پواسون منفی [۲۲].



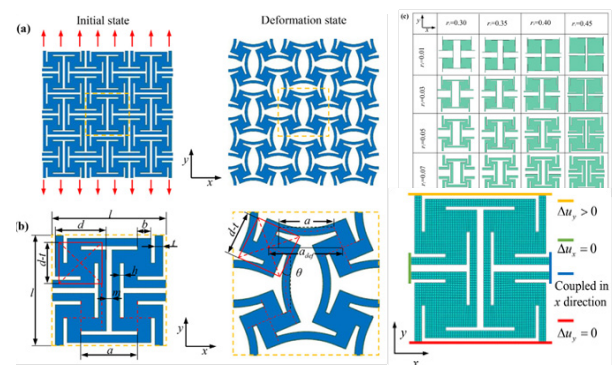
شکل ۱۱ تغییرات هندسی تحت ضریب پواسون مثبت، منفی و صفر برای فرامواد مکانیکی [۱۸].

است. همچنین این مقاله، گزارش کاملی از فرایند بهینه‌سازی توپولوژی ارائه داده است.

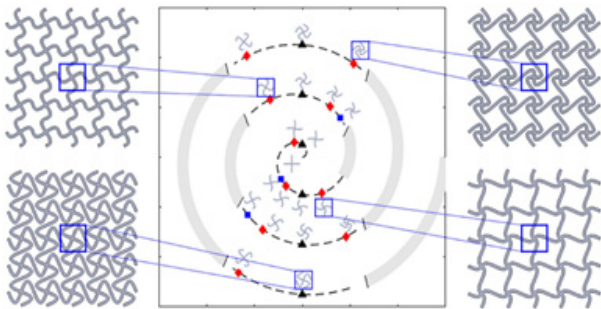
نرم‌افزارهای تجاری قابل استفاده برای فرایند بهینه‌سازی توپولوژی فرامواد بسیار متعدد هستند که برخی از آن‌ها، در جدول (۱)، درج شده‌اند. با توجه به اهمیت موضوع، برخی از این نرم‌افزارها (nTopology)، به تازگی در این زمینه مطالعاتی، توسعه داده شده‌اند.

ژنگ (Zheng) و همکاران [۲۳]، سه روش مختلف ریاضی برای تولید ساختار و هندسه بهینه در سازه‌های فراماده با ضریب پواسون منفی معرفی کردند (شکل ۱۵). در نهایت، آن‌ها با تابع هدف ریاضی و استفاده از کدنویسی در نرم‌افزار متلب (MATLAB) و همچنین، روش تنظیم سطح (Level-Set)، فرایند بهینه‌سازی را انجام دادند.

وی (Wei) و همکاران [۲۴]، فراماده‌ای دوگانه (Bi-Material) را به گونه‌ای جالب طراحی کردند که ضریب انبساط حرارتی آن، محدوده وسیعی را از مقادیر منفی تا مثبت، شامل می‌شد.



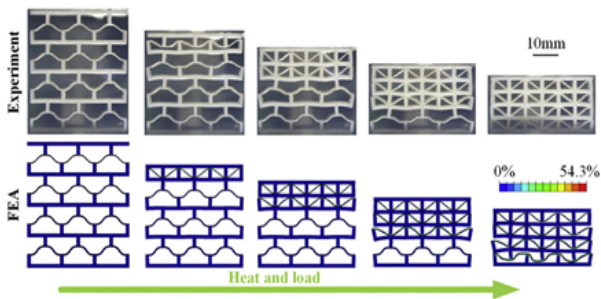
شکل ۱۲ مدلسازی و شبیه‌سازی اجزای محدود فراماده ماده با ضریب پواسون منفی [۲۰].



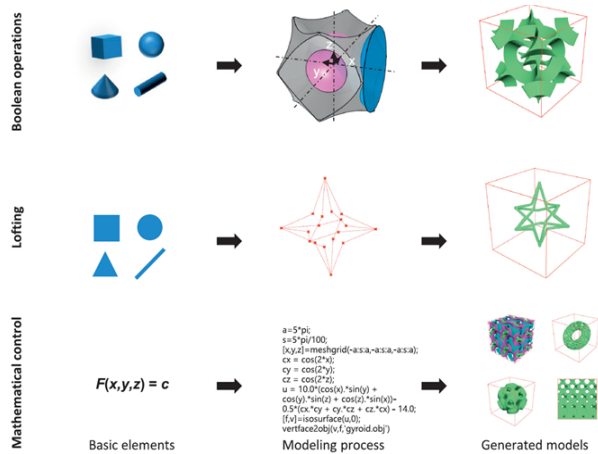
شکل ۱۷ چیدمان‌های مختلف از فراماده تحت فشار [۲۵].

پواسون منفی [۲۹] و همچنین برای فرایند پخت لیزری انتخابی (SL: Selective Laser Sintering) در پلی آمید [۳۰] است. یکی از روش‌های مرسوم تولید فرامواد، فرایند مدل‌سازی رسوب ذوبی (FDM: Fused Deposition Modeling) است که در شکل (۲۱) برای سازه ساندویچی تحت بار خمش، نمایش داده شده است.

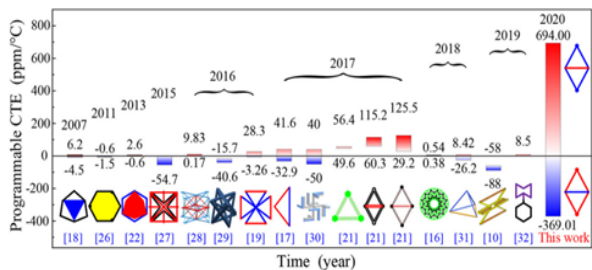
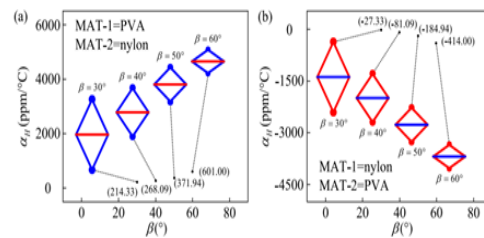
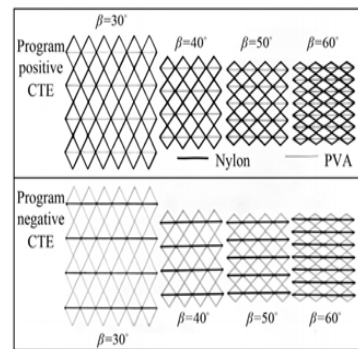
وی (Wei) و همکاران [۲۰]، پلیمر حافظه شکلی را برای ساخت فراماده مکانیکی ماده با ضریب پواسون منفی به روش پاشش ماده ساختند (شکل ۲۲). در مقاله دیگری، فراماده با ضریب پواسون منفی بهینه‌سازی شده با استفاده از رزین فوتوپلیمری الاستیک و چاپگر سه بعدی، ساخته شد و سپس با استفاده از نیکل، پوشش دهی شد [۲۳]. نمونه ساخته شده فوق و تصاویر میکروسکوپی سطحی آن، در شکل ۲۳ نمایش داده شده است. کیفیت نامناسب سطوح چاپ شده، قبل از پوشش دهی نیکل، کاملاً مشخص است که از معایب چاپگرهای سه بعدی و تولید افزایشی است. فراماده دوگانه‌ای (از دو جنس نایلون و پلی وینیل الکل)، با



شکل ۱۸ تحلیل تجربی و عددی فراماده حافظه شکلی تحت دما و فشار [۲۶].



شکل ۱۵ راهکارهای تولید ساختار و هندسه بهینه در سازه فراماده با ضریب پواسون منفی [۲۳].

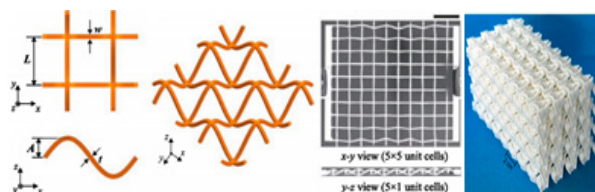


شکل ۱۶ چیدمان‌های مختلف از دو ماده نایلون و پلی وینیل الکل برای طراحی فراماده جدید [۲۴].

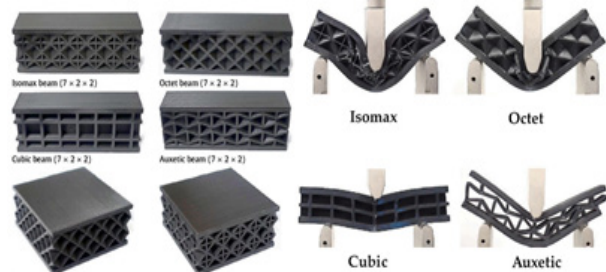
جدول ۱ نرم افزارهای تجاری برای فرایند بهینه سازی توپولوژی در فرامواد.

No.	Name	References for more information
1	Crashworthiness topology optimization	-
2	The code recommended by Daniel Gert Nielsen	<a href="https://www.researchgate.net/profile/Daniel-Nielsen-9">https://www.researchgate.net/profile/Daniel-Nielsen-9</a>
3	Altair Optistruct	<a href="http://www.altairhyperworks.com/%28X%281%29S%28gi3xmn30qw1ni-y45z01u4u55%29%29/Product,19,OptiStruct.aspx">http://www.altairhyperworks.com/%28X%281%29S%28gi3xmn30qw1ni-y45z01u4u55%29%29/Product,19,OptiStruct.aspx</a>
4	Simens NX topology optimization	<a href="https://www.plm.automation.siemens.com/global/en/webinar/fluid-topology-optimization/87410">https://www.plm.automation.siemens.com/global/en/webinar/fluid-topology-optimization/87410</a>
5	AMEBA: Rhinoceros and its parametric design tool Grasshopper	<a href="https://www.rhino3d.com/">https://www.rhino3d.com/</a> <a href="https://www.food4rhino.com/">https://www.food4rhino.com/</a> <a href="https://www.food4rhino.com/app/ameba">https://www.food4rhino.com/app/ameba</a>
6	MATLAB	<a href="https://www.researchgate.net/publication/225899336_Sigmund_O_A_99_Line_Topology_Optimization_Code_Written_in_MATLAB_Structural_and_Multidisciplinary_Optimization_21_120-127">https://www.researchgate.net/publication/225899336_Sigmund_O_A_99_Line_Topology_Optimization_Code_Written_in_MATLAB_Structural_and_Multidisciplinary_Optimization_21_120-127</a> <a href="https://www.researchgate.net/publication/226050138_Efficient_topology_optimization_in_MATLAB_using_88_lines_of_code">https://www.researchgate.net/publication/226050138_Efficient_topology_optimization_in_MATLAB_using_88_lines_of_code</a>
7	ABAQUS/ ATOM (ABAQUS topology optimization module)	<a href="http://www.simulia.com/products/unified_fea.html">http://www.simulia.com/products/unified_fea.html</a>
8	TOSCA	<a href="http://www.processopt.com/toscatopo.htm">http://www.processopt.com/toscatopo.htm</a> <a href="https://www.simuleon.com/simulia-tosca/">https://www.simuleon.com/simulia-tosca/</a> <a href="https://www.4realsim.com/tosca/">https://www.4realsim.com/tosca/</a>
9	Genesis	<a href="http://www.vrand.com/Genesis.html">http://www.vrand.com/Genesis.html</a>
10	Autodesk Nastran IN-CAD	<a href="https://www.autodesk.com/solutions/topology-optimization">https://www.autodesk.com/solutions/topology-optimization</a> <a href="http://www.msccsoftware.com/Solutions/Applications/Design-Optimization.aspx">http://www.msccsoftware.com/Solutions/Applications/Design-Optimization.aspx</a>
11	ODESSY	<a href="http://www.ime.auc.dk/research/design/odessy/Ods_index.htm">http://www.ime.auc.dk/research/design/odessy/Ods_index.htm</a>
12	ANSYS	-
13	nTopology	-
14	BESO	<a href="http://www.isg.rmit.edu.au/downloads.html">http://www.isg.rmit.edu.au/downloads.html</a>
15	BOSS quattro	<a href="http://caesam.com/en/pss.php?ID=3&amp;W=products">http://caesam.com/en/pss.php?ID=3&amp;W=products</a>
16	CATOPO	<a href="http://www.catopo.de/index.htm">http://www.catopo.de/index.htm</a>
17	Dynaflow	<a href="http://www.princeton.edu/~dynaflow/index.htm">http://www.princeton.edu/~dynaflow/index.htm</a>
18	Eyeshot	<a href="http://www.devdept.com">http://www.devdept.com</a>
19	FELyX	<a href="http://felyx.sourceforge.net/idea.html">http://felyx.sourceforge.net/idea.html</a>
20	Femap	<a href="http://www.plm.automation.siemens.com/en_in/products/velocity/femap/topography-optimization/index.shtml">http://www.plm.automation.siemens.com/en_in/products/velocity/femap/topography-optimization/index.shtml</a>
21	FEMTools	<a href="http://www.femtools.com/products/ftopt.htm">http://www.femtools.com/products/ftopt.htm</a> <a href="https://www.femtools.com/products/ftopt.htm?gclid=Cj0KCQjw9GCBhDvARIsAFunhsmUPbdkozM_In8ztHA_VBDxvRZBSjQGdMwdbqtHYk89zhUwIT0T-5MaAun3EALw_wcB">https://www.femtools.com/products/ftopt.htm?gclid=Cj0KCQjw9GCBhDvARIsAFunhsmUPbdkozM_In8ztHA_VBDxvRZBSjQGdMwdbqtHYk89zhUwIT0T-5MaAun3EALw_wcB</a>
22	Fomd	<a href="http://www.mkpsd.com/fomd3d.html">http://www.mkpsd.com/fomd3d.html</a>
23	Forcepad	<a href="http://forcepad.sourceforge.net/">http://forcepad.sourceforge.net/</a>
24	FreeFEM++	<a href="http://www.cmap.polytechnique.fr/~allaire/freefem_en.html">http://www.cmap.polytechnique.fr/~allaire/freefem_en.html</a>
25	GPUPop	-
26	Impact	<a href="http://impact.sourceforge.net/">http://impact.sourceforge.net/</a>
27	LS-OPT	<a href="http://www.lstc.com/lsopt.htm">http://www.lstc.com/lsopt.htm</a>
28	OPTISHAPE-TS	<a href="http://www.quint.co.jp/eng/pro/ots/ots_fnc_e.htm">http://www.quint.co.jp/eng/pro/ots/ots_fnc_e.htm</a>
29	PareTO	<a href="http://sciartsoft.com/Products.html">http://sciartsoft.com/Products.html</a>
30	PERMAS 4EDU	<a href="http://www.intes.de/">http://www.intes.de/</a> <a href="https://www.intes.de/edu">https://www.intes.de/edu</a> <a href="https://www.researchgate.net/project/PERMAS4EDU">https://www.researchgate.net/project/PERMAS4EDU</a>

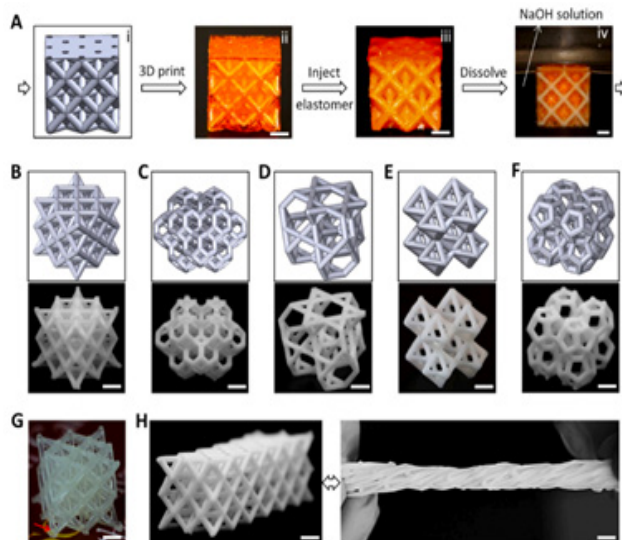
No.	Name	References for more information
31	CAESS ProTOP	<a href="http://www.edibo.si/ess/index.html">http://www.edibo.si/ess/index.html</a> <a href="https://caess.eu/site/Software.html">https://caess.eu/site/Software.html</a> <a href="https://www.pdsol.com/product/topology-optimization/">https://www.pdsol.com/product/topology-optimization/</a>
32	SFE	<a href="http://www.sfe-berlin.de/">http://www.sfe-berlin.de/</a>
33	SmartDO	<a href="http://www.fea-optimization.com/SmartDO/index_e.htm">http://www.fea-optimization.com/SmartDO/index_e.htm</a>
34	TOPLSM	<a href="http://www2.mae.cuhk.edu.hk/~cmdl/download.htm">http://www2.mae.cuhk.edu.hk/~cmdl/download.htm</a>
35	TopOpt	<a href="http://www.topopt.dtu.dk/?q=node/11">http://www.topopt.dtu.dk/?q=node/11</a> <a href="https://www.topopt.mek.dtu.dk/apps-and-software">https://www.topopt.mek.dtu.dk/apps-and-software</a>
36	Topostruct	<a href="http://sawapan.eu/sections/section79_topostruct/download.html">http://sawapan.eu/sections/section79_topostruct/download.html</a>
37	TOPO4ABQ	<a href="http://www.fema.se/">http://www.fema.se/</a>
38	ToPy	<a href="http://code.google.com/p/topy/">http://code.google.com/p/topy/</a>
39	Trinitas	<a href="http://www.solid.iei.liu.se/Offered_services/Trinitas/index.html">http://www.solid.iei.liu.se/Offered_services/Trinitas/index.html</a>
40	SolidThinking	<a href="http://www.solidthinking.com/InspiredNav.aspx?pid=4">http://www.solidthinking.com/InspiredNav.aspx?pid=4</a>
41	Altair Inspire	<a href="https://www.youtube.com/watch?v=crFFDvnlv3k">https://www.youtube.com/watch?v=crFFDvnlv3k</a>
42	Autodesk Fusion 360 Generative Design	-
43	Simufact Additive	-
44	Netfabb	<a href="https://www.3dnatives.com/en/netfabb-software-241120205/">https://www.3dnatives.com/en/netfabb-software-241120205/</a>
45	SOLIDWORKS	<a href="https://www.solidworks.com/media/topology-optimization">https://www.solidworks.com/media/topology-optimization</a> <a href="https://www.grm-consulting.co.uk/solidworks-topology-optimization">https://www.grm-consulting.co.uk/solidworks-topology-optimization</a>
46	OpenLSTO	<a href="http://m2do.ucsd.edu/software/">http://m2do.ucsd.edu/software/</a>



شکل ۲۰ روش های ساخت فرامواد: فرایند جت یا پاشش ماده در سازه ماده با ضرب پواسون منفی [۲۹] (سمت راست) و پلی آمید به روش پخت لیزری انتخابی [۳۰] (سمت چپ).

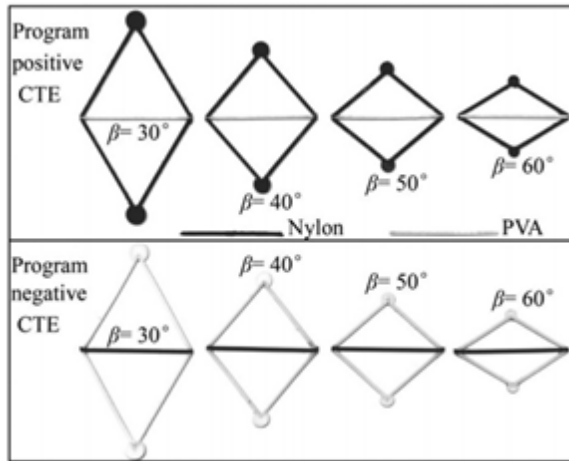


شکل ۲۱ روش های ساخت فرامواد: فرایند مدل سازی رسوب ذوبی برای سازه ساندویچی تحت خمش [۱].



شکل ۱۹ روش های ساخت فرامواد: فرایند پلیمری شدن الاستومرها [۲۸].

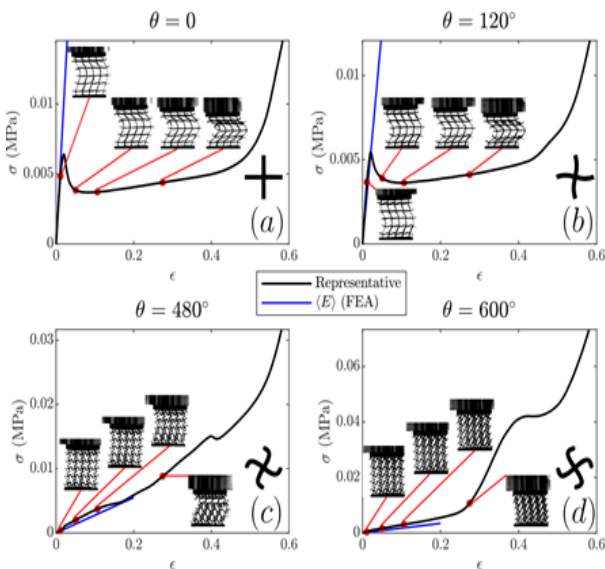




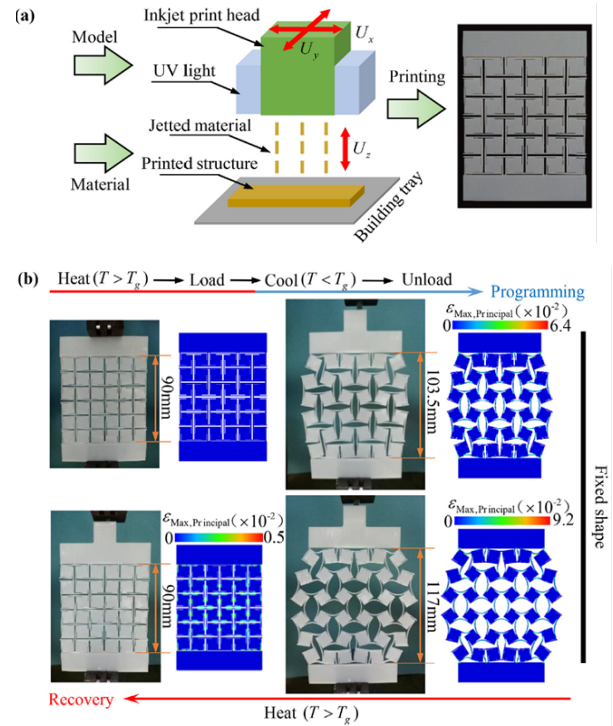
شکل ۲۴ تولید فراماده دوگانه از نایلون و پلی وینیل الکل با چاپگر سه بعدی مدل سازی رسوب ذوبی [۲۴].

شد [۲۴].

آوارز-تریگو (Alvarez-Trejo) و همکاران [۲۵]، با استفاده از نوعی رزین انعطاف پذیر (Flexible Resin) و چاپگر استریولیتوگرافی (SLA: Stereolithography)، نمونه های فراماده را ساختند و با استفاده از آزمون فشار، عملکرد چیدمان های مختلف را بررسی کردند (شکل ۲۵).

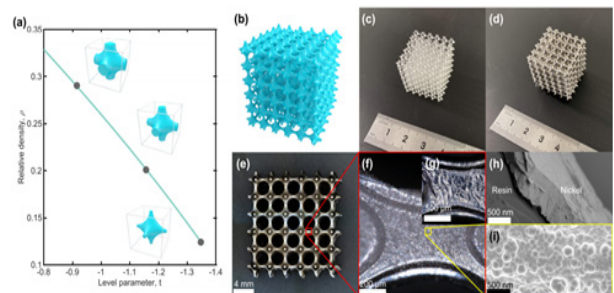


شکل ۲۵ تولید فراماده با چاپگر استریولیتوگرافی و اجرای آزمون های فشار روی هندسه های مختلف [۲۵].

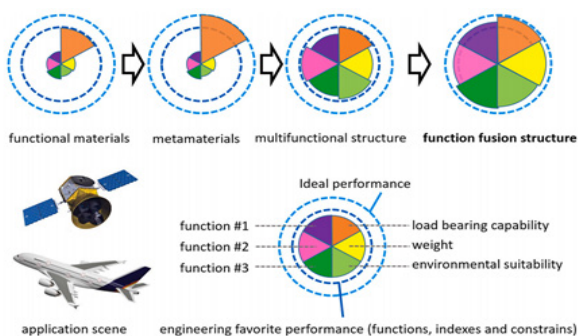


شکل ۲۲ روش های ساخت فرامواد: فرایند مدل سازی رسوب ذوبی برای سازه ساندریجی تحت خمش [۲۰].

استفاده از روش مدل سازی رسوب ذوبی، با چاپگر سه بعدی و دو افشانک همزمان، طبق شکل ۲۴ نشان داده شده است. در این فرایند چاپ، نایلون با افشانک با دمای ۲۳۰ درجه سانتی گراد، قطر ۰/۲۵ میلی متر و ضخامت لایه ۰/۲۳ میلی متر چاپ شد. برای ماده پلی وینیل الکل، دمای افشانک ۲۱۵ درجه سانتی گراد، قطر آن ۰/۴ میلی متر و ضخامت لایه چاپ، ۰/۳۵ میلی متر بود. سرعت چاپ، ۲۰ میلی متر بر ثانیه در نظر گرفته



شکل ۲۳ نمونه های رزینی ساخته شده با چاپگر سه بعدی و قبل و بعد از فرایند پوشش دهی با نیکل [۲۳].



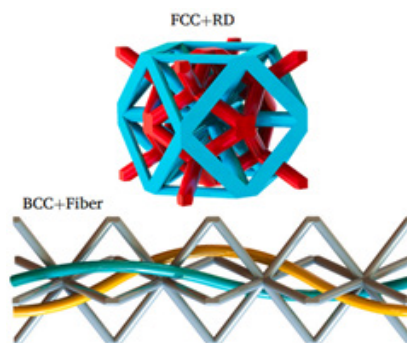
شکل ۲۸ فرایند تولید علم و دانش در زمینه توسعه مواد [۳۲].

انرژی این دو ساختار با یکدیگر مقایسه شده‌اند که در حالت شبکه‌های نفوذی و تودرتو، میزان جذب انرژی (سطح داخل منحنی تنش-کرنش)، به شدت نسبت به حالت پایه فراماده، افزایش می‌یابد.

اما در انتها، فرامواد که در این مقاله، کاربردها، روش‌های طراحی و ساخت آن‌ها معرفی شدند، پایان تحقیقات در دنیا نخواهد بود و همچنان رشد علم و دانش باعث ایجاد مواد جدیدتری خواهد شد که در شکل ۲۸ نمایش داده شده است. لذا معرفی و استفاده از سازه‌های هوشمند با توابع هدف متفاوت، با عملکرد ایده‌آل، با الهام و الگوبرداری از سازه‌های واقعی در طبیعت (تقلید زیستی)، گام بعدی مطالعات خواهد بود.

### ۶ نتیجه‌گیری

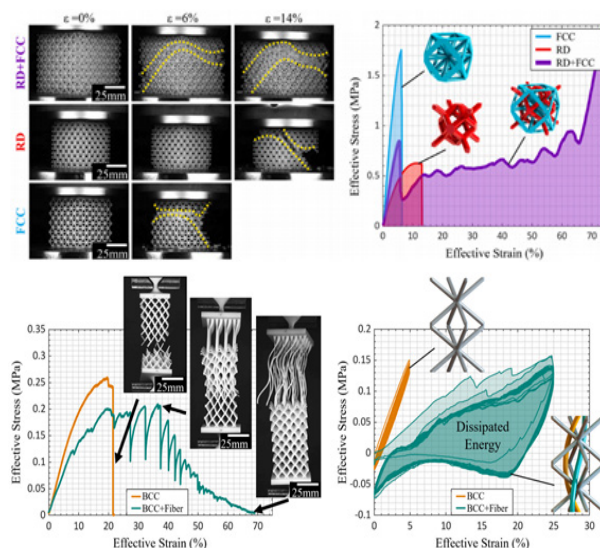
از مزیت‌های مهم فرامواد، می‌توان به هندسه پیچیده برای دستیابی به خواص مواد خاص و غیرمتداول اشاره کرد. از جمله خواص مدنظر، ضریب پواسون صفر یا منفی و ضریب انبساط حرارتی صفر یا منفی است. طراحی و بهینه‌سازی توپولوژی به صورت نرم‌افزاری و همچنین، ساخت این گونه مواد از طریق فنون تولید افزایشی، به کاربرد و توسعه بیشتر این گونه فرامواد، در صنایع مختلف همچون خودرو، پزشکی و هوافضا کمک می‌کند. هر چند، کیفیت سطحی نه‌چندان مناسب قطعات تولیدی به روش ساخت افزایشی، استحکام کم (با الیاف پلیمری) و هزینه زیاد آن، همچنان از معضلات اصلی برای ساخت فرامواد خواهد بود. البته تولید کامپوزیت‌های پلیمری (با استفاده از الیاف کامپوزیتی یا تولید کامپوزیت حین چاپ سه‌بعدی)، می‌تواند یکی از راهکارهای بهبود خواص مکانیکی فرامواد باشد.



شکل ۲۶ ساختارهای جدید فرامواد شامل شبکه‌های نفوذی و تودرتو [۳۱].

### ۵ آینده فرامواد

در کنار استفاده از فناوری فرامواد و البته در گامی فراتر از دانش روز دنیا، استفاده از شبکه‌های نفوذی و تودرتو (IPL: Interpenetrating Lattice)، می‌تواند باعث افزایش عملکرد مکانیکی سازه شوند. با الگوبرداری از ساختارهای موجود در ریزساختار مواد مثل FCC (Face-Centered Cubic) و همچنین، BCC (Body-Centered Cubic)، می‌توان پیشنهاداتی را برای هندسه‌های جدید فرامواد ارائه کرد. دو نوع پیشنهادی این گونه ساختارها، شامل RD+FCC (RD: Rhombic Dodecahedron) و BCC+Fiber (فیبر)، در شکل ۲۶ توسط وایت (White) و همکاران ارائه شده است [۳۱]. در شکل ۲۷ نیز، نتایج جذب



شکل ۲۷ مقایسه جذب انرژی در ساختارهای جدید فرامواد شامل شبکه‌های نفوذی و تودرتو [۳۱].

## مراجع

1. Askari M., Hutchins D.A., Thomas P.J., Astolfi L., Watson R.L., Abdi M., Ricci M., Laureti S., Nie L., Freear S., Wildman R., Tuck C., Clarke M., Woods E., Clare A.T., Additive Manufacturing of Metamaterials: A Review, *Additive Manufacturing*, 36, 101562, **2020**.
2. Cai W., ShalaeV., Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications, Springer, USA, **2010**.
3. Xie Y., Ye S., Reyes C., Sithikong P., Popa B.I., Wiley B.J., Cummer S.A., Microwave Metamaterials Made by Fused Deposition 3D Printing of a Highly Conductive Copper-based Filament, *Applied Physics Letters*, 110, 181903, **2017**.
4. Hedayati M.K., Javaherirahim M., Mozooni B., Abdelaziz R., Tavassolizadeh A., Chakravadhanula V.S.K., Zaporozhchenko V., Strunkus T., Faupel F., Elbahri M., Design of a Perfect Black Absorber at Visible Frequencies using Plasmonic Metamaterials, *Advanced Materials*, 23, 5410-5414, **2011**.
5. Hermatschweiler M., Ledermann A., Ozin G.A., Wegener M., Von Freymann G., Fabrication of Silicon Inverse Woodpile Photonic Crystals, *Advanced Functional Materials*, 17, 2273-2277, **2007**.
6. Staude I., Thiel M., Essig S., Wolff C., Busch K., Von Freymann G., Wegener M., Fabrication and Characterization of Silicon Woodpile Photonic Crystals with a Complete Bandgap at Telecom Wavelengths, *Optical Letters*, 35, 1094-1096, **2010**.
7. Joannopoulos J.D., Villeneuve P.R., Fan S., Photonic Crystals: Putting A New Twist on Light, *Nature*, 386, 143-149, **1997**.
8. Ziolkowski R.W., Heyman E., Wave Propagation in Media Having Negative Permittivity and Permeability, *Physics Review E*, 64, 15, **2001**.
9. Engheta N., Ziolkowski R.W., Metamaterials: Physics and Engineering Explorations, John Wiley and Sons, USA, **2006**.
10. Di Falco A., Ploschner M., Krauss T.F., Flexible Metamaterials at Visible Wavelengths, *New Journal of Physics*, 12, 113006, **2010**.
11. Kruisova A., Sevcik M., Seiner H., Sedlak P., Roman-Manso B., Miranzo P., Belmonte M., Landa M., Ultrasonic Bandgaps in 3D-Printed Periodic Ceramic Microlattices, *Ultrasonics*, 82, 91-100, **2018**.
12. Fu X.F., Li G.Y., Lu M.H., Lu G., Huang X., A 3D Space Coiling Metamaterial with Isotropic Negative Acoustic Properties, *Applied Physics Letters*, 111, 251904, **2017**.
13. Moleron M., Serra-Garcia M., Daraio C., Acoustic Fresnel Lenses with Extraordinary Transmission, *Applied Physics Letters*, 105, 114109, **2014**.
14. Frenzel T., Kadic M., Wegener M., Three-Dimensional Mechanical Metamaterials with a Twist, *Science*, 358, 1072-1074, **2017**.
15. Kadic M., Buckmann T., Schittny R., Gumbsch P., Wegener M., Pentamode Metamaterials with Independently Tailored Bulk Modulus and Mass Density, *Applied Physics Reviews*, 2, 054007, **2014**.
16. Wang Q., Jackson J.A., Ge Q., Hopkins J.B., Spadaccini C.M., Fang N.X., Lightweight Mechanical Metamaterials with Tunable Negative Thermal Expansion, *Physics Review Letters*, 117, 175901, **2016**.
17. Bauer J., Hengsbach S., Tesari I., Schwaiger R., Kraft O., High-Strength Cellular Ceramic Composites with 3D Microarchitecture, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111, 2453-2458, **2014**.
18. Liu K., Han L., Hu W., Ji L., Zhu S., Wan Z., Yang X., Wei Y., Dai Z., Zhao Z., Li Z., Wang P., Tao R., 4D Printed Zero Poisson's Ratio Metamaterial with Switching Function of Mechanical and Vibration Isolation Performance, *Materials and Design*, 196, 109153, **2020**.
19. Wei Y.L., Yang Q.S., Ma L.H., Tao R., Shang J.J., Design and Analysis of 2D/3D Negative Hydration Expansion Metamaterial Driven by Hydrogel, *Materials and Design*, 1196, 109084, **2020**.
20. Wei Y.L., Yang Q.S., Tao R., SMP-based Chiral Auxetic Mechanical Metamaterial with Tunable Bandgap Function, *International Journal of Mechanical Sciences*, 195, 106267, **2021**.
21. Zhao W., Zhu J., Liu L., Leng J., Liu Y., Analysis of Small-Scale Topology and Macro-Scale Mechanical Properties of Shape Memory Chiral-Lattice Metamaterials, *Composite*

- Structures*, 262, 113569, **2021**.
22. Ye M., Li H., Cai X., Gao L., Zhang A., Zhao Z., Progressive Design of Gradually Stiffer Metamaterial using Surrogate Model, *Composite Structures*, 264, 113715, **2021**.
23. Zheng X., Guo X., Watanabe, A Mathematically Defined 3D Auxetic Metamaterial with Tunable Mechanical and Conduction Properties, *Materials and Design*, 198, 109313, **2021**.
24. Wei K., Xiao, X., Chen J., Wu Y., Li M., Wang Z., Additively Manufactured Bi-Material Metamaterial to Program a Wide Range of Thermal Expansion, *Materials and Design*, 198, 109343, **2021**.
25. Alvarez-Trajo A., Cuan-Urquizo E., Roman-Flores A., Trapaga-Martinez L.G., Alvarado-Orzco J.M. Bezier-based Metamaterials: Synthesis, Mechanics and Additive Manufacturing, *Materials and Design*, 199, 109412, **2021**.
26. Hu W., Ren Z., Wan Z., Qi D., Cao X., Li Z., Wu W., Tao R., Li Y., Deformation Behavior and Band Gap Switching Function of 4D Printed Multi-Stable Metamaterials, *Materials and Design*, 200, 109481, **2021**.
27. Garland A.P., White B.C., Jensen S.C., Boyce B.L., Pragmatic Generative Optimization of Novel Lattice Metamaterials with Machine Learning, *Materials and Design*, 203, 109632, **2021**.
28. Meza L.R., Greer J.R., Mechanical Characterization of Hollow Ceramic Nanolattices, *Journal of Materials Science*, 49, 2496-2508, **2014**.
29. Li T., Hu X., Chen Y., Wang L., Harnessing Out-of-Plane Deformation to Design 3D Architected Lattice Metamaterials with Tunable Poisson's Ratio, *Science Reports*, 7, 8949, **2017**.
30. Clausen A., Wang F., Jensen J.S., Sigmund O., Lewis J.A., Topology Optimized Architectures with Programmable Poisson's Ratio over Large Deformations, *Advanced Materials*, 27, 5523-5527, **2015**.
31. White B.C., Garland A., Alberdi R., Boyce B.L., Interpenetrating Lattices with Enhanced Mechanical Functionality, *Additive Manufacturing*, 38, 101741, **2021**.
32. Yuan X., Chen M., Yao Y., Guo X., Huang Y., Peng Z., Xu B., Lv B., Tao R., Duan S., Liao J., Yao K., Li Y., Lei H., Chen X., Hong G., Fang D., Recent Progress in the Design and Fabrication of Multifunctional Structures based on Metamaterials, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 25, 100883, **2021**.

## واژه‌های کلیدی:

جامدهای میکرومتخلخل،  
ساختارهای متخلخل  
آلی-فلزی،  
پلیمرهای آلی  
میکرومتخلخل،  
MOP

# چارچوب‌های پلیمرهای آلی میکرومتخلخل

عاطفه نصراصفهانی، فاطمه رفیع منزلت\*

اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده‌ی شیمی، گروه شیمی پلیمر

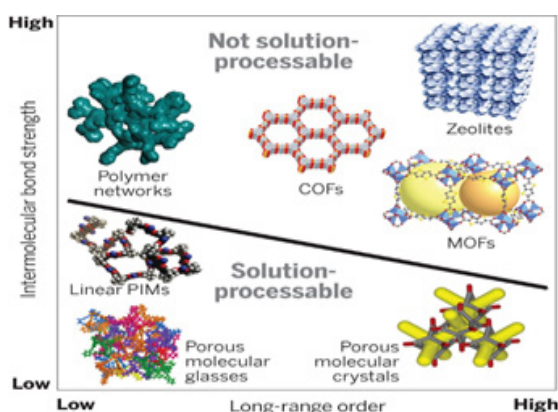
## چکیده ...

جامدهای میکرومتخلخل دسته مهمی از مواد با اندازه منافذ کمتر از ۲ نانومتر هستند که در دهه‌های اخیر مورد توجه فراوان قرار گرفته‌اند. توسعه چارچوب‌های آلی-فلزی میکرومتخلخل (MOFs) و خواص منحصر به فرد آن‌ها منجر به جلب توجه بیشتر به سمت سایر جامدهای میکرومتخلخل با تنوع و تطبیق پذیری بیشتر گشت. پلیمرهای آلی میکرومتخلخل (MOPs) موادی هستند که از عناصر سبک و غیرفلزی جدول تناوبی تشکیل شده‌اند. این مواد قابلیت بالایی را در کاربردهایی نظیر: ذخیره‌سازی و انتقال مواد، انرژی، تصفیه، جداسازی و کاتالیزورها نشان می‌دهند. تنوع ساختاری بالاتر به دلیل تنوع مونومرها و روش‌های سنتز، پایداری فیزیکی-شیمیایی، کنترل اندازه حفره و عاملیت سطح حفره، امکان سنتز در مقیاس بزرگ، قابلیت جداسازی و جذب بیشتر و بازیافت راحت‌تر از مزایای آن‌ها نسبت به MOFs است. MOPها به چهار دسته کلی تقسیم می‌شوند که شامل: پلیمرهای میکرومتخلخل مزدوج (CMPs)، پلیمرهای ذاتاً میکرومتخلخل (PIMs)، پلیمرهای متخلخل با درصد اتصالات شبکه‌ای بالا (HCPS) و چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs) هستند. از بین این مواد، COFها آرایش یافته و بلوری هستند و بقیه، ساختار آمورف و بی‌نظم دارند. در این مقاله ابتدا به انواع ساختارهای متخلخل، سنتز و کاربرد آن‌ها اشاره می‌شود و سپس به پلیمرهای آلی میکرومتخلخل به‌طور خاص، همراه با مرور مثال‌هایی از مقالات پرداخته می‌شود.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

frafiemanzelat@chem.ui.ac.ir





شکل ۱ تصاویر سه بعدی انواع ساختارهای میکرومتخلخل [۳].

دارای ساختاری بلوری و آرایش یافته هستند، بقیه، ساختاری آمورف و بی نظم دارند (شکل ۱) [۳].

## ۲-۲ دسته بندی مواد متخلخل از نظر اندازه منافذ

از نظر اندازه حفره مواد متخلخل در صورتی که (۱) اندازه منافذ از ۲ نانومتر کمتر باشد، جزو مواد میکرومتخلخل (۲) اندازه منافذ بین ۲ تا ۵۰ نانومتر باشد جزو مواد مزومتخلخل (۳) اندازه منافذ بیشتر از ۵۰ نانومتر باشد جزو مواد ماکرومتخلخل دسته بندی می شوند. اصطلاح نانومتخلخل معمولاً به مواد میکرومتخلخل و مزومتخلخل تعلق می گیرد [۴].

## ۲-۳ دسته بندی شبکه های متخلخل پلیمری

شبکه های متخلخل پلیمری از نظر مورفولوژی به دو دسته تقسیم می شوند: (۱) شبکه های بلوری و (۲) شبکه های آمورف. شبکه های متخلخل بلوری از ساختارهای کاملاً منظم با اندازه منافذ یکنواخت تشکیل شده اند که اندازه و ابعاد این منافذ به ساختار مونومرهای تشکیل دهنده آن بستگی دارد. پلیمرهای متخلخل بلوری معمولاً از پیوندهای برگشت پذیر تشکیل شده اند که واکنش های تراکمی برگشت پذیر امکان تشکیل محصول پایدار از نظر ترمودینامیکی را فراهم می کنند. مواد آلی میکرومتخلخل بلوری، منافذ منظم خوبی دارند اما بلورینگی لزوماً پیش نیاز ساختارهای با تخلخل بالا نیست. در واقع برخی از بالاترین مقادیر سطح منفذ اندازه گیری شده با آزمون BET که دال بر تخلخل بالا است، مربوط به ساختارهای پلیمری آمورف بوده است. شبکه های پلیمری آمورف دارای ساختارهای بی نظمی هستند و دامنه اندازه منافذ آن ها وسیع تر است اما برخی از شبکه های آمورف توزیع اندازه منافذ باریکی دارند [۵].

## ۱ مقدمه

مواد متخلخل، ترکیبی از فاز جامد و منافذی است که در بین فاز جامد شکل می گیرند. ویژگی های اصلی مواد متخلخل که وابسته به منافذ آن است شامل: تخلخل، اندازه و توزیع منافذ، شکل و مورفولوژی منافذ، عاملیت سطح منافذ و مساحت سطح ویژه آن است. تخلخل مهم ترین عاملی است که مستقیماً روی خواص مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی این مواد تأثیر می گذارد. مواد متخلخل به طور گسترده در اطراف ما وجود داشته، نقش های اساسی و متنوعی در بسیاری از جنبه های زندگی دارند. از جمله زمینه های کاربردی این مواد می توان به: مدیریت انرژی، میرایش لرزش ها، ذخیره گازها، عایق حرارتی، جذب صدا، فوم ها، ساختارهای ساندویچی، کامپوزیت های خودترمیم، سوانگاری (کروماتوگرافی)، تبادل یون، کاتالیزور، جداسازی، غشا و صافی، جذب، تصفیه مایعات و گازها، استفاده در سامانه های رهایش دارو، مهندسی بافت، حسگرها، تهیه نانومواد، سلول های خورشیدی و... اشاره کرد که دلیل اهمیت علمی و صنعتی مطالعه آن ها را آشکار می کند. جامدهای متخلخل با وجود سبکی، از استحکام ساختاری نسبتاً بالا و تراکم جرمی کمی برخوردارند و مثل بسیاری از ساختارهای متخلخل طبیعی مانند چوب و استخوان رفتار می کنند [۱، ۲].

## ۲ دسته بندی مواد متخلخل

### ۲-۱ دسته بندی مواد متخلخل از نظر ساختار

اسکلت ساختاری مواد متخلخل مثل زئولیت ها و سیلیکات های مزومتخلخل و مواد آلی-فلزی (MOFs) یا پلیمرهای کوردینه شده فلزی (PCPs) از ساختارهای معدنی است و اخیراً مواد متخلخل از نوع چارچوب های آلی متخلخل (POFs) ساختارهایی از جنس مواد آلی را نیز شامل می شوند. مواد آلی متخلخل به دو دسته عمده تقسیم می شوند: (۱) ساختارهای کووالانسی (۲) ساختارهای غیر کووالانسی. ساختارهای آلی قفس مانند بلوری، جزو ساختارهای غیر کووالانسی مواد آلی متخلخل محسوب می شوند. ساختارهای پلیمری آلی متخلخل شامل: (۱) پلیمرهای با درصد اتصالات شبکه ای بالا (HCPS) (۲) پلیمرهای ذاتاً متخلخل (PIMs) (۳) چارچوب های آلی کووالانسی (COFs) (۴) ساختارهای آروماتیکی متخلخل (PAFs) و (۵) پلیمرهای میکرومتخلخل مزدوج (CMPs) هستند. ساختارهای کووالانسی مواد آلی متخلخل دارای تخلخل بالا بوده، متشکل از عناصر سبک و اتصالات کووالانسی قوی هستند. به جز COFs که

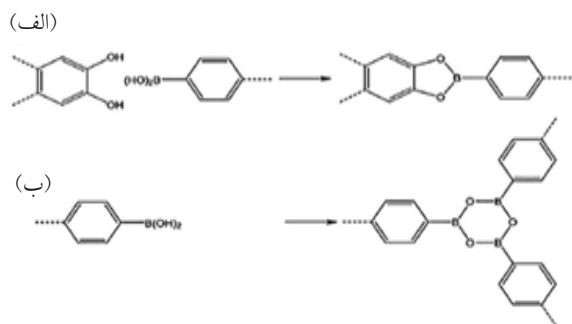
پلیمرهای آلی میکرومتخلخل به طور کامل از عناصر سبک و غیرفلزی مثل کربن، هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن و بور تشکیل شده‌اند و با بهره‌مندی از روش‌های سنتزی آشنا و ساده شیمی آلی در حال تبدیل شدن به گروه مهمی از مواد میکرومتخلخل هستند. این ساختارها نسبت به سایر جامدهای متخلخل دارای مزایایی هستند از جمله: (۱) انتخاب وسیعی از مونومرها، که امکان ایجاد گروه‌های عاملی مختلفی را در دیواره منافذ فراهم می‌کند. (۲) شبکه‌های پلیمری میکرومتخلخل می‌توانند با استفاده از بلوک‌های ساختاری و واکنش‌های آلی متنوع تشکیل شوند که باعث انعطاف‌پذیری و تنوع ساختار برای دستیابی به خواص مطلوب در منافذ می‌شود. (۳) تهیه آن‌ها، فناوری مقیاس‌پذیری است و در حال حاضر سامانه‌هایی وجود دارد که به صورت تجاری در مقیاس بزرگ تولید می‌شوند [۸].

#### ۴-۱ روش‌های سنتز پلیمرهای آلی میکرومتخلخل

در سال‌های اخیر، چندین نوع واکنش برای توسعه انواع MOP استفاده شده است. اساس سنتز COFها بعضی از واکنش‌های تراکمی است. COF-5 از طریق واکنش تراکمی اسیدهای بروئیک و دی‌ال‌ها با تشکیل حلقه‌های بروکسین ایجاد می‌شود و COF-1 از واکنش خودتراکمی اسیدهای بروئیک تشکیل می‌شود. این واکنش‌های تراکمی برگشت‌پذیر بوده، باعث تشکیل محصولی کاملاً پایدار از نظر ترمودینامیکی می‌شود (شکل ۳) [۹].

در سنتز پلیمرهای ذاتاً متخلخل واکنش تشکیل حلقه‌ی دی‌اکسان مطرح است. تشکیل حلقه‌ی دی‌اکسان، بین یک مونومر ارتو دی‌هیدروکسی و یک مونومر ارتو دی‌هالید (معمولاً دی‌فلوئورید و در بعضی موارد دی‌کلرید) رخ می‌دهد (شکل ۴) [۱۰].

برای سنتز پلیمرهای متخلخل با درصد اتصالات شبکه‌ای بالا



شکل ۳ واکنش تشکیل COFها (الف) COF-5 (تشکیل حلقه‌ی بروکسین) و (ب) COF-1 (تشکیل حلقه‌ی بروکسین) [۹].

#### ۳ ساختارهای متخلخل آلی-فلزی

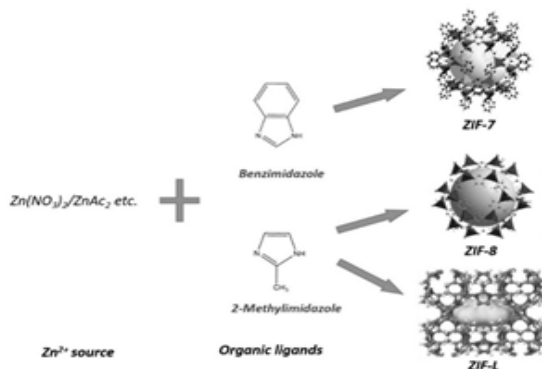
##### (Metal Organic Frameworks (MOFs))

ساختارهای آلی فلزی، از یون‌های فلزی یا خوشه‌های کوردینه‌شده به لیگاندهای آلی تشکیل شده‌اند و ساختارهای یک، دو یا سه‌بعدی را تشکیل می‌دهند. این نوع ساختارها را می‌توان زیرمجموعه پلیمرهای کوردینه‌شده با ساختار متخلخل در نظر گرفت. در این نوع ساختارها لیگاندهای آلی معمولاً به عنوان بست عمل می‌کنند و باعث اتصال یون‌ها و خوشه‌های فلزی در ساختار می‌شوند. اساس سنتز این ساختارها بر پایه مخلوط دو محلول حاوی فلز و ماده آلی در فاز مایع در حضور حلال خالص یا مجموعه‌ای از چند حلال است. طیف وسیعی از اتم‌های فلزی در شرایط اکسیدی و پایدار خود مانند فلزات واسطه، فلزات اصلی یا فلزات خاک‌های کمیاب برای تهیه چارچوب‌های آلی-فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرند. ساختارهای MOF معمولاً بیشترین کاربرد را در ذخیره‌گازهایی مثل هیدروژن و دی‌اکسیدکربن دارند. از دیگر کاربردهای آن‌ها تصفیه و جداسازی گازها، کاربرد به عنوان کاتالیزور، ابررساناها و رهایش دارو است. با وجود کاربرد گسترده، معایبی از قبیل انتخاب‌پذیری کم در جداسازی، ظرفیت جذب کم، غیرقابل بازیافت بودن و تنوع محدود شکل حفره دارند که استفاده از آن‌ها را در بعضی از موارد محدود می‌کند (شکل ۲) [۶،۷].

#### ۴ پلیمرهای آلی میکرومتخلخل

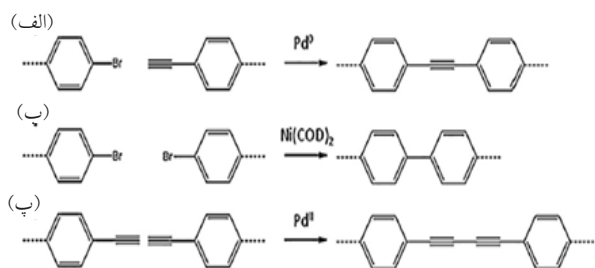
##### (Microporous Organic Polymers (MOP))

ساختارهای پلیمری آلی میکرومتخلخل همان‌طور که اشاره شد شامل: چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs)، پلیمرهای ذاتاً میکرومتخلخل (PIMs)، پلیمرهای با درصد اتصالات شبکه‌ای بالا (HCPS) و پلیمرهای میکرومتخلخل مزدوج (CMPs) هستند.



شکل ۲ تصویر سه‌بعدی ساختارهای متخلخل آلی-فلزی [۶].

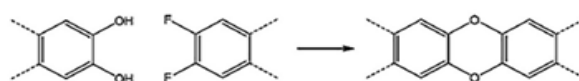
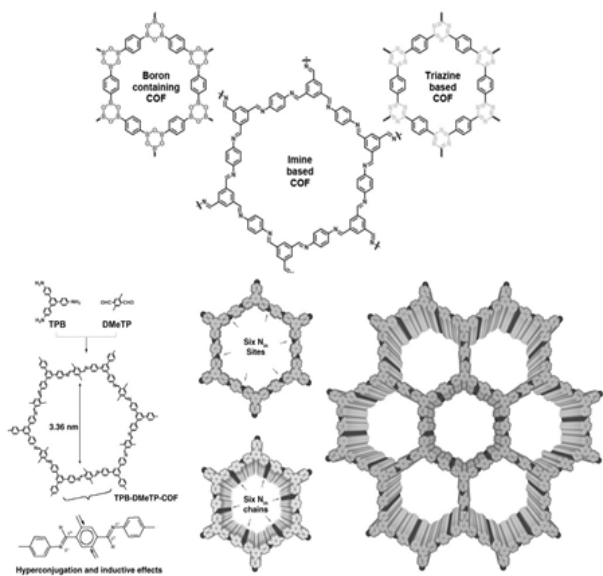




شکل ۶ واکنش های سنتز پلیمرهای میکرومتخلخل مزدوج (الف) واکنش جفت شدن سونوگاشیرا، (ب) واکنش جفت شدن یاماموتو و (پ) واکنش جفت شدن اکسایشی [۱۲].

مختلفی از قبیل: ذخیره و جداسازی گاز، کاتالیزورها، حسگرها، جذب مولکول های کوچک و سامانه های تحویل دارو، کاربرد دارند (شکل ۷) [۱۳، ۱۴].

ساده ترین دسته از این مواد COF-1 است که از طریق واکنش خودتراکمی بنزن ۱،۴- دی برونیک اسید با حذف آب تشکیل می شود. ساختار آن آرایشی شش ضلعی از حلقه های بنزن است که توسط حلقه های  $\text{B}_3\text{O}_3$  به هم متصلند (شکل ۸) [۱۴]. ساختار COF-5 مشابه COF-1 آرایش شش ضلعی داشته و از واکنش تراکمی بین ۱،۴-دی برونیک اسید و هگزا هیدروکسی تری فنیلن که توسط اتصالات  $\text{BC}_2\text{O}_2$  به هم متصل شده اند، تشکیل می شود [۱۵].



شکل ۴ سنتز پلیمر ذاتاً متخلخل از طریق واکنش تشکیل حلقه ی دی اکسان [۱۰].

(HCPS)، واکنش آلکیل دار کردن فریدل-کرافت معمولاً کاربرد دارد (شکل ۵) [۱۱].

اساس تشکیل پلیمرهای میکرومتخلخل مزدوج، واکنش هایی است که در شکل ۶ مشاهده می شود. این واکنش ها شامل واکنش جفت شدن سونوگاشیرا (که در طی آن یک آلکین با یک آریل یا وینیل هالید در حضور کاتالیزور پالادیم واکنش می دهند)، جفت شدن یاماموتو (که در آن پیوندهای کربن-کربن از ترکیبات آریل هالوژن دار در حضور کاتالیزور فلزی تشکیل می شوند) و جفت شدن اکسایشی (واکنشی که معمولاً در حضور کاتالیزور فلزی انجام می شود و در طی آن دو ترکیب از طریق واکنش اکسایش به هم متصل می شوند) است [۱۲].

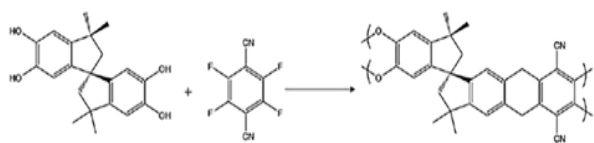
## ۲-۴ ساختارهای آلی کووالانسی

### (Covalent Organic Frameworks (COFs))

ساختارهای آلی کووالانسی، جامدهای آلی دو یا سه بعدی با ساختارهای متنوعی از بلوک های ساختمانی اند که با پیوندهای قوی کووالانسی به هم متصل شده اند. COF ها متخلخل و بلوری اند و به طور کامل از عناصر سبک هیدروژن، بور، کربن، نیتروژن و اکسیژن تشکیل شده اند که با موادی مثل الماس، گرافیت و بورنیتريد شناخته شده اند. تهیه مواد COF از بلوک های ساختمانی، ساختارهایی را ایجاد می کند که کاربردهای متنوعی در تهیه مواد سبک وزن دارند. اولین ساختارهای آلی کووالانسی که COF-1 و COF-5 نام گرفتند، تحت شرایط حلال-گرمایی معمولاً با استفاده از مخلوط دی اکسان/ مزیتیلن سنتز شدند. روش های دیگری مانند میکروویو، یون گرمایی، سونوشیمی نیز استفاده می شوند. با توجه به خواص این مواد، در زمینه های



شکل ۵ سنتز پلیمر متخلخل با درصد اتصالات شبکه ای بالا از طریق واکنش آلکیل دار کردن فریدل-کرافت [۱۱].



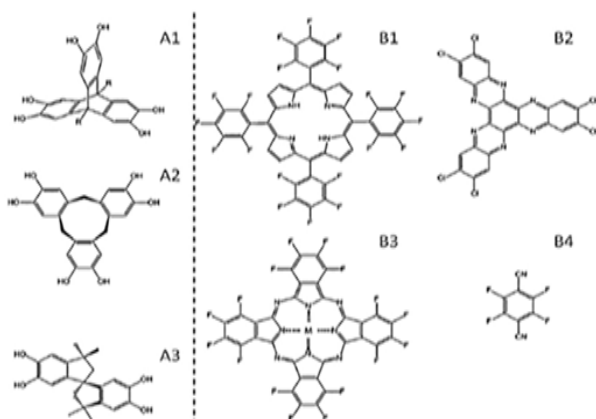
شکل ۹ واکنش سنتز پلیمر ذاتاً متخلخل خطی [۱۶].

#### ۴-۴ پلیمرهای متخلخل با اتصالات شبکه‌ای بالا Hyper-Crosslinked Polymers (HCPs)

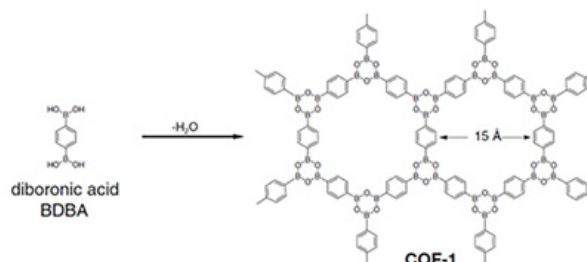
پلیمرهای متخلخل با میزان اتصالات شبکه‌ای بالا (HCPs)، از جمله اولین مواد کاملاً میکرومتخلخل آلی با خواص جالب توجه هستند. اساس ساخت HCPها مانند سایر مواد شبکه‌ای است (مثل رزین‌های ماکرومتخلخل) اما گسترش اتصالات شبکه در این مواد باعث می‌شود که شبکه کاملاً سخت شده، به راحتی دچار فروپاشی نشود. در نتیجه منجر به ساختاری با اندازه منافذ کوچک و سطح و حجم زیاد تخلخل می‌شود (شکل ۱۱) [۱۹]. یکی از اولین پلیمرهای آلی میکرومتخلخل سنتز شده از مونومرهای غیراستایرنی، HCPهای کاربینول است که ناحیه سطحی تا  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  نشان می‌دهد. برای سنتز این مواد ابتدا از طریق واکنش لیتیشن، ترکیب دی‌بروموبای فنیل، لیتیم دار شده و سپس با اضافه کردن دی‌متیل کربنات منجر به اتصال بای فنیل‌ها از طریق گروه‌های C-OH شده و باعث ایجاد ساختار پلیمر میکرومتخلخل شبکه‌ای با درصد اتصالات بالا می‌شود (شکل ۱۲) [۱۹،۲۰].

#### ۴-۵ پلیمرهای میکرومتخلخل مزدوج Conjugated Microporous Polymers (CMPs)

این پلیمرها را می‌توان زیرمجموعه‌ای از پلیمرهای (HCPs)



شکل ۱۰ ساختار مونومرهای تشکیل دهنده پلیمرهای ذاتاً متخلخل شبکه‌ای [۱۷،۱۸].

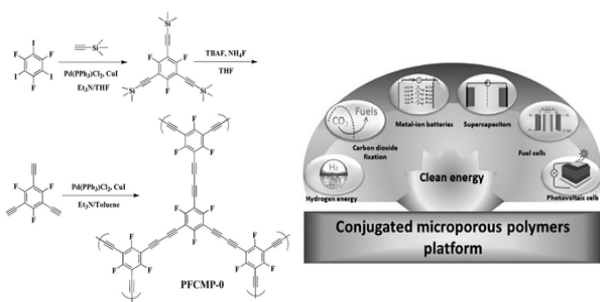


شکل ۸ تشکیل ساختار COF-1 از طریق واکنش خودتراکمی بنزن ۴،۱ دی برونیک اسید [۱۴].

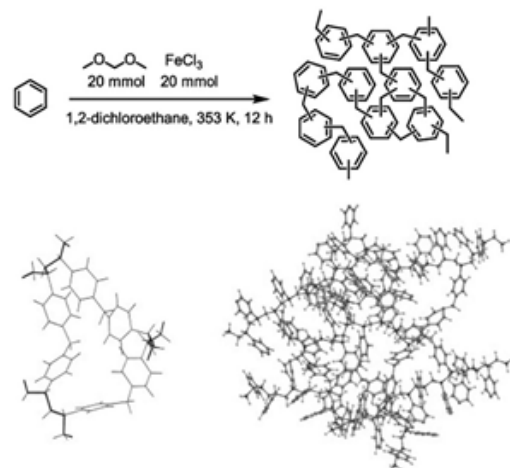
#### ۳-۴ پلیمرهای ذاتاً میکرومتخلخل (Polymers of intrinsic microporosity (PIMs))

برای سنتز این دسته از پلیمرهای نانومتخلخل، از واکنش تراکمی غیر برگشت پذیر استفاده می‌شود که در نهایت زنجیرهای پلیمری در حالت جامد به طور غیر موثری در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. بدین معنی که زنجیرها در حالت کاملاً فشرده قرار نمی‌گیرند و بین آن‌ها فضای خالی وجود دارد. تخلخل در این پلیمرها ناشی از وجود مونومرهای سخت و خمیده‌ای است که دارای اتم کربن چهاروجهی هستند که در نهایت باعث ایجاد محل احتمالی خالی بین زنجیرهای درهم تابیده پلیمر (حفره) می‌شود. این حفره باعث می‌شود که زنجیرهای پلیمر نتوانند فضا را به طور موثر پر کنند و باعث ایجاد حجم آزاد بین زنجیرهای پلیمر شده و در نهایت با خروج حلال باعث ایجاد تخلخل در پلیمر می‌شود. این پلیمرها در کاربردهایی نظیر ذخیره گازها، جداسازی و به عنوان کاتالیزور قابلیت بالایی دارند. از واکنش تشکیل دی‌اکسان بین مونومر ارتو-دی-هیدروکسی و مونومر ارتو-دی‌هالید (که معمولاً از دی‌فلوئورید یا دی‌کلرید است) برای تشکیل پلیمر خطی ذاتاً متخلخل استفاده می‌شود و در صورتی که یکی از مونومرها بیشتر از دو جفت هالید داشته باشد پلیمر ذاتاً متخلخل شبکه‌ای تشکیل می‌شود. در شکل ۹ از واکنش بین مونومر ارتو-دی‌هیدروکسی ارزان و در دسترس که به دلیل داشتن اتم کربن چهاروجهی، ساختار خمیده‌ای دارد و می‌تواند باعث ایجاد محل خالی در زنجیرهای پلیمر شود و مونومر ارتو-دی‌فلوئورید برای تهیه پلیمر ذاتاً متخلخل خطی استفاده شده است [۱۶].

اولین پلیمرهای ذاتاً متخلخل سنتزی بر پایه‌ی فتالوسیانین‌ها (B3) و پورفیرین‌ها (B1) بودند. همان‌طور که مشاهده می‌شود این مونومرها بیشتر از یک جفت هالید در ساختار خود دارند و در نتیجه منجر به تشکیل پلیمرهای ذاتاً متخلخل شبکه‌ای می‌شوند (شکل ۱۰) [۱۷،۱۸].



شکل ۱۳ مثالی از واکنش سنتز CMP و کاربردهای آن.



شکل ۱۱ ساختار پلیمر متخلخل با درصد اتصالات شبکه‌ای بالا [۱۹].

کربن و ترکیبات مضر ناشی از سوزاندن سوخت‌های فسیلی به کار رود [۲۲-۲۴]. (۳) در صنعت با تولید غشا از این گونه مواد برای جداسازی گازی به خصوص، از سایر گازها به کار می‌رود [۲۵]. (۴) در ذخیره و تبدیل انرژی که در تهیه سلول‌های خورشیدی کاربرد دارد. (۵) جذب بخارات ید که اهمیت ویژه‌ای در جذب ید رادیواکتیو ناشی از زباله‌های هسته‌ای دارد. (۶) استفاده در مخازن‌های دو لایه (۷) استفاده به عنوان کاتالیزورهای ناهمگن که کاربرد ویژه‌ای در واکنش‌های آلی دارند (این کاتالیزورها نسبت به کاتالیزورهای فلزی همگن ارزان تر بوده، قابل بازیافت نیز هستند) [۲۶]. (۸) تصفیه آب که اهمیت زیادی در صنعت برای حذف رنگ‌های آلی و یون‌های سمی آب دارد [۲۷] می‌توان اشاره کرد [۲۷-۲۲].

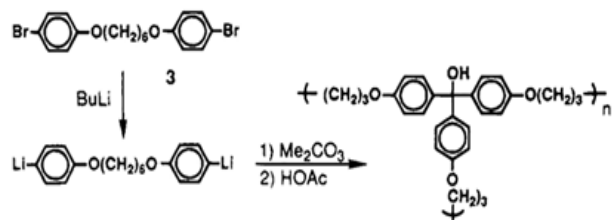
خواص انتخابی جذب گاز پلیمرهای آلی متخلخل به منظور کاربرد آن‌ها در زمینه جداسازی و ذخیره گازها اهمیت ویژه‌ای دارد. از این رو در پژوهشی که توسط ساداک انجام گرفت، سه نوع چارچوب میکرومتخلخل پلیمری از واکنش دی‌کاربازول با سه نوع اتصال‌دهنده دی‌متوکسی متان، دی‌متوکسی بنزن و سیانوریک کلرید سنتز و پس از تحلیل، خواص جذب گاز آن‌ها برای گازهای  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  و همچنین جذب گاز انتخابی آن‌ها برای گازهای  $CO_2/O_2$ ,  $CO_2/N_2$  مختلف مورد بررسی قرار گرفت. از مقایسه نتایج حاصل از این پژوهش می‌توان پی‌برد که روش پلیمرشدن و نوع اتصال‌دهنده تأثیر به‌سزایی بر خصوصیات جذب گاز و جداسازی پلیمرهای متخلخل دارد [۲۲].

پلیمرهای متخلخل شبکه‌ای با درصد اتصالات شبکه‌ای بالا به دلیل مزیت‌های ویژه‌ای که در انتخاب مونومر، پایداری حرارتی، سطح زیاد، شرایط واکنش و ... دارند، دسته مهمی از پلیمرهای آلی متخلخل محسوب می‌شوند. لذا در پژوهشی جمال محمد و همکارانش دو نوع پلیمر متخلخل با درصد اتصالات

دانست. این دسته از پلیمرها از چندین پیوند کربن-کربن و حلقه‌های آروماتیکی تشکیل شده‌اند که در نهایت شبکه مزدوج وسیعی را شکل می‌دهند. در نتیجه این پلیمرها خواص شناخته‌شده‌ی پلیمرهای خطی مزدوج را به همراه مزایای متخلخل بودن دارند. اولین پلیمرهای میکرومتخلخل مزدوج در سال ۲۰۰۷ گزارش شدند و از واکنش جفت شدن سونوگاشیرا برای اتصال هالیدهای آروماتیکی به آلکین‌های آروماتیک استفاده شد و منجر به تشکیل شبکه‌های پلی‌اریلن‌اتیلن شد (شکل ۱۳) [۲۱].

## ۵ برخی پژوهش‌ها در زمینه تهیه و کاربرد پلیمرهای آلی میکرومتخلخل

از جمله کاربردهای این دسته از پلیمرها به (۱) ذخیره‌سازی گازهایی مثل هیدروژن و متان که اهمیت ویژه‌ای در صنعت برای ذخیره‌سازی گازهای طبیعی به عنوان جایگزین سوخت‌های فسیلی و کاهش انتشار کربن دارد. (۲) جذب گازهای هیدروژن و  $CO_2$  و ترکیبات آروماتیکی که در صنعت می‌تواند برای حذف



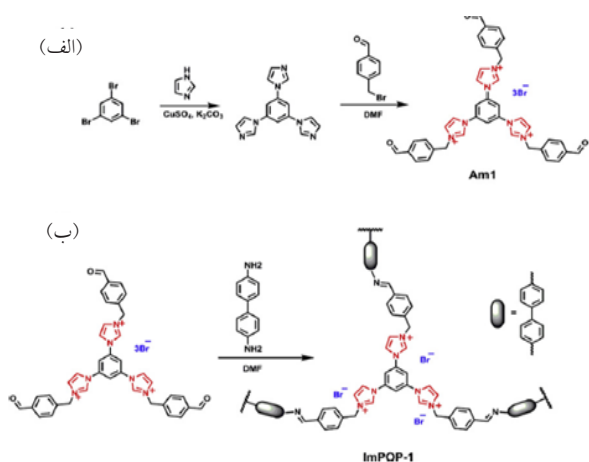
شکل ۱۲ واکنش تشکیل پلیمر متخلخل با درصد شبکه‌ی بالا از ترکیب دی‌بروموبای فینیل [۱۹].

اکسید فلزی باعث تشکیل کامپوزیت پلیمری با تراکم توده بالاتر، توزیع اندازه ذرات باریک و فعالیت کاتالیزوری بالا در فرایند پلیمر شدن اتیلن شد [۲۶].

آلودگی آب به دلیل مقدار زیاد پساب‌های حاصل از فعالیت‌های صنعتی به معضلی جهانی تبدیل شده است. آلودگی آب ناشی از ترکیبات یونی مثل رنگ‌های آلی و یون‌های فلزی سمی هم برای انسان و هم محیط زیست مضر هستند. در سال‌های اخیر پلیمرهای آلی متخلخل قدرت جذب و حذف بالایی را برای آلاینده‌ها در سامانه‌های آبی برای تصفیه آب نشان داده‌اند. در پژوهشی ابتدا، مولکول کاتیونی که دارای مکان‌های پلیمر شونده آلدئیدی است طراحی و سنتز شد. سپس با مولکول‌های بنزیدین واکنش داده، ترکیب Am1 سنتز شد. سپس مونومرهای کاتیونی با بنزیدین بدون نیاز به کاتالیزور و از طریق واکنش باز شیف به یکدیگر متصل شده، در نتیجه ساختار پلیمری آلی متخلخل ایجاد شد. از آنجایی که پلیمر متخلخل کاتیونی بود، قابلیت جذب بالا، انتخاب پذیری عالی و سرعت بالایی را در حذف آلاینده‌های آنیونی مثل رنگ‌های آلی و یون‌های فلزی معدنی نشان داد و به این طریق باعث تصفیه آب شد (شکل ۱۵) [۲۷].

## ۶ نتیجه‌گیری

سنتز و کاربرد پلیمرهای آلی میکرومتخلخل، حوزه جدید و مهمی در صنعت و پژوهش است که رشته‌هایی مثل شیمی و علوم مواد را دربر می‌گیرد. این مواد، گسترش چشمگیری در ۱۵-۱۰ سال اخیر، به ویژه در ۵ سال اخیر داشته‌اند. مساحت سطح بالا، چگالی و وزن کم، پایداری فیزیکی-شیمیایی بالا و تنوع در اندازه حفره، عاملیت، شکل حفره و تنوع در مواد



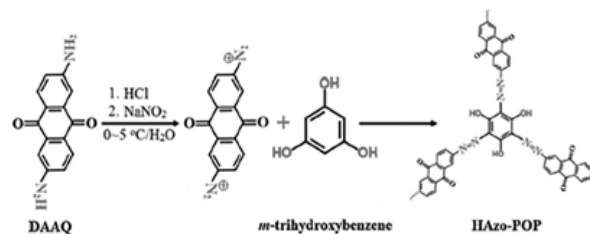
شکل ۱۵ واکنش سنتز پلیمر آلی متخلخل به منظور کاربرد برای تصفیه آب [۲۷].

شبه‌ای بالا بر پایه تترا فنیل آنتراکینون به روش پلیمر شدن تک مرحله‌ای فریدل کرافت در حضور کاتالیزور  $FeCl_3$  را سنتز و از آزمون الکتروشیمیایی برای بررسی کارایی جذب انرژی آن‌ها استفاده کردند. نتایج حاصل نشان داد که هر دو پلیمر خواص خوبی را در جذب  $CO_2$  از خود نشان می‌دهند [۲۳].

در پژوهش دیگری، پلیمر آلی متخلخل ارتو-هیدروکسی آزو بنزن (HAzo-POP) از واکنش جفت شدن دی آزو از ۶،۲-دی آمینوآنترا کوئینون با متاتری هیدروکسی بنزن در محلول آبی سنتز شد. این نوع پلیمر متخلخل، پایداری خوب و قابلیت جذب بالا برای آلاینده‌های آلی آروماتیکی به دلیل تخلخل بالا و ساختار بسیار مزدوج و همچنین توانایی برقراری پیوند هیدروژنی قوی دارد (شکل ۱۴) [۲۴].

پلیمرهای آلی متخلخل به دلیل ساختار مزو-متخلخل ذاتی و سطح زیادی که دارند عملکرد خیلی خوبی را به عنوان غشا از خود نشان می‌دهند. در نتیجه در پژوهشی که توسط لیو و همکارانش صورت گرفت، نوعی غشا نانوکامپوزیت به صورت فیلم نازک بر پایه پلیمرهای آلی متخلخل هیدروکسی آزو و مونومرهای پیرازین تهیه و کارایی آن در تصفیه آب بررسی شد [۲۵].

با توجه به نتایج تحقیقات در زمینه پلیمرهای آلی متخلخل، ثابت شده است که این دسته از پلیمرها کارایی خوبی در پلیمر شدن الفین‌ها به عنوان کاتالیزور از خود نشان می‌دهند. در نتیجه در پژوهشی که توسط وانگ و همکارانش انجام شد، ابتدا کامپوزیت POP/TiO<sub>2</sub> از واکنش کومونومرهای دی وینیل بنزن و ۲-هیدروکسی متاآکریلات و نانوذره TiO<sub>2</sub> سنتز و سپس فعالیت کاتالیزوری آن مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد فعالیت پلیمر شدن اتیلن در حضور این کاتالیزورها به مراتب نسبت به کاتالیزور تجاری متالوسن بیشتر است. حضور نانوذره TiO<sub>2</sub> در ساختار این نوع پلیمر متخلخل علاوه بر این که باعث کنترل منافذ و مورفولوژی ساختار پلیمر شد، بدون نیاز به حذف



شکل ۱۴ واکنش تشکیل پلیمر میکرومتخلخل ارتو-هیدروکسی آزو بنزن به منظور جذب آلاینده‌های آلی آروماتیکی [۲۴].

مواد و روش‌های ارزانی تهیه می‌شوند، اما در کنار این مزایا، بعضی از این مواد نسبتاً گران هستند. مشکل دیگر این سنتزها تأثیرات محیطی است، زیرا بیشتر واکنش‌های آن‌ها با استفاده از حلال‌های آلی صورت می‌گیرد. لذا سنتز این مواد به روش‌های سبز و ارزان‌تر با توجه به اهمیت کاربردی و صنعتی آن‌ها زمینه تحقیقاتی مهمی را پیش روی محققان قرار می‌دهد.

و روش‌ها پتانسیل این دسته از مواد را برای کاربردهایی مثل ذخیره‌گاز و انرژی، جداسازی، کاتالیزور، تهیه مواد ویژه و... بالا می‌برد. مهم‌ترین مزیت این مواد، تنوع در سنتز آن‌هاست که باعث تشکیل انواع مختلفی از ساختارها با قابلیت‌های مختلف می‌شود. همچنین امکان اصلاح آن‌ها برای ایجاد ویژگی‌های شیمیایی خاص در ساختارشان وجود دارد. برخی از آن‌ها از

## مراجع

- Liu P., CheN G.F., Porous MaterialS: Processing and Applications, Butterworth-Heinemann, Boston, Elsevier, **2014**.
- Bentz D. P., Garboczi E.J., Quenard D. A., Modelling Drying Shrinkage in Reconstructed Porous Materials: Application to Porous Vycor glass, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 6, 211, **1998**.
- Xu Y., Jin S., Xu H., Nagai A., Jiang D., Conjugated Microporous Polymers: Design, Synthesis and Application, *Chemical Society Reviews*, 42, 8012-8031, **2013**.
- Zhang H., Cooper A. I., Synthesis and Applications of Emulsion-Templated Porous Materials, *Soft Matter*, 1, 107-113, **2005**.
- Stöckel E., Wu X., Trewin A., Wood C.D., Clowes R., Campbell, N. L., Jones J.T., Khimyak Y.Z., Adams D.J., Cooper A. I., High Surface Area Amorphous Microporous Poly (aryleneethynylene) Networks Using Tetrahedral Carbon-and Silicon-Centered Monomers, *Chemical Communications*, 2, 212-214, **2009**.
- Batten S.R., Champness N.R., Chen X.M., Garcia-Martinez J., Kitagawa, S., Öhrström L., O’Keeffe M., Suh, M.P., Reedkijk, J., Terminology of Metal–Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013), *Pure and Applied Chemistry*, 85, 1715-1724, **2013**.
- Farrusseng, D. (Ed.). Metal-organic frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage, Germany, John Wiley & Sons, **2011**.
- Xu S., Luo Y., Tan B., Recent Development of Hypercrosslinked Microporous Organic Polymers, *Macromolecular Rapid Communications*, 34, 471-484, **2013**.
- Cote A. P., Benin A. I., Ockwig N. W., O’Keeffe M., Matzger, A. J., Yaghi O. M., Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks, *Science*, 310, 1166-1170, **2005**.
- McKeown N.B., Budd P.M., Exploitation of Intrinsic Microporosity in Polymer-Based Materials, *Macromolecules*, 43, 5163-5176. **2010**.
- Lee J.Y., Wood C.D., Bradshaw D., Rosseinsky M. J., Cooper A. I., Hydrogen Adsorption in Microporous Hypercrosslinked Polymers, *Chemical Communications*, 25, 2670-2672, **2006**.
- Dawson R., Cooper, A.I., Adams D. J., Nanoporous Organic Polymer Networks, *Progress in Polymer Science*, 37, 530-563, **2012**.
- Diercks C.S., Yaghi O.M., The Atom, the Molecule, and the Covalent Organic Framework, *Science*, 355, **2017**.
- Cote A. P., Benin A.I., Ockwig N. W., O’Keeffe M., Matzger A.J., Yaghi O.M., Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks, *Science*, 310, 1166-1170, **2005**.
- Cote A.P., El-Kaderi, H.M., Furukawa H., Hunt J. R., Yaghi O.M., Reticular Synthesis of Microporous and Mesoporous 2D Covalent Organic Frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 12914-12915, **2007**.
- McKeown N.B., Budd, P.M., Msayib K.J., Ghanem, B. S., Kingston H.J., Tattershall C.E., Makhseed S., Reynolds, K.J., Fritsch D., Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs): Bridging the Void Between Microporous and Polymeric Materials, *Chemistry—A European Journal*, 11, 2610-2620, **2005**.
- McKeown N.B., Makhseed S. Budd P.M., Phthalocyanine-Based Nanoporous Network Polymers, *Chemical Communications*, 23, 2780-2781, **2002**.
- McKeown N.B., Hanif S., Msayib K., Tattershall C.E., Budd P. M., Porphyrin-Based Nanoporous Network Polymers, *Chemical Communications*, 23, 2782-2783, **2002**.
- Webster O.W., Gentry, F.P., Farlee, R. D., Smart, B.E., Hypercrosslinked Rigid-Rod Polymers, In *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 54, 477-482, **1992**.
- Urban C., McCord E.F., Webster O.W., Abrams L., Long H.W., Gaede H., Tang, P., Pines A., 129Xe NMR Studies of Hyper-Cross-linked Polyarylcbinols: Rigid Versus Flexible Structures, *Chemistry of Materials*, 7, 1325-1332, **1995**.
- Jiang J.X., Su, F., Trewin A., Wood C.D., Niu H., Jones, J. T., Khimyak, Y.Z. & Cooper, A. I., Synthetic Control of the Pore Dimension and Surface Area in Conjugated Microporous Polymer and Copolymer Networks, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 7710-7720, **2008**.
- Sadak A.E., A Comparative Gas Sorption Study of Dicarbazole-Derived Microporous Hyper-Crosslinked Polymers, *Microporous and Mesoporous Materials*, 311, 110727, **2021**.
- Mohamed M.G., Zhang X., Mansoure T.H., El-Mahdy A. F., Huang C.F., Danko M., Xin Z., Kuo S.W., Hypercrosslinked Porous Organic Polymers Based on Tetraphenylanthraquinone for CO<sub>2</sub> Uptake and High-Performance Supercapacitor, *Polymer*, 205, 122857, **2020**.
- Song Y., Zhang D., Hao L., Wang C., Wu Q., Wang Z., Green Synthesis of O-Hydroxyazobenzene Porous Organic Polymer



for Efficient Adsorption of Aromatic Compounds, *Journal of Chromatography A*, 1583, 39-47, **2019**.

25. Liu Y., Zhu J., Zheng J., Gao X., Tian M., Wang X., Xie Y.F., Zhang Y., Volodin A., Van der Bruggen B., Porous Organic Polymer Embedded Thin-Film Nanocomposite Membranes for Enhanced Nanofiltration Performance, *Journal of Membrane Science*, 602, 117982, **2020**.

26. Wang X., Kang W., Gao L., Li G., Chen X., Guo Y., Highly Flowable Nano TiO<sub>2</sub>/Porous Organic Polymer (POP) Supports for Efficient Metallocene Catalysts, *Nanomaterials*, 11, 60, **2021**.

27. Liu Z. W., Cao C. X., Han B. H., A Cationic Porous Organic Polymer for High-Capacity, Fast, and Selective Capture of Anionic Pollutants, *Journal of Hazardous Materials*, 367, 348-



# استفاده از ترکیبات هالوکربنی در ساخت کاتالیزور زیگلر-ناتا بر پایه منیزیم اتوکسید (مروری بر مطالعات)

حسین بازگیر<sup>۱\*</sup>، زهرا عیسی آبادی<sup>۱</sup>، مهرداد سیفعلی عباس آبادی<sup>۲</sup>

۱ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی پلیمریزاسیون

۲ دانشگاه گنت بلژیک، دانشکده مهندسی و معماری

## چکیده ...

کاتالیزورهای موجود در واحدهای تولید پلی اتیلن سنگین معمولاً از نسل‌های دوم و سوم کاتالیزورهای زیگلر-ناتا است. فعالیت این دسته از کاتالیزورها پایین بوده، برای تولید میزان مشخصی از پلی اتیلن سنگین، کاتالیزور بیشتری در مقایسه با نسل‌های جدیدتر این کاتالیزورها مورد نیاز است. با توجه به این که این کاتالیزورها قیمت نسبتاً بالایی دارند، بهره‌وری تولید را پایین می‌آورند. فعالیت کاتالیزورهای زیگلر-ناتا از جمله مسائل پراهمیت در فرایند پلیمری شدن پلی الفین‌ها است که تحت تأثیر شرایط پلیمری شدن و ترکیب درصد کاتالیزور است. در سال‌های اخیر توجه پژوهشگران به استفاده از ترکیبات مختلف برای بهبود عملکرد کاتالیزورها جلب شده است. در این میان ترکیبات هالوکربنی به‌عنوان افزایش‌دهنده فعالیت کاتالیزور مورد توجه قرار گرفته‌اند. بررسی‌ها نشان می‌دهد این ترکیبات علاوه بر فعالیت کاتالیزور بر خواص محصول پلی الفینی از جمله جرم مولکولی، توزیع اندازه ذرات، چگالی توده، میزان پودر ریز (کمتر از ۶۳ میکرون) و واکس تولیدی در فرایند، تأثیرگذار هستند. ترکیبات هالوکربنی می‌توانند هم به‌عنوان جزئی از ترکیب درصد کاتالیزور و هم در فرایند پلیمری شدن مورد استفاده قرار گیرند. این ترکیبات با تأثیر بر ترکیب درصد کمک کاتالیزور سبب بیشتر شدن گروه‌های فعال در کمک کاتالیزور و در نتیجه سبب افزایش فعالیت کاتالیزور می‌شوند. در واقع، افزایش فعالیت کاتالیزور به دلیل بیشتر شدن مواضع فعال در دسترس یا فعال کردن مراکزی که به هر دلیلی در فرایند پلیمری شدن غیرفعال شده‌اند عمل می‌کند.

## واژه‌های کلیدی:

کاتالیزور،  
زیگلر-ناتا،  
هالوکربن،  
پلیمری شدن،  
پلی اتیلن

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Hossein.bazgir95@gmail.com

## ۱ مقدمه

امروزه پلی‌الفین‌ها از جمله پرتولیدترین و پرمصرف‌ترین پلیمرهای مصنوعی در جهان هستند و روزه‌روز بر مصرف این پلیمرها در زندگی بشر افزوده می‌شود [۱]. در دهه ۱۹۶۰ میلادی، با کشف مشترک و هم‌زمان دو دانشمند زیگلر و ناتا در زمینه کاتالیزورهای با فعالیت بسیار بالا در پلیمری شدن الفین‌ها و آلفا الفین‌ها، تحول عظیمی در صنعت کاتالیزور دنیا به وقوع پیوست. این کشف عظیم باعث شد این دو دانشمند جایزه نوبل زمان خود را دریافت کنند.

امروزه حجم وسیعی از پلی‌اتیلن موجود در سطح جهان در انواع مختلف با استفاده از سامانه کاتالیزوری زیگلر ناتا تولید می‌شوند. تولید و مصرف بسیار بالای این زنجیره محصولات، خود ضامن توسعه چشم‌گیر این کاتالیزورها از زمان‌های گذشته تا به امروز شده است. اگرچه صنعت تولید پلی‌الفین‌ها همانند سایر صنایع تولیدی که در حال توسعه است، مشکلات و پیچیدگی‌های خاص خود را دارد؛ ولی پل ارتباطی میان دانشگاه و صنعت همواره در جهت رفع مشکلات صنعتی با استفاده از دانش روز عمل می‌کند. یکی از گلوگاه‌هایی که در صنعت الفین‌ها بسیار به چشم می‌آید تغییر محسوس خواص محصول نهایی با تغییر نامحسوس در فرایندهای بالادستی است. همان‌طور که می‌دانیم فرایند پلیمری شدن کاتالیزوری الفین‌ها به عوامل متعددی از جمله شرایط پلیمری شدن که شامل دما، زمان، فشار، نوع راکتور، میزان همزدن و همچنین ترکیب درصد کاتالیزور مصرفی، وابسته است [۷-۲]. گاهی تغییری کوچک در هریک از عوامل ذکر شده می‌تواند سبب تغییر در خواص و ویژگی‌های محصول نهایی شود. در این مقاله، تمرکز بر تأثیر اضافه کردن ترکیبات هالوکربنی به سامانه کاتالیزوری بر پایه منیزیم اتوکسید در فرایند پلیمری شدن دوغابی پلی‌اتیلن است. کاتالیزورهای زیگلر ناتا در ابتدای شناخته شدنشان توسط زیگلر دارای فعالیت پایینی بودند و برای پلیمری شدن نیاز به مقادیر زیاد کاتالیزور داشتند که باعث می‌شد مقدار کاتالیزور باقی‌مانده در محصول نهایی زیاد باشد. بنابراین، صنعتگران مجبور به شست‌وشوی محصول در بخش انتهایی فرایند می‌شدند. با گذشت حدود ۶۰ سال از اولین کاتالیزور زیگلر ناتای تهیه‌شده، در سال‌های اخیر چند ده هزار ثبت اختراع و مقاله در ارتباط با اعمال تغییرات و اصلاحات بر کاتالیزورهای زیگلر ناتا بر پایه منیزیم اتوکسید، در زمینه بهبود فعالیت، پاسخ‌دهی به هیدروژن، کاهش میزان واکس و بهبود خواص محصول نهایی منتشر شده است [۸-۱۴]. در نگاه اول به حجم بسیار بالای این تعداد ثبت اختراع و مقاله ممکن است تصور شود استفاده از مواد اولیه گوناگون در ساخت

کاتالیزور، روش‌های ساخت کاتالیزور و همچنین شرایط متفاوت ساخت کاتالیزور منجر به این حجم از مطالعه توسط محققان در سطح دنیا شده است. در حالی که با عمیق‌تر شدن در این مطالعات متوجه می‌شویم حساس بودن سامانه‌های کاتالیزوری به کوچک‌ترین نسبت از ترکیبات مختلف می‌تواند خواص کاتالیزور و محصول نهایی را تغییر دهد؛ بنابراین تحقیقات انجام‌شده در زمینه کاتالیزورها در زمینه بهبود فرایندهای پیشین خود است و مواد مورد استفاده در ساخت کاتالیزور چندان گوناگون نیستند. در این مقاله به مرور مطالعات انجام‌شده در زمینه استفاده از ترکیبات هالوکربنی در ساخت کاتالیزور زیگلر ناتا بر پایه منیزیم اتوکسید پرداخته می‌شود.

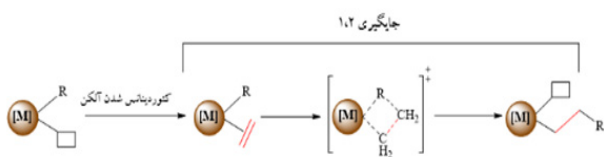
## ۲ سازوکار کاتالیزور زیگلر ناتا

به منظور بررسی و درک هرچه بیشتر تأثیر ترکیبات هالوکربنی بر عملکرد کاتالیزورهای زیگلر ناتا ابتدا لازم است تا در مورد نحوه عملکرد این ترکیبات در فرایند پلیمری شدن الفین‌ها بیشتر توضیح داده شود. از لحاظ نظری و فرضیه‌های پیشنهادی، محققان بسیاری در این زمینه به ارائه فرضیه‌های خود پرداخته‌اند که وجه اشتراک همه آن‌ها اضافه شدن مونومر الفینی به پیوندهای فلز واسطه آلکیل است. با این حال، می‌توان سه سازوکار اصلی را معرفی کرد.

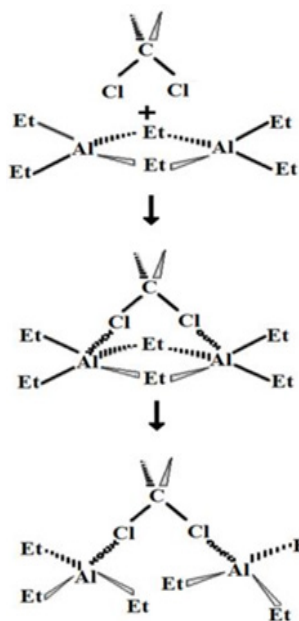
اولین سازوکار، مربوط به کوزی است که شامل دو مرحله می‌شود (۱): کئوردینه شدن مونومر (۲) مهاجرت زنجیر در حال رشد به موقعیت قبلی اشغال شده. در این سازوکار، حالت واسطه به شکل حلقه چهارعضوی از تیتانیم، کربن زنجیر در حال رشد و دو کربن دو طرف پیوند دوگانه مونومر است. شکل ۱ بیانگر سازوکار کوزی است [۱۵].

در سال ۱۹۷۸ گرین و رونی دومین سازوکار را ارائه دادند. پایه این سازوکار بر اساس انتقال هیدروژن آلفا از زنجیر در حال رشد و انتقال این هیدروژن به فلز واسطه و تشکیل پیوند فلز کربن است. شکل ۲ بیانگر این سازوکار است [۱۶].

گرین و بروخارت در سال ۱۹۸۳ سازوکاری بر اساس تشکیل پل آگوستیک بین هیدروژن آلفا و اتم فلزی منجر به رشد زنجیر



شکل ۱ سازوکار پلیمری شدن تک‌فلزی کوزی [۱۵].



شکل ۴ سازوکار تبدیل شکل دی مریک به مونومریک کمک کاتالیزور در حضور هالوکربن بوتیل کلرید [۱۸].

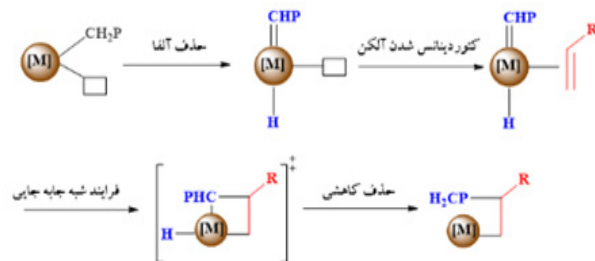
ارگانوهالیدی هستند که خودشان به سه دسته آلیسیکلیکها، آروماتیکها و آلیفاتیکها تقسیم می‌شوند. با بررسی مطالعات انجام‌شده در زمینه استفاده از ترکیبات هالوکربنی سازوکار پیشنهادی که برای روند تأثیر ترکیبات هالوکربن بر کاتالیزورهای زیگلر-ناتا در نظر گرفته شده است به شکل زیر است.

#### ۴ سازوکار پیشنهادی عملکرد هالوکربن

در این سازوکار اتم‌های کلر ترکیب هالوکربنی در تماس با کمک کاتالیزور تری‌اتیل آلومینیوم قرار می‌گیرند و سبب تبدیل شکل دی مریک کمک کاتالیزور تری‌اتیل آلومینیوم به شکل مونومریک آن می‌شوند. در طی این تغییر ساختاری، تعداد اتم‌های اتیل بیشتری برای واکنش با ترکیب تیتانیوم تراکلرید در دسترس است. همین تغییر در ساختار می‌تواند منجر به کاهش تعداد بیشتری از اتم‌های تیتانیوم از حالت الکترونی  $Ti_4^+$  به  $Ti_3^+$  و در نتیجه آن سبب افزایش فعالیت کاتالیزور شود (شکل ۴) [۲۰].

#### ۵ تأثیر هالوکربن بر عملکرد کاتالیزور در پلیمری شدن پلی‌اتیلن

همان‌طور که اشاره شد ترکیبات هالوکربنی در تماس با کمک کاتالیزور سبب تبدیل شکل دایمر کمک کاتالیزور به مونومر می‌شود و همین امر می‌تواند سبب افزایش فعالیت کاتالیزور



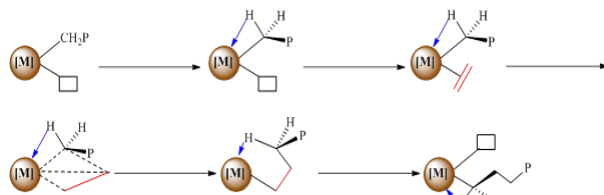
شکل ۲ سازوکار پلیمری شدن به روش گرین و رونی [۱۶].

می‌شود. این اثر باعث کاهش دفعه بین اتم‌های هیدروژن زنجیر در حال رشد و اولفین ورودی می‌شود [۱۷] (شکل ۳). علاوه بر سه سازوکار فوق، موارد متعدد دیگری توسط محققان ارائه شد که در این میان سازوکار کوزی پس از گذشت سال‌ها هنوز مورد قبول بسیاری از پژوهشگران است.

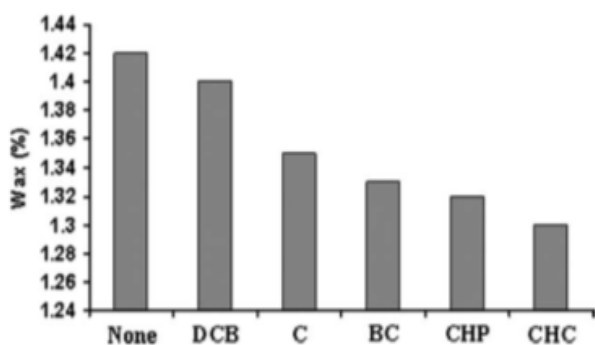
#### ۳ انواع اصلاح‌کننده‌ها

ترکیبات متعددی در سامانه‌های کاتالیزوری زیگلر-ناتا به منظور بهبود فعالیت کاتالیزورها مورد استفاده قرار می‌گیرند. این ترکیبات شامل ترکیبات آزو، اکسیدکننده‌هایی مثل نیترات، کلر و اکسیژن، آریل سولفوکلریدها، هالوکربن‌ها، ترکیبات فلزی و شبه‌فلزی [۱۸] و غیره است. در میان این ترکیبات، ترکیبات هالوکربنی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این ترکیبات هم در فرایند ساخت کاتالیزور و هم در فرایند پلیمری شدن پلی‌اتیلن می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند [۱۹].

باگذشت دوده از اولین استفاده از ترکیبات هالوکربنی هنوز سازوکار مشخصی از نحوه تأثیر این ترکیبات بر مراکز فعال کاتالیزوری تشکیل‌شده در فرایند پلیمری شدن، ارائه نشده است. این در حالی است که مطالعات متعددی در زمینه تأثیر این ترکیبات بر فعالیت کاتالیزورهای زیگلر-ناتا در پلیمری شدن دوغابی پلی‌اتیلن انجام شده است که در زیر مورد بررسی قرار می‌گیرند. همان‌طور که ذکر شد ترکیبات بسیاری تاکنون به‌عنوان پیش‌بر (Promoter) معرفی شده‌اند. معروف‌ترین آن‌ها پیش‌بر



شکل ۳ سازوکار پیشنهادی بروخارت [۱۷].



شکل ۵ تأثیر ترکیبات هالوکربنی مختلف بر میزان واکس نمونه پلی اتیلن [۲۰].

چگالی توده، واکس محصول و اندازه ذرات پلیمر تأثیرگذار هستند (شکل ۵ و جدول ۱) [۲۲ و ۲۳].

سیفعلی در مطالعه دیگری به طور اختصاصی به بررسی تأثیر ترکیب هالوکربنی کلروسیکلوهاگزان در پلیمری شدن پلی اتیلن پرداخت. در مطالعات قبلی مشاهده شد که کلروسیکلوهاگزان دارای بیشترین تأثیر مثبت بر میزان فعالیت کاتالیزور است؛ اما این تأثیر در شرایط مختلف از جمله نسبت مولی آلومینیوم به تیتانیوم مورد بررسی بیشتر قرار نگرفته بود. به این علت تأثیر نسبت بهینه کلروسیکلوهاگزان به تیتانیوم در حضور نسبت بهینه آلومینیوم به تیتانیوم بر میزان فعالیت کاتالیزور بررسی شد. تأثیر افزایش نسبت آلومینیوم به تیتانیوم از مقدار ۴۰ به ۱۶۰ در حضور مقدار بهینه کلروسیکلوهاگزان به تیتانیوم در جدول ۲ آورده شده است. میزان بهینه کلروسیکلوهاگزان به تیتانیوم در رابطه مستقیم با نسبت آلومینیوم به تیتانیوم است. این ارتباط مستقیم می تواند

شود. مطالعات انجام شده نشان می دهند استفاده از ترکیب هالوکربنی (مانند کلروسیکلوهاگزان، بوتیل کلرید، اتیل کلرید و...) همراه با کاتالیزور سبب افزایش ۱۰ تا ۳۳۰٪ فعالیت نسبت به نمونه بدون هالوکربن شود. جلوس و همکارانش برای بالا بردن فعالیت سامانه کاتالیزوری مورد استفاده شان که شامل کاتالیزور تیتانیومی و پلیمری شدن فاز گازی بود، از ترکیبات هالوکربن استفاده کردند. افزودن این ترکیبات باعث افزایش ۱۰ الی ۱۰۰ درصدی فعالیت سامانه کاتالیزوری مورد استفاده می شود. ایشان اظهار داشتند هالوکربن مقداری بهینه دارد که در پایین تر از آن مقدار، تأثیر کمی بر روی فعالیت دارند و در بالاتر از آن مقدار، فعالیت کاتالیزوری کاهش می یابد؛ بنابراین استفاده از مقدار بهینه هالوکربن نکته مهمی است که باید مورد توجه قرار گیرد [۲۱].

بحری و همکاران چند هالید آلی شامل کلروسیکلوهاگزان، کلروسیکلوپنتان، بوتیل کلرید، او۴-دی کلروپنتان و کلروفرم را به عنوان هالوکربن برای سامانه کاتالیزوری زیگلرنا تا بر پایه منیزیم اتوکسید بررسی کردند. نتایج این بررسی نشان داد شدت تأثیر ترکیب هالوکربنی بر افزایش فعالیت وابسته به نوع و مقدار اضافه شدن ترکیب به سامانه ساخت کاتالیزور است. در واقع، نسبت بهینه ترکیب هالوکربن وابسته به ساختار شیمیایی ترکیب هالوکربن و تعداد اتم های کلر در ساختار شیمیایی آن است. در صورتی که نسبت هالوکربن مصرفی بیشتر یا کمتر از نسبت بهینه باشد، فعالیت کاتالیزور در پلیمری شدن تغییرات محسوسی از خود نشان نمی دهد. همچنین ترکیبات هالوکربنی مورد استفاده علاوه بر تأثیر مثبت بر فعالیت کاتالیزور، بر خواص محصول پلی اتیلن نهایی از جمله دمای ذوب، مقدار بلورینگی،

جدول ۱ اثر هالیدهای آلی مختلف روی فعالیت کاتالیزور تیتانیومی و خواص نهایی پلیمر در پلیمر شدن اتیلن [۲۰].

چگالی توده (g/cm <sup>3</sup> )	اندازه ذرات (μm)	دمای ذوب (°C)	مقدار بلورینگی (%)	افزایش فعالیت (%)	فعالیت (kg <sub>PE</sub> /g <sub>Cat</sub> .h)	نسبت مولی بهینه (تیتانیوم-هالوکربن)	نوع هالوکربن
۰/۳۵	۴۸	۱۳۵/۲	۶۳/۹۵	-	۱۶/۸۸	۰	بدون هالوکربن
۰/۳۸	۱۰۲	۱۳۶/۶	۶۹/۵۵	۹۴/۵۷	۳۱/۱۸	۱۲۸	کلروسیکلوهاگزان
۰/۳۸	۹۶	۱۳۶/۴	۶۷/۶۸	۸۵/۷۱	۳۰/۵۴	۱۱۰	کلروسیکلوپنتان
۰/۳۷	۸۴	۱۳۵/۷	۶۴/۷۳	۶۶/۳۸	۲۷/۸۶	۲۰	بوتیل کلرید
۰/۳۶	۶۱	۱۳۵/۳	۶۴/۸۹	۶۸/۶۹	۲۸/۷۰	۰/۵۴	او۴-دی کلروپنتان
۰/۳۶	۷۸	۱۳۶/۱	۶۷/۲۵	۶۹/۵۹	۲۸/۰۷	۰/۰۳۳	کلروفرم

جدول ۲ تأثیر نسبت مولی هالوکربن و آلومینیوم به تیتانیوم بر فعالیت کاتالیزور و خواص محصول [۲۱].

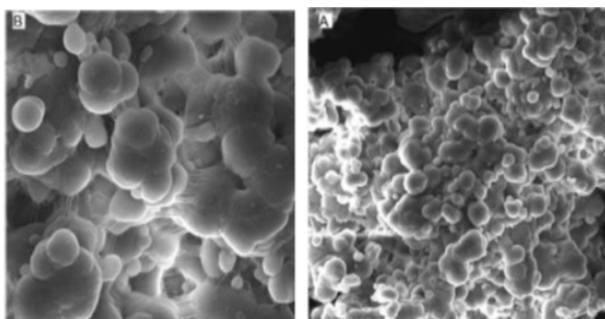
شاخص جریان مذاب ۲۱/۶ کیلوگرم	شاخص جریان مذاب ۵ کیلوگرم	فعالیت کاتالیزور در حضور هیدروژن	فعالیت کاتالیزور در غیاب هیدروژن	هالوکربن به تیتانیوم	آلومینیوم به تیتانیوم
۲/۵	۶۲/۰	۲۳/۱۸	۴/۲۷	۱۵	۴۰
۱/۴	۴/۰	۵۵/۹	۳/۱۲	۰	
۷/۵	۶۴/۰	۲۵/۲۷	۲/۳۱	۵۰	۸۰
۳/۴	۴۲/۰	۱۲/۱۳	۴/۱۵	۰	
۴/۶	۶۸/۰	۴۷/۳۲	۶/۳۵	۹۵	۱۲۰
۷/۴	۴۵/۰	۲۹/۱۶	۹/۱۹	۰	
۶/۷	۷۲/۰	۷۴/۳۲	۴/۳۸	۱۱۵	۱۶۰
۷/۵	۵/۰	۶۴/۱۸	۴/۲۱	۰	

راکتور به مرکز راکتور شوند. در حضور ترکیب هالوکربن کلروسیکلوهگزان اندازه ذرات و همچنین چگالی توده ذرات افزایش یافته است [۲۴].

غلامی و همکاران در مطالعه دیگری به بررسی ترکیب هالوکربن اتیل کلرید در پلیمری شدن پلی اتیلن با استفاده از سامانه کاتالیزوری بر پایه منیزیم اتوکسید پرداختند. این بررسی نشان می‌دهد در حضور ترکیب پیش‌بر، فعالیت کاتالیزور افزایش یافته است؛ اما این افزایش با افزایش نسبت اتیل کلرید به کمک کاتالیزور در نسبت‌های بالاتر از ۰/۵ مشاهده نشده، افزایش بیش از این مقدار نسبت اتیل کلرید سبب کاهش فعالیت کاتالیزور می‌شود. بررسی خواص حرارتی نمونه پلی اتیلن در حضور پیش‌بر نشان می‌دهد میزان بلوری شدن و دمای ذوب پلیمر کاهش یافته است. کاهش میزان بلوری شدن و دمای ذوب می‌تواند به دلیل افزایش شاخه روی زنجیر اصلی در حضور

ناشی از فرایند تجزیه نوع دیمریک کمک کاتالیزور به نوع مونومریک آن باشد. نسبت بهینه کلروسیکلوهگزان به تیتانیوم از نسبت آلومینیوم به تیتانیوم کمتر است؛ چراکه همواره مقداری از ترکیب کمک کاتالیزور، صرف حذف ناخالصی‌های موجود در راکتور پلیمری شدن می‌شود. در نسبت بهینه هالوکربن، میزان فعالیت کاتالیزور افزایش ۱۰۸٪ و ۱۲۳٪ را در حضور و عدم حضور هیدروژن نشان می‌دهند. این نتایج نشان می‌دهند مواضع فعال تشکیل شده در حضور هالوکربن می‌توانند نرخ انتشار و میزان فعالیت بالاتری را از خود نشان بدهند.

همچنین شاخص جریان مذاب ((Melt Flow Index (MFI)) و شاخص جریان بایی ((Flow Rate Ratio (FRR)) پلی اتیلن در نسبت‌های مختلف آلومینیوم به تیتانیوم و کلروسیکلوهگزان به تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفت. هالوکربن در نسبت بهینه می‌تواند بر طبیعت مواضع فعال و همچنین فعال شدن مواضعی که در هنگام پلیمری شدن غیرفعال شده‌اند تأثیر بگذارد. از این رو تشکیل مواضع فعال با فعالیت مختلف سبب تشکیل زنجیر با جرم مولکولی پایین‌تر و در نتیجه باریک‌تر شدن توزیع جرم مولکولی می‌شود که این موضوع می‌تواند با کاهش مقدار FRR قابل مشاهده باشد. حضور مقدار بهینه هالوکربن سبب افزایش ۵۵٪ مقدار MFI و کاهش ۲۲٪ مقدار FRR می‌شود. از طرفی اندازه ذرات و مورفولوژی ذرات اهمیت فراوانی در انتقال ذرات پلیمری از واحد الفین به واحد اکستروژن دارد؛ چراکه انتقال ذرات با اندازه کوچک و چگالی توده کمتر مشکل است. علاوه بر این ذرات با اندازه کوچک ممکن است به دیواره راکتور پلیمری شدن چسبیده، سبب کاهش انتقال حرارت از دیواره



شکل ۶ سازوکار تبدیل فرم دیمریک به مونومریک کمک کاتالیزور در حضور هالوکربن بوتیل کلرید [۲۶].

جدول ۳ تأثیر نسبت مولی بوتیل کلرید به کمک کاتالیزور در حضور هیدروژن بر فعالیت کاتالیزور [۲۶].

نسبت مولی بوتیل کلرید به کمک کاتالیزور	فشار هیدروژن (بار)	محصول (گرم پلی اتیلن به ازای گرم کاتالیزور)
۰	۰	۵/۳۴
۱۲۵/۰	۰	۵/۴۲
۲۵/۰	۱۲۵/۰	۹/۶۱
۵/۰	۰	۵/۵۱
۷۵/۰	۰	۵/۵۰
۱	۰	۵/۴۸
۲۵/۱	۰	۴۱
۲	۰	۲/۲۴
۰	۳	۷/۱۳
۲۵/۰	۳	۶/۳۴
۰	۵	۴
۲۵/۰	۵	۲۶/۹

بوتیل کلرید نیز قابل پیش بینی است که به دلیل کاهش فشار جزئی گاز اتیلن در حضور ۳-۵ bar فشار نیتروژن است، اما این کاهش توسط بوتیل کلرید محدودتر می شود. همچنین حضور هیدروژن سبب کاهش سرعت مونومر به پیوند فلز-هیدروژن تشکیل شده ناشی از انتقال زنجیر می شود. نتایج نشان می دهند که حضور بوتیل کلرید سبب کاهش جرم مولکولی می شود. در حضور هالوکربن کمک کاتالیزور تری اتیل آلومینیوم و تبدیل شکل دیمری به فرم مونومری می تواند به عنوان عامل انتقال زنجیر عمل کند. بررسی اندازه ذرات پلیمر تولید شده نشان می دهد در حضور بوتیل کلرید (BC) اندازه ذرات افزایش می یابد که می تواند به دلیل افزایش میزان فعالیت کاتالیزور باشد همچنین در حضور هیدروژن کاهش اندازه ذرات را مشاهده می کنیم که به دلیل افزایش واکنش های انتقال زنجیر و کاهش فعالیت کاتالیزور است [۲۵].

### ۶ نتیجه گیری

در این مقاله، مروری بر تأثیر ترکیبات هالوکربنی بر فعالیت کاتالیزورهای زیگلر-ناتا بر پایه منیزیم اتوکسید انجام شد. نتایج نشان می دهد در میان ترکیبات هالوکربنی، ترکیب کلروسیکلوهگزان بیشترین تأثیر مثبت را بر افزایش فعالیت

اتیل کلرید باشد. تصاویر نمونه پلی اتیلن در حضور و غیاب ترکیب هالوکربنی اتیل کلرید تأییدی بر کاهش میزان پودر ریز (کمتر از ۶۳ میکرون) است (شکل ۶) [۲۶].

عابدی و همکاران از کلروسیکلوهگزان به عنوان ترکیب افزایش دهنده فعالیت کاتالیزور در پلیمری شدن پلی اتیلن استفاده کردند. در این بررسی ترکیب هالوکربن به راکتور پلیمری شدن اضافه شده است که نتایج بررسی نشان می دهد اضافه شدن ترکیب هالوکربن به راکتور پلیمری شدن سبب افزایش فعالیت کاتالیزور می شود. بررسی مطالعات قبلی در این زمینه نشان می دهد استفاده از ترکیب هالوکربن در سامانه کاتالیزوری یا در راکتور پلیمری شدن می تواند سبب افزایش فعالیت کاتالیزور شود. افزایش فعالیت در اثر اضافه شدن ترکیب هالوکربن به کاتالیزور یا راکتور پلیمری شدن تفاوت چشم گیری ندارد [۲۷]. همچنین تأثیر نسبت BC/TEA بر فعالیت کاتالیزور در پلیمری شدن اتیلن نیز بررسی شد. نتایج نشان می دهد که با افزایش نسبت BC/TEA میزان فعالیت افزایش یافته اما با رسیدن به مقدار بیشینه این نسبت، از میزان فعالیت کاسته می شود که نشان از افزایش تأثیر منفی بر فعالیت کاتالیزور دارد. نتایج نشان می دهد در حضور هیدروژن، نرخ پلیمری شدن کاهش می یابد. کاهش فعالیت کاتالیزور در حضور



محصول نهایی مؤثر باشد. با توجه به مطالعات انجام شده، برای بهینه کردن مرحله تزریق و نسبت مورد استفاده این ترکیبات نیاز به مطالعات عمیق تر در زمینه بهبود عملکرد و کارایی ترکیبات هالوکربنی احساس می شود.

کاتالیزور، پاسخدهی به هیدروژن، اندازه ذرات پلیمر، چگالی توده و کاهش میزان واکس تشکیل شده در فرایند پلیمری شدن دوغابی پلی اتیلن دارد. از دیگر مزایای استفاده از این ترکیبات، نقطه جوش پایین این ترکیبات است که می تواند در جدایی از

## مراجع

- Trivedi P. M., Gupta V. K., Progress in  $MgCl_2$  Supported Ziegler-Natta Catalyzed Polyolefin Products and Applications, *J. Polym. Res.*, 28, 2, 1–20, **2021**.
- Bazvand R., Bahri-laleh N., Nekoomanesh-haghighi M., Abedini H., Effect of  $FeCl_3$  on the Performance of  $TiCl_4/MgCl_2$  (Etoxide Type)/ $SiCl_4/TEAL$  Catalytic System in Ethylene Polymerization, *11th International Seminar on Polymer Science and Technology*, Iran, **2014**.
- Ribeiro R., Fontanille M., Homo and Copolymerization of Ethylene: Improvement, *Macromol Chem Phys*, 196:3833–3844, **1995**.
- Zhang Z., Jiang B., He F., Fu Z., Xu J., Fan Z., Comparative Study on Kinetics of Ethylene and Propylene Polymerizations with Supported Ziegler-Natta Catalyst: Catalyst Fragmentation Promoted by Polymer Crystalline Lamellae, *Polymers*, 11, 2, 358, **2019**.
- Yang H., Zhang L., Fu Z., Fan Z., Comonomer Effects in Copolymerization of Ethylene and 1-hexene with  $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta Catalysts: New Evidences from Active Center Concentration and Molecular Weight Distribution, *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 2, 1–9, **2015**.
- Barabanov A. A., Zakharov V. A., Supported Ziegler-Natta Catalyst for Ethylene Polymerization: Novel Data on the Effect of Polymerization Temperature on the Number of Active Centers and Propagation Rate Constant, *Catal. Commun.*, 45, 79–82, **2014**.
- Böhm L.L., Ethylene Polymerization Process with a Highly Active Ziegler-Natta Catalyst: 1. Kinetics, *Polymer*, 19, 5, 553–561, **1978**.
- Guo X., Cui L., Wang Y., Yi J., Sun J., Liu Z., Mechanistic Study on Effect of Electron Donors in Propylene Polymerization Using the Ziegler-Natta Catalyst, *J. Phys. Chem. C*, 16, 8533–8542, **2021**.
- Zhang B., Qian Q., Yang P., Jiang B., Fu Z., Fan Z., Responses of a Supported Ziegler-Natta Catalyst to Comonomer Feed ratios in Ethylene-propylene Copolymerization: Differentiation of Active Centers with Different Catalytic Features, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 60, 12, 4575–4588, **2021**.
- Xie J., Tan X., Peng W., Yang X., He A., Effect of  $AlEt_2Cl$  on the Polymerization of Isoprene Using  $TiCl_4/MgCl_2$  Type Ziegler-Natta Catalyst: A DFT Study, *Mol. Catal.*, 502, 111399, **2021**.
- Liu Y., Qin Y., Dong J.-Y., Assessing 1, 9-decadiene/ethylene Copolymerization with Ziegler-Natta Catalyst to Access long Chain-branched Polyethylene, *ACS*, 6, 1, 675–679, **2021**.
- Fernandes J.A., Ziegler-Natta Catalyst Systems and Methods of Controlling Particle Size, *US Pat*, 20210070896, **2021**.
- Auyeung E., Ewart S. W., Ferrari D., Davidian T., Vanspeybroeck R., Ziegler-Natta Catalyst Deactivation and Neutralization, *US Pat*, 20210002393, **2021**.
- Zheng W.P., Ma Y.-P., Du D.L., He A.H., Shao H.F., Liu C.G., Polymerization Kinetics of Propylene with the  $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta Catalysts-Active Centers with Different Tacticity and Fragmentation of the Catalyst, *Chinese J. Polym. Sci.*, 39, 1, 70–80, **2021**.
- Albizzati E., Giannini U., Collina G., Noristi L., Resconi L., Polypropylene Handbook, *Hanser Publ. Munich Vienna New York*, **1996**.
- Ivin K. J., Rooney J. J., Stewart C. D., Green M. L. H., Mahtab R., Mechanism for the Stereospecific Polymerization of Olefins by Ziegler-Natta Catalysts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 14, 604–606, **1978**.
- Brookhart M., Green M. L. H., Carbon Hydrogen-transition Metal Bonds, *J. Organomet. Chem.*, 250, 1, 395–408, **1983**.
- Kashiwa N., Yoshitake J., The Influence of the Valence State of Titanium in  $MgCl_2$ -supported Titanium Catalysts on olefin Polymerization, *Die Makromol. Chemie*, 185, 6, 1133–1138, **1984**.
- Abbas-Abadi M. S., Haghighi M. N., Bahri-Laleh N., Akbari Z., Tavasoli M. R., Mirjahanmardi S. H., Polyolefin Production Using an Improved Catalyst System, *US Pat*, 9035000, **2015**.
- Yang Y., Kim H., Lee J., Paik H., Jang H. G., Roles of Chloro Compound in Homogeneous  $[Cr(2\text{-ethylhexanoate})_3/2, 5\text{-dimethylpyrrole/triethylaluminum/chloro Compound}]$  Catalyst System for Ethylene Trimerization, *Appl. Catal. A Gen.*, 193, 1–2, 29–38, **2000**.
- Klaue A., Kruck M., Friederichs N., Bertola F., Wu H., Morbidelli M., Insight Into the Synthesis Process of an Industrial Ziegler-Natta Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58, 2, 886–896, **2018**.
- Bahri-Laleh N., Abbas-Abadi M. S., Haghighi M. N., Akbari Z., Tavasoli M. R., Mirjahanmardi S. H., Effect of Halo-Carbon Promoters on Polyethylene Properties Using  $MgCl_2$  (Ethoxide Type)/ $TiCl_4/AlEt_3/H_2$  Catalyst System, *J. Appl. Polym. Sci.*, 117, 3, 1780–1786, **2010**.

23. Bazvand R, Bahri-Laleh N., Abedini H., Effect of Modifiers on the Performance of Ziegler-Natta Catalysts in Olefin Polymerization, *Basparesh*, 4, 22-31, **2014**.
24. Abbas-Abadi M. S., The Production of High Efficiency Ziegler-Natta Catalyst with Dual Active Sites Nature Using Cyclohexyl Chloride as Promoter with Super Activity and Produced Superior Polyethylene with Controllable Molecular Weight Distribution, *Des. Monomers Polym.*, 20, 1, 524-531, **2017**.
25. Abedi S., Azadi F., Daftari-Besheli M., Majdabadi-Farahani N., Safinejad A., Butyl Chloride as Promoter in Ethylene Polymerization by Magnesium Ethoxide-supported Catalyst, *J. Appl. Polym. Sci.*, 131, 1-6, **2014**.



## رئولوژی تعلیقی‌های پلیمری: آخرین دستاوردها

زهرا دانش‌فر\*

یزد، دانشگاه یزد، گروه مهندسی شیمی و پلیمر

### چکیده ...

تعلیقی‌های کلوئیدی در بیشتر فراورده‌های طبیعی مانند ژل‌ها، امولسیون‌ها، غذاها، سامانه‌های بیولوژیکی و صنعتی مانند پوشش‌ها مشاهده می‌شوند. ویژگی کلیدی در این سامانه‌ها این است که سطح تماس بین ذرات و محیط تعلیقی زیاد است و از این رو پایداری و رئولوژی به طور قابل توجهی تحت تأثیر برهم‌کنش‌های بین ذرات قرار می‌گیرد. درک و شناخت عوامل تأثیرگذار بر رئولوژی آن‌ها و کنترل رفتار جریان توسط این عوامل برای دستیابی به فرمول‌بندی موفقیت‌آمیز و تنظیم خواص فرایندی اهمیت زیادی دارد. با افزودن ذرات به مایع، گرانشی در نتیجه اختلال هیدرودینامیکی جریان افزایش می‌یابد؛ به طوری که با نزدیک شدن به مقدار بیشینه درصد حجمی، گرانشی واگرا می‌شود و برهم‌کنش‌های بین ذرات می‌تواند باعث انحراف از رفتار نیوتنی شامل گرانشی وابسته به شدت برشی شود. بنابراین رفتار رئولوژیکی در این گونه مواد بستگی به درصد حجمی، شکل، اندازه، توزیع اندازه و بار سطحی ذرات دارد. در این مطالعه، ابتدا کلوئیدها و انواع برهم‌کنش‌های کلوئیدی و پایداری آن‌ها مرور می‌شود. سپس اثر عوامل مختلف ناشی از حضور ذرات روی رفتار رئولوژی تعلیقی‌های کلوئیدی بررسی می‌شود.

### واژه‌های کلیدی:

تعلیقی‌های کلوئیدی،  
پایداری،  
برهم‌کنش‌های کلوئیدی،  
گرانشی،  
رئولوژی

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

daneshfar@yazd.ac.ir

## ۱ مقدمه

ذرات تحت تأثیر نیروی ثقل و جاذبه قرار می‌گیرند. در صورت غلبه نیروی جاذبه بر نیروی مشخصه براونی، ذرات در تعلیق رسوب می‌کنند. نیروی جاذبه برای ذرات با چگالی  $\rho_p$  در محیط معلق با چگالی  $\rho_m$  براساس قانون ارشمیدس به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$F^g = (\rho_p - \rho_m) \frac{4}{3} \pi a^3 g \quad (3)$$

با افزایش اندازه ذرات (بزرگ‌تر از ۱ میکرون) ته‌نشینی در اثر نیروهای جاذبه رخ داده که در این حالت به دو صورت می‌توان ته‌نشینی ذرات را کاهش داد: (۱) تطبیق چگالی ذرات با چگالی محیط تعلیق (۲) استفاده از محیط تعلیق بسیار گرانبه [۲]. رابطه ۴ معیاری برای نسبت نیروهای جاذبه به براونی برای جلوگیری از رسوب ذرات، ارائه می‌دهد:

$$a^4 \Delta \rho g / K_B T < 1 \quad (4)$$

$a$  شعاع ذره یا توده ذرات،  $\Delta \rho$  اختلاف چگالی بین ذره و ماتریس،  $g$  ثابت جاذبه است. ذرات موجود در تعلیق کلوئیدی توسط نیروهای سطح، تهی‌سازی (Depletion) و هیدرودینامیک برهم‌کنش دارند. نیروهای تهی‌سازی در اثر افزودن پلیمر غیرجاذب یا نانوذره ثانویه در تعلیق و مستثی شدن آن‌ها از فضای بین ذرات به وجود می‌آید. در این حالت افزایش فشار اسمزی منجر به جاذبه بین ذرات می‌شود. این نیروها هنگامی که در محدوده برهم‌کنش ذرات کلوئیدی برسند، ممکن است باعث پایداری و بالعکس ناپایداری تعلیق بشوند. نیروهای سطح ناشی از نزدیکی سطوح ذرات در حالتی که سطح ذرات باردار باشند یا دارای یون‌های جاذب، نانوذرات، مولکول‌های سطح فعال و شامل پلیمرهای پیوندخورده بر سطح باشند، به وجود می‌آید [۳].

نیروی جاذبه و اندروالس در اثر برهم‌کنش بین میدان‌های الکترومغناطیسی در حال نوسان بین دو اتم ایجاد می‌شود. جاذبه و اندروالس بین دو ذره کروی با شعاع  $R$  و فاصله جدایش  $r$  به صورت رابطه ۵ تعریف می‌شود:

$$V_A(r) = \frac{A}{6} \left[ \frac{2R^2}{2r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \left( 1 - \frac{4R^2}{r^2} \right) \right] \quad (5)$$

$A$  ثابت هاماکر (Hamaker Constant) توسط خواص مواد ذرات و محیط تعلیق، به ویژه قطبش پذیری آن‌ها تعیین می‌شود

شناخت و کنترل رفتار جریان و رئولوژی در تعلیق‌های کلوئیدی می‌تواند عملکرد بهینه آنها را در کاربردهای مختلف تضمین کند. در بیشتر تعلیق‌ها، اندازه ذرات متفاوت است که می‌تواند به عنوان توزیع اندازه ذرات بیان شود. علاوه بر این، بار الکتریکی سطح ذرات بر رفتار رئولوژیکی سامانه تعلیق تأثیر می‌گذارد. در این مطالعه به توجه به گستردگی موضوع، بحث خود را در بسیاری جهات محدود کرده، با حفظ هدف به تعریف کلوئیدها و برهم‌کنش‌های موجود در آن‌ها پرداخته، در نهایت اثر غلظت، شکل، اندازه و توزیع اندازه و بار سطحی ذرات بر گرانبه تعلیق‌های کلوئیدی بررسی شده است.

## ۲ کلوئیدها

کلوئید به فاز پراکنده در محیط پیوسته با متوسط اندازه ۱ تا ۱۰۰۰ نانومتر گفته می‌شود که در آن حرکت ذرات فاز پراکنده تحت تأثیر نیروهای براونی (Brownian) است. محدوده ۱ نانومتر به این دلیل مورد نیاز است که جرم کلوئید به طور قابل توجهی از جرم مولکول‌های مایع تعلیق بزرگ‌تر باشد. این امر حیاتی است تا محیط معلق را بتوان در مقیاس زمانی و طولی حرکت کلوئیدی پیوستار در نظر گرفت (خواص پیوستار توسط گرانبه، ثابت دی‌الکتریک، ضریب شکست و... شناسایی می‌شود). کلوئیدها می‌توانند به صورت ذرات مایع یا جامد پراکنده شده در محیط گازی، ذرات مایع، جامد و همچنین گازهای پراکنده در مایعات و جامدات ظاهر شوند.

## ۳ نیروهای برهم‌کنش بین ذرات کلوئیدی

مقیاس انرژی برای برهم‌کنش‌های کلوئیدی، واحد انرژی حرارتی  $k_B T$  (ثابت بولتزمن و  $T$  دما) است. نیروهای براونی ناشی از برخوردهای حرارتی تصادفی از مولکول‌های محیط تعلیق با ذرات کلوئیدی است و به صورت رابطه ۱ تعریف می‌شود:

$$F^B = \frac{k_B T}{a} \quad (1)$$

نیروهای هیدرودینامیک ناشی از اغتشاش القا شده در میدان جریان سیال در اثر حضور یک ذره است که باعث اعمال نیرو در محدوده میدان جریان بر روی ذرات دیگر می‌شود. بنابراین نیروی هیدرودینامیک عمل‌کننده بر روی ذره با سرعت  $V$  در سیال با گرانبه ثابت  $\eta_m$  به صورت زیر است:

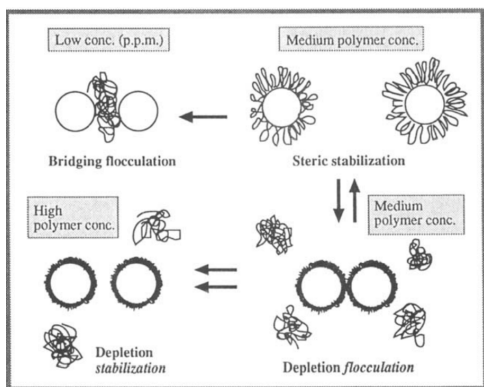
$$F^h = 6\pi\eta_m a V \quad (2)$$



حلال (به‌عنوان مثال، pH و مقاومت یونی) تعدیل کرد. ذکر این نکته ضروری است که برخلاف پایداری فضایی ایجاد شده در پلیمرهای پیوند زده، پلیمرهای محلول منجر به جاذبه بین ذرات در اثر نیروهای تهی سازی می‌شود. مقدار این پتانسیل بستگی به فشاری اسمزی پلیمر در تعلیق و حجم ناحیه مستثنی شده بین دو ذره دارد. پلیمر جذب شده در محلول رفتار پیچیده تری ایجاد می‌کند که به درجه پوشش سطح بستگی دارد. در غلظت‌های بسیار کم، پلیمر می‌تواند به‌طور هم‌زمان روی چندین کلئوید جذب شود و پل‌هایی بین ذرات کلئویدی ایجاد کرده که منجر به لخته‌سازی (Bridging Flocculation) می‌شود (شکل ۱). با افزایش غلظت، لایه‌های برس مانند (Brush) روی ذرات تشکیل می‌شوند و این برس‌ها می‌توانند در فواصل بزرگ تری گسترش یابند و باعث پایداری تعلیق شوند که همان پایداری استریک است. در غلظت‌های متوسط تا زیاد پلیمر، زنجیره‌های پلیمری آزاد در محلول ممکن است نفوذ کرده، اثرات لخته شدن در اثر نیروهای تهی سازی را به وجود آورند. در غلظت‌های بالای پلیمر، ممکن است باعث پایداری در اثر نیروهای تهی سازی بشوند؛ به طوری که مناطق مستثنی شده از پلیمر بین ذرات تنها در اثر جدایش زنجیره‌های پلیمر و حلال ایجاد می‌شود. در حلال‌های خوب، فرایند جدایش از نظر ترمودینامیکی نامطلوب است و در چنین شرایطی می‌توان پایداری از نوع تهی سازی ایجاد کرد [۶].

## ۵ گرانروی تعلیقی‌های کلئویدی

در هر تعلیق، ذرات موجود به‌عنوان موانع عمل کرده، بنابراین مقاومت در برابر جریان (گرانروی) افزایش می‌یابد. مدل کلاسیک انیشتین برای توصیف رفتار جریان در کرات سخت، افزایش گرانروی را به صورت تابعی خطی از درصد حجمی  $\phi$



شکل ۱ طرح‌واره اثرات افزودن زنجیر پلیمری بر پایداری و ناپایداری تعلیق کلئویدی [۶].

[۴]. برای فواصل بین ذره‌ای بزرگ، رابطه ۵ به صورت زیر خلاصه می‌شود [۳]:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_A(r) = -\frac{16}{9} A \left(\frac{R}{r}\right)^6 \quad (6)$$

در نقطه تماس بین دو ذره ( $r \rightarrow 2R$ ), پتانسیل جاذبه نامحدود شده و در این حالت ذرات تحت تأثیر این جاذبه‌های قوی، تجمعات (انبوهه) تشکیل می‌دهند:

$$\lim_{r \rightarrow 2R} V_A(r) = -\frac{A}{12} \frac{R}{r-2R} \quad (7)$$

## ۴ پایداری تعلیقی‌های کلئویدی

پایداری در تعلیق‌های کلئویدی، بستگی زیادی به برهم کنش‌های متقابل بین ذرات و یون‌ها دارند. برخلاف سامانه‌های مولکولی که دامنه برهم کنش آن با اندازه ذرات قابل مقایسه است، در تعلیق‌های کلئویدی دامنه برهم کنش کوچک‌تر از اندازه ذرات است. سه روش متداول پایداری الکترواستاتیک، پایداری فضایی (Steric) و پایداری در اثر نیروهای تهی سازی استفاده می‌شود. پایداری الکترواستاتیک، روش پایداری سینتیکی است و این نوع پایداری در سامانه‌های حساس به الکتروولت قابل استفاده نیست. پایداری فضایی با پوشاندن ذرات کلئویدی با لایه پلیمری حاصل می‌شود. برهم کنش بین لایه‌های پلیمری (به صورت فیزیکی روی ذره جذب شده یا به صورت شیمیایی به آن پیوند زده) زمانی ایجاد می‌شود که فاصله بین ذرات کلئویدی کم‌تر از دو برابر ضخامت لایه باشد ( $h < 2\delta$ ). در این حالت زنجیره‌های پلیمری همپوشانی کرده یا فشرده می‌شوند [۶]. در هر صورت افزایش در تراکم موضعی باعث ایجاد دافعه القا شده در اثر دو عامل زیر می‌شود: (۱) افزایش فشار اسمزی / برهم کنش / اختلاط در ناحیه همپوشانی (۲) برهم کنش الاستیک / محدودیت حجم در نتیجه کاهش آنتروپی پیکربندی زنجیره پلیمری می‌شود.

گونه‌های پلی الکتروولت افزودنی‌های پرکاربرد هستند که می‌توانند همزمان پایداری الکترواستاتیک و فضایی را به یک تعلیق کلئویدی منتقل کنند که اصطلاحاً پایداری الکترواستریک (Electristeric) نامیده می‌شود. پلی الکتروولت‌ها حداقل دارای یک نوع گروه یونیزه شدن (به‌عنوان مثال، گروه‌های اسید کربوکسیلیک یا سولفونیک)، با ساختارهای مولکولی از هموپلیمرها مانند پلی (اسید اکریلیک) تا کوپلیمرهای بلوکی دارای یک یا چند بخش یونیزه هستند. جذب پلی الکتروولت به شدت تحت تأثیر خصوصیات شیمیایی و فیزیکی سطح جامد و محیط حلال است. برای یک سامانه، می‌توان رفتار جذب و ترکیب گونه‌های پلی الکتروولت را با تنظیم شرایط

بیان می کند [۷-۸]:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} = (1 + 2.5\phi) \quad (۸)$$

$\eta$  گرانروی تعلیق،  $\eta_s$  گرانروی محیط تعلیق و  $\eta_r$  گرانروی نسبی است. معادله انیشتین برای  $\phi < 0.1$  به کار برده می شود تا اطمینان حاصل شود که جریان اطراف یک ذره بر روی میدان سرعت هیچ ذره دیگری تأثیر نمی گذارد. با افزایش درصد حجمی، ذرات، برهم کنش های هیدرودینامیک را احساس می کنند و اصطلاحات مرتبه بالاتر در  $\phi$  باید در نظر گرفته شوند. اثر برهم کنش های هیدرودینامیکی دو کره بر گرانروی تعلیق توسط Batchelor محاسبه شده است [۹].

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi + 6.2\phi^2 \quad (۹)$$

معادله بچلور برای  $\phi < 0.1$  قابل قبول است. برای درصد های حجمی بالاتر ذرات، برهم کنش های چند ذره ای مهم شده و تجزیه و تحلیل نظری آن دشوار است. کرایگر و دوتری [۱۰] معادله ای نیمه تجربی را برای وابستگی گرانروی به درصد حجمی ارائه دادند:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-2.5\phi_{max}} \quad (۱۰)$$

در این مدل دو پارامتر ورودی اضافی مورد نیاز است.  $\phi_{max}$  حداکثر درصد حجمی است، در صورتی که تعلیق بتواند جریان داشته باشد.  $[\eta]$  گرانروی ذاتی است که معیاری از شکل ذرات است و مقداری بدون بعد است که به صورت زیر تعریف می شود:

$$[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{\phi \eta_s} \quad (۱۱)$$

ایلرز مدل دیگری را برای پیش بینی وابستگی  $\eta_r(\phi)$  پیشنهاد کرد: [۱۱]

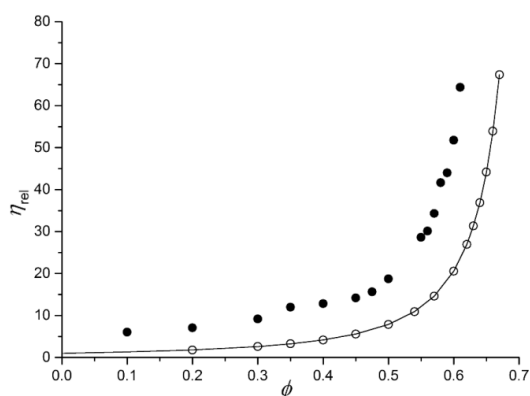
$$\eta_r = \left(1 + \frac{\frac{1}{2}[\eta]\phi}{1 - \phi/\phi_{max}}\right) \quad (۱۲)$$

فشردگی تعیین می شود که به شکل ذرات و توزیع اندازه ذرات بستگی دارد اما به اندازه ذرات بستگی ندارد. با فرض ذرات کروی، بسته به طرح فشردگی،  $\phi_{max}$  می تواند ۰/۵۲ تا ۰/۷۴ باشد که برای کرات سخت در حالت فشردگی تصادفی (Random Close Packing)  $\phi_{max} = 0.6412$  است [۱۳]. وابستگی گرانروی نسبی به درصد حجمی برای لاتکس لاستیک طبیعی با اندازه ذرات ۲-۳ میکرومتر، در شکل ۲ نشان داده شده است [۱۲]. همان طور که مشاهده می شود منحنی مربوط به داده های آزمایشگاهی از مدل کرایگر-دوتری انحراف نشان می دهد. این انحراف به دلیل وجود کرات نرم (Soft Sphere) در اثر حضور گروه های کربوکسیلیک بر روی سطح ذرات است. با افزایش درصد حجمی، برهم کنش بین ذرات در سطح افزایش یافته که منجر به افزایش در گرانروی می شود که به دلیل برهم کنش های هیدرودینامیک از ذرات لاتکس با محیط معلق است. نیروهای بین ذره باعث تشکیل ساختار و افزایش در گرانروی می شود. گرانروی نسبی افزایش زیادی در درصد های حجمی نزدیک به ۰/۵ نشان می دهد.

مقدار  $\phi_{max}$  را می توان از رسم نمودارهای درصد حجمی برحسب  $1/(\eta_{rel})$  واز برون یابی داده ها به دست آورد که برای این سامانه مقدار  $\phi_{max} = 0.75$  به دست می آید [۱۲].

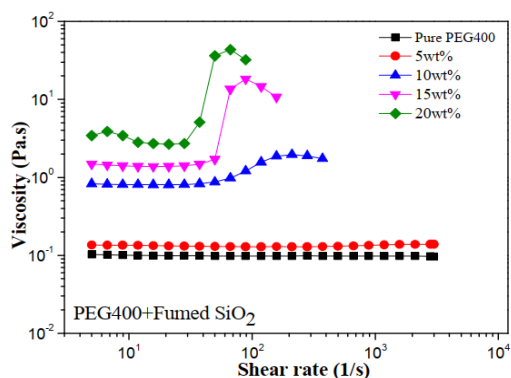
### ۵-۱ وابستگی گرانروی به تنش برش

همان طور که می دانیم رفتار جریان در تعلیق کلونیدی در اثر تعادل بین برهم کنش های هیدرودینامیک و ترمودینامیک همانند حرکت براونی ذرات کنترل می شود. برهم کنش های ترمودینامیک شامل برهم کنش های الکترواستاتیک، دافعه فضایی، جاذبه واندروالس و جاذبه تهی سازی است. در شکل ۳



شکل ۲ وابستگی گرانروی نسبی برحسب درصد برای ذرات لاتکس لاستیک طبیعی: ● داده های آزمایشگاهی، ○ مدل کرایگر-دوتری [۱۲].

مقدار مطلق برای حداکثر درصد فشردگی  $\phi_{max}$  توسط هندسه



شکل ۳ گرانروی به‌عنوان تابعی از شدت برشی در درصدهای حجمی متفاوت برای پراکنش ذرات سیلیکا/پلی اتیلن گلیکول با جرم مولکولی ۴۰۰ [۱۴].

ذرات کنترل می‌شود.

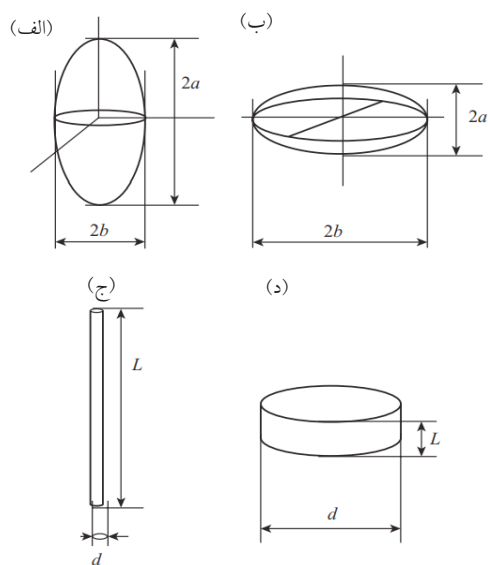
## ۵-۲ اثر اندازه و توزیع اندازه ذرات بر گرانروی

همانطور که می‌دانیم در درصد حجمی معین، اندازه ذرات کوچک‌تر حاوی تعداد بیش‌تری ذره است. بنابراین مساحت سطح ذرات می‌تواند چندین مرتبه بیشتر شود. همچنین با کاهش در اندازه، حرکت براونی که در برابر نیروی برشی اعمالی مقاومت می‌کند، افزایش می‌یابد. همان‌طور که در بخش قبلی ذکر شد، رفتار رقیق شدن برشی برای تعلیق حاوی درصد حجمی معینی از ذرات مشاهده می‌شود. اختلاف گرانروی بین ذرات کوچک و بزرگ با افزایش در شدت برشی کاهش می‌یابد؛ زیرا ذرات با توجه به جهت جریان بازآرایی می‌یابد. با این حال، برای اکثر تعلیق‌های کلئیدی، اندازه ذرات یکنواخت نیستند و توزیعی از اندازه ذرات وجود دارد. در این حالت گرانروی برای تعلیق‌های کلئیدی با توزیع اندازه پهن می‌تواند یک یا بیشتر از یک مرتبه ده‌تایی در مقایسه با سامانه‌های با توزیع اندازه باریک افت کند که به دلیل فشردگی موثر ذرات چندتوزیعی برای نسبت اندازه زیاد است. نسبت اندازه ذرات بزرگ به ذرات ریز که به صورت  $\delta = DI/D$  تعریف می‌شود (DI و Ds به ترتیب قطر ذره بزرگ و ریز است). این فشردگی موثر در اثر قرار گرفتن ذرات کوچک در فضای خالی مابین ذرات بزرگتر است. بیان نظری این است که در تعلیق دوتایی (Bimodal) از ذرات کلئیدی با فرض این‌که بین ذرات کوچک و بزرگ برهم‌کنشی نباشد، هنگامی که نسبت اندازه دو ذره  $(\delta > 10)$ ، ذرات کوچک همراه با مولکول‌های محیط تعلیق، مانند مایع رفتار کرده است. در این حالت گرانروی در تعلیق دوتایی از ذرات در درصد

نمودار گرانروی به‌عنوان تابعی از شدت برش برای تعلیق ذرات سیلیکای گداخته/پلی اتیلن گلیکول با جرم مولکولی ۴۰۰ گرم بر مول نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پلی اتیلن گلیکول خالص رفتار نیوتنی را نشان می‌دهد. با افزودن ذرات سیلیکا، انحراف از رفتار نیوتنی مشاهده شده به طوری که با افزایش در شدت برش رفتار رقیق شدن برشی (کاهش گرانروی با شدت برش) مشاهده می‌شود. شدت برشی که در آن رفتار رقیق شدن برشی شروع می‌شود بستگی به تعادل نیروهای براونی و نیروهای هیدرودینامیک در سامانه دارد. از این رو از عدد پلکه (Pe) برای بدون بعد کردن کمیت شدت برش و بیان اهمیت نسبی این دو نیرو استفاده می‌شود:

$$Pe = \frac{6\pi\eta\dot{\gamma}\langle a \rangle^3}{k_B T} \quad (13)$$

این رفتار برای کاربردهای صنعتی حائز اهمیت است؛ زیرا می‌توان از ذرات کلئیدی برای ایجاد گرانروی برشی کم استفاده کرد. درحالی‌که به دلیل رفتار رقیق شدن برشی، می‌تواند با انرژی کمتری در تنش‌های برشی بالای جریان، افشانه یا پخش شوند. این رفتار را می‌توان با توجه به ریزساختار تعلیق در حالت استراحت و ریزساختار القا شده در اثر جریان درک کرد. در شدت‌های برش کم ( $Pe \approx 1$ )، جریان برشی، ذرات را به صورت ردیف‌های کمی منظم بازآرایی کرده، به طوری که در مقابل جریان، مقاومت کمی نشان داده است. شروع رفتار غیر نیوتنی (رقیق شدن برشی) برای تعلیق‌های مختلف بسیار متغیر است و ممکن است از  $\phi = 0.1 - 0.5$  مشاهده شود [۱۲]. از طرف دیگر، اندازه ذرات بر گرانروی در ناحیه رقیق شدن برشی تأثیر می‌گذارد که به دلیل سهم افزایش یافته برهم‌کنش‌های هیدرودینامیکی در اتلاف گرانی است. به عبارت دیگر در درصد حجمی ثابت، با کاهش اندازه ذرات به دلیل مساحت سطح بزرگتر و فواصل جداسازی کوچکتر بین ذرات، سهم برهم‌کنش‌های هیدرودینامیک افزایش می‌یابد. در شدت‌های برشی زیاد، ذرات نزدیک به یکدیگر قرار گرفته و برهم‌کنش‌هایی از نوع نیروهای هیدرودینامیک، منجر به کوپل حرکت نسبی ذرات با یکدیگر شده و خوشه‌هایی از ذرات تشکیل می‌شوند. این خوشه‌ها باعث اتلاف بیشتری در انرژی شده و افزایش بیشتر از یک مرتبه ده‌تایی در گرانروی با تنش برشی مشاهده می‌شود که همان رفتار غلیظ شدن برشی است (شکل ۳). انتقال از رفتار رقیق شدن برشی به غلیظ شدن برش برای هر تعلیق خاص است و توسط عواملی مانند اندازه و توزیع اندازه و شکل



شکل ۵ هندسه های پایه برای ذرات نامتقارن: الف) کره های  $Pe_{rot}$ ، ب) کره های Oblate، ج) الیاف یا میله ای، د) دیسک گونه [۳].

زیر بیان می شود [۱۹]:

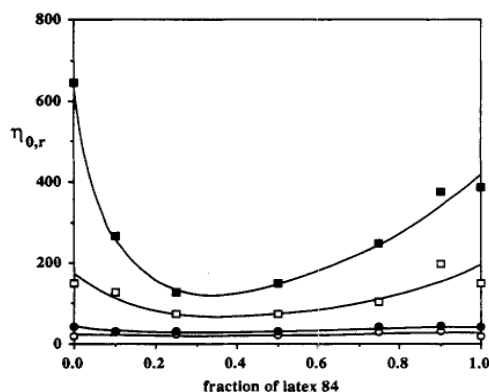
$$[\eta]_{\infty} = 2.5 + 0.123(r_p - 1)^{0.925} \quad (15)$$

بی نظمی سطح ذره به دو دلیل منجر به افزایش در گرانیوی می شود: انحراف خطوط جریان حلالی که در اطراف ذرات، جریان دارد نسبت به کره های هم اندازه قوی تر است و افزایش حجم موثر ذرات باعث افزایش احتمال برهم کنش بین ذرات می شود. این اثر برای درصد های حجمی زیاد از ذرات و در تنش های برشی بالا، قوی تر است. رئولوژی تعلیق حاوی ذرات متقارن تا حد زیادی تحت تأثیر جهت گیری ذرات با توجه به جریان قرار می گیرد. جهت گیری ذرات توسط تعادل بین نیروهای هیدرودینامیک که تمایل به جهت گیری ذرات در جهت جریان دارند و نیروهای براونی که تمایل به جهت گیری تصادفی دارند تعیین می شود. اهمیت نسبی هر یک توسط عدد بدون بعد پکله چرخشی  $Pe_{rot}$  بیان می شود. برای ذرات دیسک مانند با شعاع  $a$ ،  $Pe_{rot}$  به صورت رابطه زیر بیان می شود:

$$Pe_{rot} = \frac{32\eta\dot{\gamma}a^3}{3kT} \quad (16)$$

برای ذرات میله ای مانند با طول  $2b$  با  $1 \ll r_p$

$$Pe_{rot} = \frac{8\pi\eta b^3\dot{\gamma}}{3kT(\ln r_p - 0.8)} \quad (17)$$



شکل ۴ گرانیوی نسبی در شدت برش صفر در مخلوط دو تایی از لاتکس پلی متیل متاکریلات با متوسط اندازه ۸۴ و ۱۴۱ نانومتر به عنوان تابعی از درصد حجمی لاتکس ریز نانومتر در درصد حجمی کل: (○): ۰/۴۷۸، (●): ۰/۵۱۷، (□): ۰/۵۶۲ و (■): ۰/۵۸۲ [۱۷].

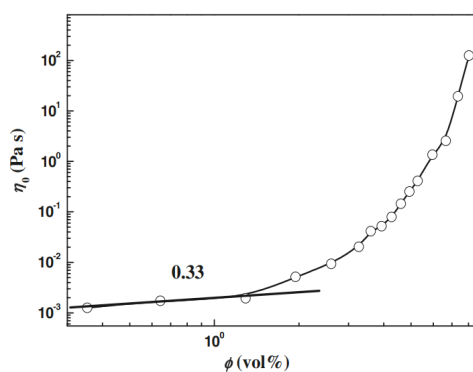
حجمی از ذرات کوچک  $\xi_S = 0.27$  (نسبت درصد حجمی ذره ریز به کل درصد حجمی ذرات تعریف می شود) کمینه می شود [۱۵]. مطالعات آزمایشگاهی بر روی تعلیق های ذرات غیر کلوئیدی [۱۶] همانند سامانه های کلوئیدی [۱۷-۱۸] مقدار بهینه از ذرات کوچک نزدیک به  $\xi_S = 0.3$  را تأیید کردند که در آن گرانیوی کمینه می شود. رودریگز و همکاران [۱۷] نشان دادند که برای تعلیق های کرات سخت کلوئیدی در درصد های حجمی بالاتر از ۰/۵۵ با نسبت اندازه  $\delta = 1/7$  گرانیوی در  $\xi_S = 0.35$  کمینه می شود (شکل ۴). همچنین در این حالت حداکثر درصد حجمی افزایش می یابد و بنابراین براساس معادله کریگر و دوتری (معادله ۱۷)، با افزایش  $\phi_{max}$  گرانیوی کاهش می یابد. افزایش حداکثر درصد حجمی به دلیل فشردگی موثر کره های با توزیع پهن نسبت به توزیع باریک است.

### ۵-۳ اثر شکل ذرات بر گرانیوی

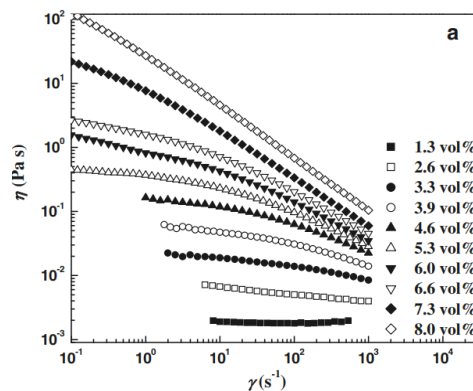
ذرات می توانند از طریق داشتن تقارن محوری یا شکل نامنظم از شکل کروی خارج شوند. به طور معمول برای ذرات نامتقارن نشان داده شده در شکل ۵، نسبت منظر  $r_p$  به صورت زیر تعریف می شود:

$$r_p = \frac{b}{a} \quad (14)$$

به طوری که  $b$  طول ذره در امتداد محور تقارن و  $a$  طول عمود بر این محور است. برخی از نمونه های کروی در شکل ۵ نشان داده شده است. گرانیوی ذاتی برای این گونه ذرات توسط رابطه



(ب)



(الف)

شکل ۶ الف) وابستگی گرانیوی به عنوان تابعی از شدت برش برای تعلیقی‌های آبی رقیق از نانوبلورهای سلولز، ب) وابستگی گرانیوی در شدت برش صفر به درصد حجمی [۲۰].

دوتایی از تقارن کروی مرتبط است. تنش‌های ایجاد شده توسط میدان‌های الکتریکی نامتقارن در اطراف ذره تمایل به بازگرداندن تقارن لایه دوتایی دارند، در نتیجه با جریان مخالفت می‌کنند. رابطه گرانیوی در این حالت به صورت زیر بیان می‌شود [۲۲]:

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi(1 + p) \quad (18)$$

P ضریب الکتروویسکوز است که باعث افزایش اتلاف و گرانیوی در سامانه می‌شود. همان‌طور که ذکر شد، جریان اطراف ذره تغییر مختصری در اثر حضور لایه الکتریک دوتایی نشان می‌دهد. این شرایط برای هنگامی که عدد بدون بعد Hartmann (Ha) (به آن عدد هارتمن الکتریک گویند) کوچک باشد، است. این عدد بیانگر نسبت نیروهای الکتریک به گرانیوی در مایعات است و رابطه کلی آن به صورت زیر است:

$$Ha = \varepsilon \varepsilon_0 \psi_s^2 / \omega_i k_B T \eta_m \quad (19)$$

$\omega_i$  تحرک یون است. با افزایش درصد حجمی ذرات، برهم‌کنش‌های ذرات الکترواستاتیک به اتلاف انرژی و الاستیسیته تعلیق کمک می‌کند. دافعه بین ذرات باردار، آن‌ها را از هم دورتر کرده، از طریق جریان‌های مایع تحت فشار قرار می‌دهد. افزایش مربوط به گرانیوی به دلیل اثر الکتروویسکوز ثانویه می‌تواند قابل توجه باشد. همچنین دافعه الکترواستاتیک در کشسانی تعلیق نقش دارد. اثر الکتروویسکوز سوم در محلول‌های پلی‌الکترولیت رخ می‌دهد که به پیکربندی مولکولی

نمودار گرانیوی برحسب شدت برش (شکل ۶ الف) برای تعلیق آبی نانوبلورهای سلولز در غلظت‌های بسیار کم، رفتار نیوتنی را نشان می‌دهد [۲۰]. با افزایش درصد حجمی ذرات، گرانیوی افزایش می‌یابد که به دلیل برهم‌کنش‌های بین ذرات است. در شدت‌های برشی بالا، رفتار رقیق شدن برشی زیادی مشاهده می‌شود. عدم تقارن ذرات همچنین تأثیر زیادی روی حداکثر درصد فشردگی و در نتیجه وابستگی گرانیوی به درصد حجمی دارد. با افزایش نسبت منظر، حجم موثر ذرات نامتقارن شدیداً افزایش می‌یابد و انتظار می‌رود برهم‌کنش‌های ذره-ذره در درصد حجمی پایین‌تری نسبت به تعلیق ذرات کروی با حجم فاز یکسان باشد. با این وجود ذرات دارای تقارن محوری می‌توانند به صورت فشردگی تری نسبت به کرات قرار بگیرند، واگرایی گرانیوی در نرخ برشی صفر در درصد حجمی کم‌تری اتفاق می‌افتد (شکل ۶ ب).

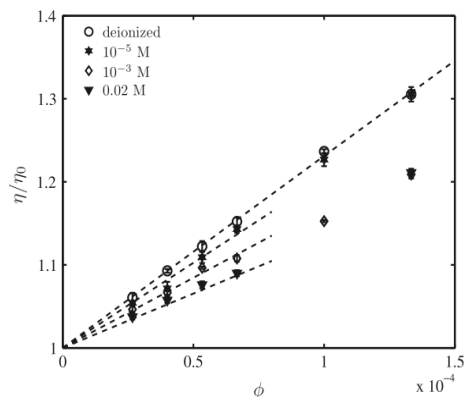
#### ۴-۵ اثر بار سطح ذرات بر گرانیوی

وجود لایه دوتایی الکتریکی در اطراف ذرات باردار می‌تواند به روش‌های مختلف برگرانیوی تعلیق تأثیر بگذارد. در ناحیه رقیق، برهم‌کنش‌های بین ذرات مستقیماً اثری روی گرانیوی ندارند و می‌توان انتظار داشت که جریان اطراف ذره باردار مشابه جریان در کره سخت باشد. با این تفاوت، در حضور لایه الکتریک دوتایی در سطح ذره، گرانیوی ذاتی بیشتر از مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل انیشتین خواهد بود. این اثر الکتروویسکوز (Electroviscous) اولیه کم است [۲۱] که به علت میدان جریان با اعوجاج هیدرودینامیکی لایه الکتریکی

گرانروی به دلیل لخته شدن ذرات (Flocculation) و افزایش درصد حجمی موثر نانوالیاف، افزایش می‌یابد.

### ۶ نتیجه‌گیری

بررسی خصوصیات پایداری و رئولوژی در تعلیق‌های کلوئیدی برای فرمول‌بندی محصولات در صنایع مختلف جوهر، رنگ، پلیمر، صنایع غذایی و دارویی اهمیت ویژه‌ای دارد. اندازه و دامنه برهم‌کنش‌های بین ذرات کلوئیدی، پایداری و رفتار جریان را تحت تأثیر می‌گذارد. بنابراین رفتار رئولوژیکی در این گونه سامانه‌ها به ویژه در درصد‌های حجمی زیاد پیچیده است و بستگی به درصد حجمی، شکل، اندازه (توزیع) و بار سطحی ذرات دارد. در درصد‌های حجمی بسیار کم از ذرات، ممکن است رفتار نیوتنی مشاهده شود و با افزایش درصد حجمی، واگرایی در گرانروی و وابستگی گرانروی به شدت برش (رفتار غیرنیوتنی) مشاهده شود. اندازه، بار سطحی و شکل ذرات، برهم‌کنش‌های بین ذرات را تحت تأثیر قرار داده و وابستگی گرانروی به درصد حجمی و شروع رفتار غیرنیوتنی مانند رقیق شدن برشی و شدت آن را تغییر می‌دهد. به عنوان مثال بار سطحی ذرات، اثرات الکتروویسکوز متفاوتی بسته به قدرت یونی و درصد حجمی ذرات ایجاد می‌کند.



شکل ۷ گرانروی نسبی برحسب درصد حجمی در تعلیق نانوالیاف سلولوز/آب در غلظت‌های مختلف نمک کلرید سدیم. نماد داده‌های آزمایشگاهی [۲۳].

به قدرت یونی محلول بستگی دارد. پلی‌الکترولیت‌های پیوند شده یا جذب شده در سطح ذرات بسته به pH محیط و قدرت یونی متورم یا فرو می‌ریزند. در شکل ۷ وابستگی گرانروی نسبی برحسب درصد حجمی برای تعلیق آبی نانوالیاف سلولوز در غلظت‌های مختلف نمک نشان داده شده است. با افزایش غلظت نمک، گرانروی کاهش می‌یابد که در نتیجه کاهش دامنه دافعه الکترواستاتیک (کاهش ضخامت لایه الکترونیک دوتایی) با افزایش در مقدار الکترولیت است. با افزایش درصد حجمی،



## مراجع

1. Russel W.B Saville D.A., Schowalter W.R., Colloidal Dispersions, Cambridge: Cambridge University Press, New Jersey, **1989**.
2. Larson R.G., The Structure and Rheology of Complex Fluids, Oxford University Press, New York, **1999**.
3. Mewis J., Wagner N.J., Colloidal Suspension Rheology: Cambridge University Press, Cambridge, **2012**
4. Hiemenz P.C., Rajagopalan H.R., Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3rd ed. Marcel Dekker, Inc, New York, **1997**.
5. Lim J. K., Majetich S. A., Tilton R. D., Stabilization of Superparamagnetic Iron Oxide Core-gold Shell Nanoparticles in high ionic strength media, *Langmuir*, 25, 13384–13393, **2009**.
6. Everett D., Basic Principles of Colloid Science, Royal Soc. Chem, London, **1988**.
7. Einstein A., Eine Neue Bestimmung der Moleküldimensionen, *Ann. Phys*, 289, **1906**.
8. Einstein A., Berichtigung zu Meiner Arbeit: Eine Neue Bestimmung der Moleküldimensionen, *Annalen der Physik* 339, 591–592, **1911**.
9. Batchelor G.K., The effect of Brownian Motion on the Bulk Stress in a Suspension of Spherical Particles, *J. Fluid Mech.*, 8397, **1977**.
10. Krieger I.M., Dougherty T.J., A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres, *Trans. Soc. Rheol*, 3, 137, **1959**.
11. Ferrini F., Ercolani D., Cindio B.D., Nicodemo L., Nicolais L., Ranaudo S., Shear Viscosity of Settling Suspensions, *Rheol. Acta* 18, 289–96, **1979**.
12. Lim H.M., Misini M., Colloidla and Rheological Properties of Natural Rubber Latex Concentrate, *Applied Rheology*, 26, 15659, **2016**.
13. Buscall R., D'Haene P., Mewis J., Maximum Density for Flow of Dispersions of Near Monodisperse Spherical-particles, *Langmuir*, 10, 1439, **1994**.
14. Liu X.Q.; Bao R.Y., Wu X.J., Yang W., Xie B.H., Yang M.B., Temperature Induced Gelation Transition of Fumed silica/PEG Shear Thickening Fluid, *RSC Adv*, 5, 18367-18374, **2015**.
15. Farris R.J., Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data, *Trans. Soc. Rheol.*, 12, 281, **1968**.
16. Chong J.S., Christiansen E.B., Baer A.D., Rheology of Concentrated Suspensions, *J. Appl. Polym. Sci*, 15, 2007, **1971**.
17. Rodriguez B.E., Kaler E.W., Wolfe M.S., Binary Mixtures of Monodisperse Latex Dispersions 2. Viscosity, *Langmuir*, 8, 2382, **1992**.
18. Jiang T., Zukoski C.F., The Effect of Polymer-induced Attraction on Dynamical Arrests of Polymer Composites with Bimodal Particle Size Distributions, *Soft Matter*, 9, 3117, **2013**.
19. Pabst W., Gregorova E., Berthold C., Particle Shape and Suspension Rheology of Short-fiber Systems, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 149–160, **2006**.
20. Lu A., Hemraz U., Khalili Z.; Boluk Y, Unique Viscoelastic Behaviors of Colloidal Nanocrystalline Cellulose Aqueous Suspensions, *Cellulose*, 21, 1239-1250, **2014**.
21. Conway B.E., Dobry-Duclaux A., Viscosity of Suspensions of Electrically Charged Particles and Solutions of Polymeric Electrolytes, In F. R. Eirich, ed., *Rheology: Theory and Applications*, New York: Academic Press, 83–120, **1960**.
22. Smoluchowski M., i Theoretische Bemerkungen Uber Die Viskosität at der Kolloide. *Kolloid-Zeitschrift*. 18, 190, **1916**.
23. Jowkarderis L., van de Ven T., Intrinsic Viscosity of Aqueous Suspensions of Cellulose Nanofibrils, *Cellulose*, 21, 2511-2517, **2014**.



## مروری بر مواد خودترمیم‌شونده پلیمری و کاربردهای آن‌ها در صنعت

ستار محمدی اسفرجانی<sup>۱\*</sup>، میثم شکوری<sup>۲</sup>، محمدآزادی<sup>۱</sup>

۱ سمنان، دانشگاه سمنان، گروه مهندسی مکانیک

۲ سمنان، دانشگاه سمنان، گروه مهندسی هوافضا

### چکیده ...

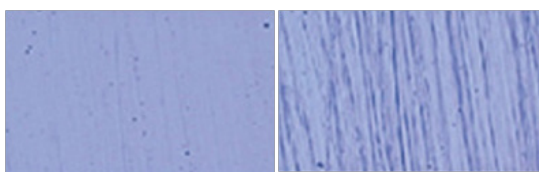
در چند دهه اخیر استفاده از مواد خودترمیم‌شونده در شاخه‌های متفاوت علوم مواد، پلیمر و مکانیک روندی رو به رشد داشته است، به گونه‌ای که کاربرد صنعتی نیز پیدا کرده است. امروزه این مواد در بخش عمران، معماری، مکانیک، پزشکی و... استفاده می‌شوند. مواد خودترمیم‌شونده به‌عنوان دسته‌ای از مواد هوشمند مطرح شده‌اند که به صورت خودکار، آسیب سطحی یا درونی آن‌ها ترمیم می‌شود. این مطالعه مروری بر تحقیقات گذشته با هدف آشنایی با مواد خودترمیم‌شونده پلیمری و کاربردهای آن‌ها با توجه به اهمیت آن‌ها در صنعت انجام می‌پذیرد. مرور تحقیقات گذشته نشان داد که استفاده از فناوری نانو در ساخت پوشش‌های خودترمیم‌شونده و مواد سازگار با محیط‌زیست مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. امکان انجام ترمیم خودبه‌خودی در کامپوزیت‌ها و پلیمرها نسبت به فلزات یا سرامیک‌ها بیشتر است که این امر ناشی از ساختار مولکولی ویژه پلیمرها و کامپوزیت‌ها در محدوده دمایی کاربرد آن‌ها است. با اعمال چرخه‌های حرارتی متوالی در محدوده دمایی مشخص، بازده زمانی ترمیم میکروتکرک‌ها و آسیب‌های ایجاد شده در کامپوزیت اپوکسی-الیاف شیشه به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. درصد حجمی ماده ترمیمی در میزان بازیابی بازده ترمیم تعیین‌کننده است. امید است این مقاله در بالابردن آگاهی نسبت به مواد خودترمیم‌شونده مفید واقع شود.

### واژه‌های کلیدی:

مواد خودترمیم‌شونده،  
پوشش‌های  
خودترمیم‌شونده،  
پلیمر،  
مواد مرکب

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

sattar.me@semnan.ac.ir



(الف) قبل از خود ترمیمی (ب) بعد از خود ترمیمی

شکل ۱ بازبایی کامل خراش توسط پوشش خودترمیم شونده مورد استفاده در شرکت خودروسازی نیسان [۵].

یکی از دیگر کاربردهای مواد خودترمیم شونده است که قادر به افزایش عمر کاری استخوان مصنوعی، دندان مصنوعی و دیگر اجزای مصنوعی مورد استفاده در بدن است. استفاده از مواد خودترمیم در ساخت تایرهای خودترمیم شونده نیز از جمله کاربردهای تجاری شده این مواد هوشمند است. استفاده از آن‌ها در سازه‌های مواد مرکب هوشمند (مواد مرکب اپوکسی-الیاف کربن با قابلیت ترمیم) روند رو به رشد خود را به منظور تجاری سازی در صنایع مختلف به خصوص هوافضا ادامه می دهد [۷۶].

کامپوزیت‌های خودترمیم شونده دارای پتانسیل بالا برای حل مشکلات محدودکننده مثل میکروتکرک‌ها و ترک‌های مخفی در مواد پلیمری هستند. زمانی که عامل ترمیم درون ماده پایه باشد، نیاز به بازرسی یا هرگونه دخالت خارجی به حداقل می رسد. از این رو، افزایش طول عمر و اطمینان از عملکرد قطعات در صنایع پزشکی، مأموریت‌های فضائی، ناوگان حمل و نقل عمومی و تأسیسات عمرانی بسیار حائز اهمیت است. به عنوان مثال مواد کامپوزیتی که بتوانند در مقابل آسیب‌های مکانیکی یا خوردگی مقاومت نشان دهند و در صورت آسیب، را ترمیم نمایند، بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۸۱]. در ادامه این تحقیق، ابتدا روند ترمیم و سپس انواع کاربردهای مواد خودترمیم شونده معرفی می شود.

## ۲ دسته بندی و نحوه عملکرد مواد خودترمیم شونده

روند ترمیم به نرخ هر سه مرحله راه اندازی، جابه جایی و ترمیم وابسته است. بنابراین تأثیر ترمیم توسط تعادل میان نرخ ترمیم در مقابل نرخ آسیب به دست می آید و برابر با مجموع زمان سه مرحله ذکر شده است. نرخ آسیب برای یک ماده توسط عوامل خارجی نظیر فرکانس بار، نرخ کرنش و دامنه و بزرگی تنش تعیین می شود. به هر حال، نرخ ترمیم می تواند برای مدهای آسیب خاصی تنظیم شود [۱۰۶].

منابع تحقیقاتی نشان می دهد که برای مواد خودترمیم شونده از انواع مختلفی از مواد شامل گرمانرم‌ها، گرماسخت‌ها،

## امقدمه

در علم مواد واژه خودترمیم شوندگی به معنای بازبایی خودبه خود خواص اولیه ماده پس از تخریب ماده توسط عامل خارجی است. در تعریفی علمی، به سامانه موادی اطلاق می شود که تنها در معرض عامل تخریب، عوامل ترمیم کننده آزاد کند، به صورتی که انسجام فیزیکی و استحکام مکانیکی خود را پس از تخریب بازباید و در عین حال آن را از فروشت و تبادل یونی حفاظت نماید. به جای این مواد در اصطلاح مواد خودترمیم شونده (Self-Healing) یا خودتعمیری (Self-repairing)، مواد ترمیم خودبه خودی (-Autonomic) (Autonomic-repairing) و تعمیر خودبه خودی (Autonomic-healing) می گویند [۱]. مواد خودترمیم شونده به عنوان دسته‌ای از مواد هوشمند هستند که به صورت خودکار، آسیب سطحی یا درونی آن‌ها ترمیم می شود. در طبیعت، خوداصلاح شوندگی در سطح مولکول‌های مجزا مانند ترمیم DNA یا در سطح میکروسکوپی مانند ترمیم استخوان‌های شکسته، بستن و ترمیم آسیب‌های وارد شده به رگ‌های خونی و ترمیم برشی کوچک روی انگشت، اتفاق می افتد. مواد خودترمیم شونده اولین بار در دهه‌ی ۱۹۷۰ برای ارزیابی و اطلاع از رفتار الاستومرهای پرکننده‌ای که در موشک‌های مأموریت‌های فضایی قرار داشتند، مورد توجه قرار گرفتند. در آن زمان دیده شد که رشد ترک در این الاستومرها، با حذف بار و گذشت زمان می تواند ترمیم شود. مطالعات بیشتر در اواخر دهه‌ی ۱۹۸۰ و اوایل دهه‌ی ۱۹۹۰، قابلیت خودترمیم شوندگی پلیمرهای گرمانرم را آشکار کرد. در آن زمان مشاهده شد که در پلیمرهایی مانند پلی متیل متاکریلات (Poly (methyl-methacrylate))، با افزایش دما تا بالای دمای شیشه‌ای شدن، ترک ایجاد شده به طور کامل ترمیم می شود [۳-۱].

استفاده از مواد خودترمیم شونده در شاخه‌های متفاوت علوم مواد، پلیمر و مکانیک روندی رو به رشد داشته است، به گونه‌ای که کاربرد صنعتی نیز پیدا کرده اند. از جمله آن می توان به پوشش‌های خودترمیم شونده اشاره کرد. به عنوان مثال، شرکت نیسان (Nissan) در جهان برای اولین بار در صنایع خودروسازی، پوشش خودترمیم شونده را برای سطوح ماشین به صورت تجاری معرفی کرده است. نام تجاری این محصول، پوشش ضد خراش (Scratch Guard Coat) است و با توجه به عمق خراش و دما، بازبایی کامل بین ۱ تا ۷ روز انجام می شود (شکل ۱) [۵۴].

یکی دیگر از کاربردهای مواد خودترمیم شونده در بخش پزشکی است. مواد مرکب خودترمیم شونده زیست سازگار

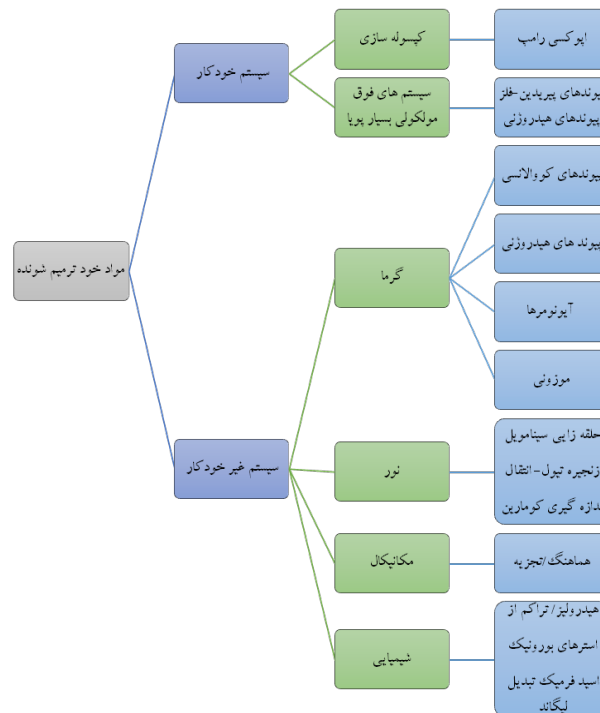
مؤلفه‌های خارجی صورت می‌پذیرد، مثل کپسول‌های نانو یا میکرو که در ماتریس مواد مختلف، نفوذ داده می‌شود. محتوای این کپسول‌ها، فاز متحرک روی قسمت آسیب دیده را به وجود می‌آورد. در مقابل، ترمیم خودبه‌خودی درونی نیازمند عامل‌های مجزایی نیست و در نتیجه بیشتر ترجیح داده می‌شود. اما بسته به نوع مواد و سازوکار ترمیم همیشه امکان‌پذیر نخواهد بود. تشکیل پیوندهای شیمیایی (اولیه یا ثانویه) و نیز برهم‌کنش‌های فیزیکی بین سطوح ترک (چسبندگی، رطوبت) مثال‌های موفقی برای ترمیم خودبه‌خودی از این طریق است، به شرط این‌که عرض ترک کمتر از مقدار مشخصی باشد [۹].

### ۳ پوشش‌های خودترمیم شونده

پوشش‌ها امکان حفظ و بهبود خصوصیات مواد را فراهم می‌کنند. آن‌ها می‌توانند بستری دور ماده ایجاد کنند و از آن در برابر آسیب‌های محیط محافظت کنند؛ بنابراین، هنگامی که آسیب رخ می‌دهد (اغلب به شکل ترک‌های ریز) عناصر محیطی مانند آب و اکسیژن می‌توانند از طریق پوشش، پخش شوند و ممکن است باعث صدمه یا خرابی ماده شوند. ترک‌های ریز در پوشش‌ها به ترتیب می‌تواند منجر به تخریب مکانیکی یا لایه‌لایه شدن پوشش شوند یا دلیل خرابی الکتریکی در کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف و میکروالکترونیک باشند. از آن‌جا که آسیب در چنین مقیاسی کم است، تعمیر در صورت امکان، اغلب دشوار و پرهزینه است؛ بنابراین، پوششی که به‌طور خودکار می‌تواند خود را بهبود ببخشد (پوشش خودترمیم شونده) با استفاده از خواص بازیابی خودکار (مانند خصوصیات مکانیکی، الکتریکی) باعث افزایش طول عمر مفید می‌شود [۱۱، ۱۲].

بر اساس مطالعات انجام شده در زمینه پوشش‌های خودترمیم شونده به منظور محافظت در برابر خوردگی، مشخص شده است که اغلب این پوشش‌ها از نوع پلیمری و کامپوزیتی هستند. عموماً، پوشش‌های محافظ خودترمیم شونده به دو دسته پوشش‌های خودترمیم شونده پلیمری و پوشش‌های خودترمیم شونده غیرپلیمری (پوشش‌های معدنی) تقسیم می‌شوند. با این وجود تقسیم‌بندی این نوع پوشش‌ها بر اساس نحوه عمل پوشش‌دهی نیز می‌تواند منطقی باشد. هر دو نوع پوشش یاد شده، برای مثال، می‌توانند با رهایش مواد فعال از کپسول‌های تعبیه شده در داخل بافت خود، مانع خوردگی شوند. براین اساس می‌توان این پوشش‌ها را به‌صورت زیر طبقه‌بندی کرد [۱۱، ۱۲]:

- ۱- پوشش‌های پلیمری
- ۲- پوشش‌های حاوی کپسول

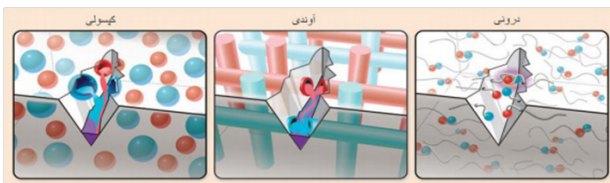


شکل ۲ دسته‌بندی مواد خودترمیم شونده بر اساس شیمی عملکردی شامل مواد خودترمیم شونده خودکار و غیر خودکار [۹].

الاستومرها، پلیمرهای حافظه شکلی (Memory Shape)، کامپوزیت‌ها، نانوکامپوزیت‌ها و پوشش‌های پلیمری استفاده شده است. براساس مطالعات شیمی کامپوزیت‌های پلیمری خودترمیم شونده، دو دسته‌بندی برای این مواد وجود دارد: (۱) مواد خودترمیم شونده خودکار و (۲) مواد خودترمیم شونده غیر خودکار. دسته‌بندی این مواد خودترمیم شونده در شکل (۲) نشان داده شده است. در مواد خودترمیم شونده خودکار، جزء ترمیم‌کننده بدون نیاز به تحریک خارجی آزاد می‌شود تا در اثر وجود آسیب به سامانه، کار ترمیم را انجام دهد. این در حالی است که ماده خودترمیم شونده غیر خودکار برای شروع فرایند ترمیم‌کنندگی نیاز به عامل تحریک خارجی مثل حرارت یا نور دارد. انرژی بیشتر برای فرایند ترمیم با کنترل شرایط و استفاده از تحریک‌های خارجی هدمند (مثل نور لیزر، حرارت القایی یا مقاومتی) تأمین می‌شود [۹ و ۱۰].

مواد خوداصلاح شونده را همچنین می‌توان با توجه به منشأ فرایند ترمیم به دو دسته «برونی» و «درونی» تقسیم کرد. مواد خوداصلاح شونده برونی دارای قابلیت نهان برای ترمیم خودبه‌خودی نیستند؛ بلکه فرایند ترمیم در آن‌ها به کمک





شکل ۳ انواع روش‌های خودترمیمی شامل روش کپسولی، آوندی و درونی [۱۴].

رویکرد در سه گروه دسته‌بندی می‌شوند: مواد خودترمیم‌شونده بر پایه جاسازی کپسول، مواد خودترمیم‌شونده بر پایه جاسازی لوله‌های توخالی، یا شبکه آوندی و مواد خودترمیم‌شونده ذاتی (شکل ۳) [۱۴].

ترمیم شونده‌گی بر پایه جاسازی کپسول و لوله‌های توخالی حاوی عوامل ترمیم از طریق رهاسازی عوامل ترمیم انجام می‌گیرد، در حالی که ترمیم‌شونده‌گی نوع سوم به صورت ذاتی انجام می‌گیرد. پلیمرهای خودترمیم‌شونده ذاتی شامل پلیمرهای دارای پیوندهای کوالانسی برگشت‌پذیر و پیوندهای غیرکوالانسی برگشت‌پذیر است. در ترمیم‌شونده‌گی ذاتی همواره از تحریک خارجی برای فعال‌سازی فرایند ترمیم استفاده می‌شود، غیرخودبه‌خودی بودن این نوع ترمیم باعث می‌شود تا این روش چندان مورد علاقه پژوهشگران نباشد. در بسیاری از سامانه‌های خودترمیم‌شونده بر روی برهم‌کنش‌های مولکولی و تشکیل پیوندهای کوالانسی و غیرکوالانسی تمرکز می‌شود. برهم‌کنش‌های برگشت‌پذیر از موارد مورد توجه در مواد خودترمیم‌شونده است که می‌تواند آسیب‌های ایجادشده را ترمیم کند. مثال‌هایی از این برهم‌کنش‌های برگشت‌پذیر می‌تواند شامل پیوندهای کوالانسی، برهم‌کنش‌های لیگاند-فلز، اتصالات هیدروژنی و برهم‌کنش یونی اشاره کرد. اگر چه بسیاری از این سامانه‌ها در عمل با محدودیت‌هایی به دلیل نیاز به تحریک خارجی نظیر گرما، تابش فرابنفش، یا اعمال محیط اسیدی-بازی برای پاسخ به ترمیم‌شونده‌گی دارند. در تحقیق یون و همکاران مواد پلیمری خودترمیم‌شونده‌ای سنتز شد که برای فرایند خودترمیم‌شونده‌گی از طریق واکنش احیا با حضور گروه‌های عاملی تیول/دی-سولفیدی استفاده شد. این واکنش احیا می‌تواند در حضور کاتالیزور شتاب گیرد و در دمای محیط و بدون نیاز به تحریک خارجی انجام شود. رفتار خودترمیم‌شونده‌گی پلیمرهای سنتز شده دارای گروه‌های عاملی گوگردی با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی و میکروسکوپ نوری صورت گرفت. در شکل (۴) نحوه ترمیم سطح ماده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ نوری مشاهده می‌شود. ترکی

۳- پوشش‌های هیبرید-اکسید

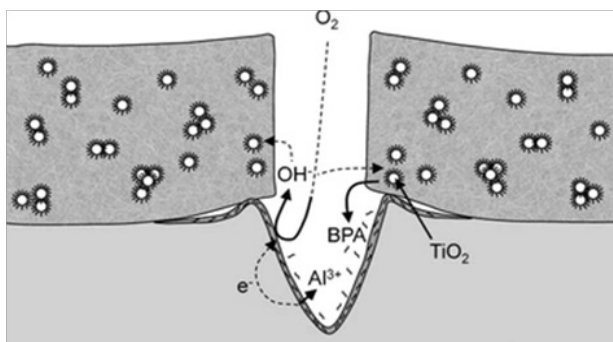
۴- سایر پوشش‌های خودترمیم‌شونده شامل پوشش‌های تبدیلی، پوشش‌های فلزی، پوشش‌های حاوی تیتانیوم دی‌اکسید و کازئین، پوشش‌های حاوی مواد سرامیکی و تلفیق این مواد.

### ۳-۱ پوشش‌های پلیمری خودترمیم‌شونده

گرچه تعداد محدودی از پلیمرها به‌طورذاتی قابلیت ترمیم خودبه‌خود را دارند، اما عمده مواد پلیمری این قابلیت را ندارند. بنابراین، دخالت بشر برای ترمیم آسیب واردشده ضروری است. مرسوم‌ترین روش‌های ترمیم شامل تزریق رزین به محل آسیب‌دیده، وصله‌کاری و جوش‌کاری است. اما در اکثر موارد محل ترمیم‌شده به ضعیف‌ترین نقطه در ماده تبدیل می‌شود. از آن‌جا که در بسیاری از کاربردها دسترسی به منطقه آسیب‌دیده، برای تشخیص آسیب و سپس ترمیم آن غیرممکن است، ایجاد قابلیت خودترمیمی در مقیاس میکروسکوپی و نانوسکوپی اهمیت می‌یابد. این مسئله در صنایع هوایی و فضایی بسیار مورد توجه است [۱۳].

طراحی مواد ترمیم‌پذیر به روش‌های گوناگونی انجام می‌شود. اما می‌توان عمل ترمیم را به دو نوع غیرذاتی (Extrinsic) از راه رهایش عنصر ترمیم که از پیش به ماده اضافه شده است و ذاتی (Intrinsic) از راه تشکیل پیوندهای برگشت‌پذیر تقسیم‌بندی کرد. پلیمرهای ترمیم‌پذیر غیرذاتی پس از تخریب، بدون نیاز به محرک خارجی به‌طور خودکار ترمیم می‌شوند. به‌گونه‌ای متضاد، مواد ترمیم‌پذیر ذاتی، معمولاً سامانه‌های غیرخودکار هستند که پس از تخریب تنها با تحریک خارجی از پیش معین مانند نور، گرما یا الکتریسیته ترمیم می‌شوند. استفاده از روش خودترمیمی در مواد گرماسخت در مقایسه با گرمانرم‌ها از موفقیت بیشتری برخوردار است. دو روش کلی برای طراحی و ساخت پوشش‌های هوشمند خودترمیم‌شونده پیشنهاد شده است: اول تغلیظ (Doping) مستقیم پوشش با بازدارنده‌ها و دوم کپسوله کردن (Encapsulation) مواد فعال عوامل پلیمری شدن، بازدارنده‌ها در محفظه‌های میکرو یا نانو (Nano/micro Container) و توزیع یکنواخت آن‌ها در سراسر پوشش. در روش تغلیظ مستقیم احتمال نشت زودتر از موعد بازدارنده و برهم‌کنش با ماتریس پلیمری و آسیب به نحوه عملکرد ممانعتی پوشش وجود دارد. در مقابل روش کپسوله کردن عوامل بازدارنده می‌تواند بر این مشکل فائق آید [۹،۱۳].

پلیمرهای خودترمیمی غیرذاتی در این سامانه‌ها ماتریس پلیمر به‌تنهایی قابلیت ترمیم ندارد، بلکه خودترمیمی در آن، به واسطه عامل ترمیم ایجاد می‌شود. مواد خودترمیم‌شونده از نقطه نظر

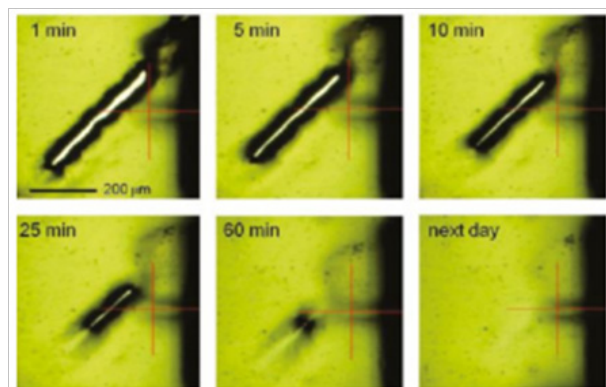


شکل ۵ طرح‌واره اثر خودترمیم‌کنندگی پوشش کامپوزیت ذرات - پلیمر  $TiO_2$  [۱۸].

را ایفا می‌کند. به منظور مشاهده شکل هندسی و مورفولوژی کپسول‌ها از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. سپس کپسول‌های تولید شده درون زمینه‌ی اپوکسی قرار گرفتند و پوشش حاصل روی قطعات فولادی اعمال شد. نتایج به دست آمده از مشاهدات میکروسکوپی تشکیل پوسته پلیمری و شکل کاملاً کروی کپسول‌ها در این فرایند را تأیید کرد. همچنین تصاویر تهیه شده بعد از ایجاد خراش روی قطعات پوشش داده شده، عملکرد خودترمیم‌شوندگی پوشش را نشان دادند [۱۲].

در پژوهشی توسط اکبری و همکاران، میکروکپسول‌های پلی‌اورتانی حاوی روغن بزرک از طریق پلیمری شدن بین سطحی سنتز شدند. میکروکپسول‌های سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت و آزمون طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه نیز برای شناسایی ساختار میکروکپسول‌های سنتز شده به کار گرفته شد. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد که آزمون پراکندگی نور دینامیکی اندازه کپسول‌ها را در محدوده ۵-۸ میکرومتر تصدیق می‌کند. مقدار روغن بارگیری شده ۵۶٪ و نسبت هسته به پوسته تقریباً ۱/۱ تعیین شد [۲۰].

یکی از بزرگ‌ترین مشکلات قطعات مواد مرکب در حین کار، ایجاد و رشد میکروترک در آن‌ها است. رشد این میکروترک‌ها و به هم پیوستن آن‌ها می‌تواند باعث شکست فاجعه‌بار سازه ماده مرکب شود. برای حل این مشکل، محققان به خصوص در طی سال‌های گذشته تلاش بسیاری کرده‌اند تا با ساخت مواد خودترمیم‌شونده، ترک‌های ایجاد شده را ترمیم کنند و مانع شکست کل قطعه شوند [۲۱]. خلیلی و همکاران با بهره‌گیری از روش‌های خودترمیمی، به ترمیم میکروترک‌ها و آسیب‌های



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ نوری از روند پاسخ‌دهی فیلم پلیمری خودترمیم‌شونده به ترک ایجاد شده روی سطح فیلم [۱۵].

به عرض ۳۰ میکرومتر و طول ۵۰۰ میکرومتر در سطح نمونه با استفاده از تیغ بر روی فیلم پلیمری حاوی گروه‌های عاملی گوگردی به ضخامت بیش از ۱۵ میکرومتر ایجاد شده، در دمای محیط نگه‌داری شده و روند ترمیم فیلم بررسی شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود روند شروع بهبود سطح در حد چند دقیقه قابل مشاهده است و بعد از یک روز، سطح کاملاً ترمیم شده است [۱۵].

از پوشش‌های پلیمری وینیل استر (Vinylester Polymer) حاوی ذرات  $TiO_2$  می‌توان برای محافظت از آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ در برابر خوردگی استفاده کرد. در صورت آسیب به پوشش، بیسفنول (Bisphenol) (یکی از پیش‌سازهای شیمیایی پلیمر وینیل استر) آزاد می‌شود. بیسفنول-ای با آلومینیوم واکنش می‌دهد و پوشش مانعی در محل معیوب ایجاد می‌کند [۱۶-۱۸]. طرح‌واره اثر خودترمیم‌کنندگی پوشش کامپوزیت ذرات - پلیمر  $TiO_2$  در شکل (۵) نشان داده شده است. ذرات روتیل موجود در پوشش‌ها به عنوان ظرف بیسفنول-ای عمل می‌کنند [۱۸]. مروری بر پوشش‌های پلیمری خودترمیم‌شونده بر پایه میکروکپسول‌های حاوی عوامل ترمیم‌کننده توسط بخشی و همکاران انجام گرفت. نتیجه تحقیق آنان نشان داد که با افزایش زمان هم‌زدن میکروکپسول‌ها در پوشش‌های خودترمیم‌شونده، اندازه میکروکپسول‌ها کوچک‌تر شده، توزیع مناسب‌تری را در کل مخلوط دارند. با توزیع مناسب میکروکپسول‌های حاوی مواد ترمیم‌کننده می‌توان سطوحی که دچار خوردگی شده‌اند را به‌طور بسیار موثری ترمیم و بازسازی کرد [۱۹].

در پژوهشی دیگر، میکروکپسول‌هایی با پوسته‌ی اوره فرمالدهید و هسته روغن بزرک توسط روش پلیمری شدن درجا تولید شدند. در این کپسول‌ها روغن بزرک نقش عامل ترمیمی

ایجاد شده در کامپوزیت اپوکسی - الیاف شیشه پرداختند. بدین منظور مجموعه‌ای از میکرولوله‌های توخالی شیشه‌ای برای ایجاد سازوکار ترمیم شونده استفاده شد. این میکرولوله‌ها با نوعی ماده ترمیمی که رزینی دوجزئی است، پر شدند. هدف از پژوهش آنان بررسی اثر چرخه‌های گرمایشی بر زمان ترمیم در این کامپوزیت هاست. بدین منظور چرخه‌های حرارتی متوالی (۱، ۳ و ۵ چرخه) در محدوده دمایی ۲۵ تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد پس از ایجاد آسیب در نمونه، اعمال شدند. نتایج آزمون کشش بیانگر آن بود که بازده ترمیم ۸۶ درصدی که با گذشت ۷ روز به دست آمده، تقریباً با اعمال ۵ چرخه گرمایشی در محدوده دمایی یاد شده با گذشت تنها ۱ روز حاصل می‌شود [۲۲].

### ۳-۲ روش‌های ارزیابی خودترمیم‌کننده پلیمرها، سرامیک‌ها

پیشرفت قابل توجهی در درک و بهینه‌سازی رفتار خودترمیمی سرامیک، پلیمرها، پلیمرهای تقویت شده با الیاف و بتن طی دهه‌های گذشته حاصل شده است [۲۷، ۲۸]. به موازات این، روش‌های بی‌شمار برای ارزیابی توانایی‌های خودترمیمی برای هر کلاس ماده ایجاد شده است. روش‌های ارزیابی خودترمیم‌کننده پلیمرها و سرامیک‌ها در جدول (۱) قابل رویت است [۲۹].

### ۴ نتیجه‌گیری

این مطالعه مروری بر تحقیقات گذشته با هدف آشنایی با مواد خودترمیم‌شونده و کاربردهای آن‌ها در صنعت انجام پذیرفت. تمرکز این تحقیق بیشتر بر روی پوشش‌های خودترمیم‌شونده با توجه به اهمیت آن‌ها در صنعت بود. مرور مطالعات گذشته نشان داد که:

- استفاده از مواد خودترمیم‌شونده در شاخه‌های متفاوت علوم مواد، پلیمر و مکانیک روندی رو به رشد داشته است، به گونه‌ای که کاربرد صنعتی نیز پیدا کرده‌اند.
- استفاده از فناوری نانو در ساخت پوشش‌های خودترمیم‌شونده و مواد سازگار با محیط‌زیست مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است.
- بر اساس مطالعات انجام شده در زمینه پوشش‌های خودترمیم‌شونده برای محافظت در برابر خوردگی، مشخص شده است که اغلب این پوشش‌ها از نوع پلیمری و کامپوزیتی هستند.
- کامپوزیت‌های خودترمیم‌دار پتانسیل بالایی برای حل مشکلات محدودکننده مثل میکروتکرک‌ها و ترک‌های مخفی در مواد پلیمری هستند. زمانی که عامل ترمیم درون ماده پایه باشد،

ایجاد شده در کامپوزیت اپوکسی - الیاف شیشه پرداختند. بدین منظور مجموعه‌ای از میکرولوله‌های توخالی شیشه‌ای برای ایجاد سازوکار ترمیم شونده استفاده شد. این میکرولوله‌ها با نوعی ماده ترمیمی که رزینی دوجزئی است، پر شدند. هدف از پژوهش آنان بررسی اثر چرخه‌های گرمایشی بر زمان ترمیم در این کامپوزیت هاست. بدین منظور چرخه‌های حرارتی متوالی (۱، ۳ و ۵ چرخه) در محدوده دمایی ۲۵ تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد پس از ایجاد آسیب در نمونه، اعمال شدند. نتایج آزمون کشش بیانگر آن بود که بازده ترمیم ۸۶ درصدی که با گذشت ۷ روز به دست آمده، تقریباً با اعمال ۵ چرخه گرمایشی در محدوده دمایی یاد شده با گذشت تنها ۱ روز حاصل می‌شود [۲۲].

اسلامی فارسانی و همکاران برای بهبود عیوب و ترک‌ها بدون جایگزین کردن ماده مرکب چندلایه‌ای از سامانه‌های خودترمیمی استفاده کردند. میکرولوله‌های شیشه‌ای کوتاه پر شده با نوعی ماده ترمیم‌کننده شامل رزین اپوکسی و سخت‌کننده مربوط به آن به عنوان سامانه خودترمیمی استفاده شده است. هنگامی که در حین بارگذاری عیب یا ترک در ماده مرکب ایجاد شود، این عیب‌ها با میکرولوله‌های شیشه‌ای کوتاه برخورد کرده، در نتیجه میکرولوله‌ها شکسته شده، عامل ترمیمی در محل آسیب، جریان پیدا می‌کند که با گذشت زمان موجب ترمیم آسیب و در نتیجه بهبود خواص ماده مرکب می‌شود. هدف پژوهش آن‌ها بررسی کسر حجمی مناسب و زمان مطلوب برای مشاهده پدیده ترمیم شونده است. بدین منظور میکرولوله‌های شیشه‌ای حاوی مواد ترمیم‌کننده با کسرهای حجمی ۴، ۸ و ۱۲ پر و خرد شده و در ماده مرکب زمینه اپوکسی تقویت شده با الیاف شیشه پراکنده شدند. خواص کششی نمونه‌ها با گذشت زمان‌های مختلف پس از ایجاد آسیب، مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین میزان بازیابی بازده ترمیم به میزان ۵۸/۳ درصد برای نمونه حاوی ۸ درصد حجمی ماده ترمیمی مشاهده شد [۲۳]. پوشش‌های خودترمیم‌شونده نانوکامپوزیت‌های پلیمری در سال‌های اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته است. از جمله خواص مناسب نانوکامپوزیت‌های پلیمری مورد استفاده در مواد خودترمیم‌شونده علاوه بر عملکرد ترمیم‌کنندگی، وزن سبک، در دسترس بودن، انعطاف‌پذیری، فرایندپذیری راحتی و قابلیت دوام‌آوری مناسب آن‌ها است. از جمله نانوکامپوزیت‌های مورد استفاده در زمینه خودترمیم‌شوندگی می‌توان به هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی اشاره کرد. مواد پلیمری در زمینه‌های مختلفی مثل صنایع حمل‌ونقل، صنایع برق و انرژی، صنایع دفاع، مصارف ساختمانی و الکترونیکی کاربرد دارند. مواد پلیمری در معرض آسیب‌های فیزیکی و مکانیکی در کاربردهای مختلف هستند

جدول ۱ روش‌های ارزیابی خودترمیم‌کننده پلیمرها، بتن و سرامیک‌ها [۲۹].

مواد	مکانیسم آسیب	ترمیم
پلیمر	آزمایش کشش با پارگی ضربه بالستیک چقرمگی شکست آزمایش برشی	درمان ذاتی شبکه‌های فوق مولکولی
پوشش پلیمری	میکرو برش با خوردگی خوردگی/فرسایش آزمایش بیرون کشیدگی (چسبندگی) خمش سه یا چهار نقطه میکرو خراش	شبکه‌های فوق مولکولی ناشی از دما بین انتشار مولکولی (حلال) عامل محصورشده (کپسوله‌شده)
سرامیک	شروع ترک با تورفتگی آزمایش مکانیکی سینکروترون نیروی کششی توپ دومحوری روی سه توپ تنش در دمای بالا خمش سه یا چهار نقطه	واکنش اکسایش ناشی از دما
پوشش سرامیکی	شروع ترک با تورفتگی (فرورفتگی) تنش در دمای بالا خمش سه یا چهار نقطه	واکنش اکسایش ناشی از دما
مواد مرکب	پارگی الیاف ناشی از ترک چقرمگی شکست بارگذاری خستگی ورقه ورقه شدن ضربه تورفتگی (فرورفتگی) خمش چهار نقطه خمش شیاردار	عامل ترمیم دهنده توسط شبکه‌های ریز رگ‌ها می‌شود.

دار NiTi، مشاهده شده است.

- امکان انجام ترمیم خودبه‌خودی در کامپوزیت‌ها و پلیمرها نسبت به فلزات یا سرامیک‌ها بیشتر است که این امر ناشی از ساختار مولکولی ویژه پلیمرها و کامپوزیت‌ها در محدوده دمایی کاربرد آنها است.
- اعمال چرخه‌های حرارتی متوالی در محدوده دمایی مشخص می‌تواند بازده زمانی ترمیم میکروتُرک‌ها و آسیب‌های ایجاد شده در کامپوزیت اپوکسی-الیاف شیشه را به مقدار قابل توجهی کاهش دهد.
- درصد حجمی ماده ترمیمی در میزان بازیابی بازده ترمیم تعیین‌کننده است.

نیاز به بازرسی یا هرگونه دخالت خارجی به حداقل می‌رسد. از این رو، افزایش طول عمر و اطمینان از عملکرد قطعات در صنایع پزشکی، مأموریت‌های فضایی، ناوگان حمل‌ونقل عمومی و تأسیسات عمرانی بسیار حائز اهمیت است.

- سامانه‌های هیبرید-اکسید خودترمیم‌شونده از سامانه‌های هوشمند، پوشش‌های محافظتی تیتانیومی هستند که به صورت لایه‌های مولکولی برای ترمیم‌شدگی سطوح آسیب‌دیده به کار برده می‌شوند.
- ترمیم خودبه‌خودی در فلزات، بسیار دشوارتر از سایر مواد است. فرایند خودترمیم‌شوندگی بر روی مواد فلزی مانند آلیاژ Fe-Al، فاز MAX، کامپوزیت پایه قلع، و سیم‌های آلیاژ حافظه

## مراجع

1. Eslami-Farsani., Ebrahimnezhad-Khaljiri H., A Review on Healing and Mechanical Behaviors of Self-healable Polymer Matrix Composites by Extrinsic Healing Methods, *Journal of Science and Technology of Composites*, 6, 594- 570. **2020**.
2. JE S.P., Sultan T.M., Selvan M.C.P., Irulappasamy S., Manufacturing Challenges in Self-healing Technology for Polymer Composites-A Review, *Journal of Materials Research and Technology*, 9, 7370-7379, **2020**.
3. Zhang S., Dijk N., Zwaag S., A Review of Self-healing Metals: Fundamentals, Design Principles and Performance, *Acta Metallurgica Sinica*, 33, 1167–1179 **2020**.
4. Odarczenko, M., Thakare, D., Li, W., Venkateswaran, S.P., Sottos, N.R., Sunlight-Activated Self-Healing Polymer Coatings, *Advanced Engineering Materials*. 22, 1901223, **2020**.
5. Nissan Motor Corporation Global Website, (Access 02 December 2020): <https://www.nissan-global.com/EN/TECHNOLOGY/OVERVIEW/scratch.html>
6. Blaiszik B.J., Kramer S.L.B., Olugebefola S.C., Moore, J.S., Sottos N.R., White S.R., Self-Healing Polymers and Composites, *Annual Review of Materials Research*, 40, 179-211, **2010**.
7. Huang, H.J., Tsai, YL., Lin, S.H., Hsu, S.H., Smart Polymers for Cell Therapy and Precision Medicine, *Journal of Biomedical Science*, 26, 73: **2019**.
8. Hu D., Pei J., Li, R., Zhang J., Jia Y., Fan Z., Using Thermodynamic Parameters to Study Self-healing and Interface Properties of Crumb Rubber Modified Asphalt Based on Molecular Dynamics Simulation, *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, 14, 109–122, **2020**.
9. فقیهی، مرتضی، پوشش‌های نانو کامپوزیتی خودترمیم شونده: مفاهیم و عملکرد. هشتمین کنفرانس فناوری نانو در صنعت برق. تهران. ایران. ۱۸-۲۰ آذر، ۱۳۹۸.
10. Bhushan B., Self-healing Materials and Defense Mechanisms. in: Biomimetics, Springer Series in Materials Science, Springer, Cham., 279, **2018**.
11. Aouadi S.M, Gu J., Berman D., Self-healing Ceramic Coatings that Operate in Extreme Environments: A Review, *Journal of Vacuum Science & Technology*, A38: 050802, **2018**.
12. قائدامینی، نرگس، اشرفی، علی، کریم‌زاده، فتح‌اله و رفیعی، زهرا، فرآیند تولید میکرو کپسول‌های پلیمری و کاربرد آنها در پوشش‌های ضد خوردگی خود ترمیم شونده، چهارمین کنفرانس ملی تحقیقات نوین در شیمی و مهندسی، شیمی، ماهشهر، ۱۳۹۴.
13. امامی، مه‌رسا، الهام، آرام، مهدویان، علیرضا، پلیمرهای هوشمند: ۳- پلیمرهای خودترمیمی. بسپارش. ۱، ۲۷-۳۸، ۱۳۹۲.
14. سیدپور، سیدفاطمه، امیری، امین، سیدپور، سیدمحمد، تهیه پلیمرهای خود ترمیم شونده با استفاده از نانو کپسول‌ها. اولین کنفرانس بین‌المللی نفت و گاز، پتروشیمی و نیروگاهی، تهران، ۱۳۹۱.
15. Yoon J.A., Kamada J., Koynov K., Mohin J., Nicolay R., Zhang Y., Balazs A.C., Kowalewski T., Matyjaszewski K., Self-Healing Polymer Films Based on Thiol-Disulfide Exchange Reactions and Self-Healing Kinetics Measured Using Atomic Force Microscopy, *Macromolecules*, 45, 142–149, **2012**.
16. Stankiewicz A., Szczygieł I., Szczygieł B., Self-healing Coatings in Anti-corrosion Applications, *Journal of Materials Science*, 48, 8041–8051, **2013**.
17. Yabuki A., Urushihara W., Kinugasa, J., Sugano, K., Self-healing Properties of TiO<sub>2</sub> Particle-polymer Composite Coatings for Protection of Aluminum Alloys Against Corrosion in Seawater, *Materials and Corrosion*, 62, 907-912, **2011**.
18. Yabuki A., Okumura K., Self-healing Coatings Using Superabsorbent Polymers for Corrosion Inhibition in Carbon Steel, *Corrosion Science*, 59, 258-262, **2012**.
19. علی بخشی، ایمان، خوش روان، بابک، محسنی، مجید، دادخواه، آرزو، پوشش‌های پلیمری خود ترمیم شونده بر پایه میکرو کپسول‌های حاوی عوامل ترمیم کننده، اولین همایش ملی توسعه تکنولوژی در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، اهواز، ۱۳۸۹.
20. میرمحسنی، عبدالرضا، عزیزی، مریم، اکبری، مرتضی، راستگار، مرتضی، تهیه و ارزیابی میکرو کپسول‌های پلی اورتان حاوی روغن بزرک، سمینار شیمی کاربردی ایران، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، ۱۳۹۵.
21. اسلامی فارسانی، رضا، ابراهیم نژاد خالگیری، حسین، مروری بر رفتار ترمیمی و مکانیکی کامپوزیت‌های زمینه پلیمری خودترمیم شونده به روش‌های ترمیم غیرذاتی، علوم و فناوری کامپوزیت، ۴، ۵۴۹-۵۷۰، ۱۳۹۸.
22. خلیلی، سیدمحمد رضا، زارعی، محسن، اسلامی فارسانی، رضا، زمانی، محمدرضا. بررسی تجربی رفتار کششی کامپوزیت پلیمری خودترمیم شونده تحت اثر سیکل‌های گرمایشی، مهندسی ساخت و تولید، ۵، ۱۸-۲۵، ۱۳۹۷.
23. اسلامی فارسانی، رضا، محبتی، فاطمه و خسروی، حامد، بررسی تجربی رفتار کششی کامپوزیت‌های چند لایه الیاف- فلز خود ترمیم شونده با الیاف شیشه توخالی کوتاه، علوم و فناوری کامپوزیت، ۴، ۳۹۹-۴۰۴، ۱۳۹۶.
24. Thakur V.K., Kessler M.R., Self-Healing Polymer Nanocomposite Materials :A Review, *Polymer*. 69, 369-383, **2015**.
25. Wang Y., Pham D.T., Ji C., Nanocomposites for Extrinsic Self-healing Polymer Materials. in: Ponnamma D., Sadasivuni

- K., Cabibihan J.J., Al-Maadeed M.A. (eds) Smart Polymer Nanocomposites, *Springer Series on Polymer and Composite Materials*, Springer, Switzerland, **2017**.
26. Kausar A., Self-healing Polymer/carbon Nanotube Nanocomposite: A Review. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, **2020**.
27. Du W., Jin Y., Pan J., Fan W., Lai S., Sun X., Thermal Induced Shape-Memory and Self-healing of Segmented Polyurethane Containing Diselenide Bonds, *Journal of Applied Polymer Science*, 135, 46326, **2018**.
28. Li Y., Gao F., Xue Z., Luan Y., Yan X., Guo Z., Wang Z., Synergistic Effect of Different Graphene-cnt Heterostructures on Mechanical and Self-healing Properties of Thermoplastic Polyurethane Composites, *Materials & Design*, 137:438-445, **2018**.
29. Lucas S.S., Tapavicza M., Schmidt A., Bertling, J., Nellesen, A., Study of Quantification Methods in Self-healing Ceramics, Polymers and Concrete: A Route Towards Standardization, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 27, 2577-2598, **2016**.



