

# مجله علمی و فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال اول، شماره ۱  
شماره پیاپی ۱، بهار ۱۳۹۵، بهای ۲۵۰۰۰۰ ریال  
Iran Polymer Technology; Research and Development



## فهرست مطالب:

۳ ... یادداشت سردبیر «.....»

### ... مقالات علمی «

۵ استفاده از روش زمان پرواز برای بررسی میزان تح .....  
فرامرز افشارطاهری، بهاره رضایی

۱۳ کاربرد پلیمرها به عنوان الکترولیت جامد در پی .....  
فاطمه رفیع منزلت، زهرا نوروزی

۳۱ پلیمرهای مورد استفاده در کاشتنی‌های جراحی .....  
قاسم رضانژاد بردجی، خدیجه دیده بان، ماهر و خالقی مقدم

۴۵ پلیمره شدن زنده .....  
مژگان میرزاطاهری، محبوبه بالار، مهیا فرجی، محسن جاهد، مریم الهی

۵۷ اصلاح سطح الکتروشیمیایی پلیمرها توسط ی .....  
شهرناز مختاری، فریدون محمدی، مهدی نکومنش حقیقی

۶۷ مروری بر ساز و کارهای آسودگی از تنش برای پ .....  
مهرداد کریمیان پورگروسی، نادره گلشن ابراهیمی

۷۳ بررسی نقش کامپوزیت‌های پلیمری رشته پیچ .....  
یاسین کیخا، عباس کبریت‌چی

### ... معرفی انجمن‌ها «

۸۷ انجمن مهندسان پلاستیک .....  
هوری میوه‌چی

### ... تبلیغات «

۸۹.....

## شناسنامه:

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوجبی

سردبیر:

دکتر فاطمه گوهرپی

دبیر اجرایی:

مهندس سیده آرزو میرقاسمی

نشانی دفتر نشریه:

تهران، صندوق پستی ۱۱۲ - ۱۴۹۷۵

تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰

پست الکترونیکی: irdpt.ips@gmail.com

پایگاه اینترنتی: www.irdpt.ir

چاپ و صحافی:

کانون تبلیغات معاصر

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

## اعضای هیئت تحریریه

### شروین احمدی

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

### فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
Afshar@aut.ac.ir

### محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
Mhkish@aut.ac.ir

### رامین خسروخاور

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

### اعظم رحیمی

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

### مهدی رزاقی کاشانی

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

### فاطمه رفیع منزلت

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

### احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف  
Ramazani@sharif.edu

### اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف  
Akbar.shojaei@sharif.edu

### محمد حسین نوید فامیلی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس  
Nfamili@modares.ac.ir

### فرهنگ عباسی

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

### مجید غیاث

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

### مهرداد کوبکی

استاد دانشگاه تربیت مدرس  
Mehrir@modares.ac.ir

### نادره گلشن ابراهیمی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس  
Ebrahimn@modares.ac.ir

### فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
Goharpey@aut.ac.ir

### محمد رضا مقبلی

دانشیار دانشگاه علم و صنعت  
Mr\_moghbeli@iust.ac.ir

### حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
Mirzadeh@aut.ac.ir

### مهدی نکومنش حقیقی

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

### ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس  
Evf@modares.ac.ir



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

## یادداشت سردبیر . . .

با رشد روزافزون علوم و فناوری‌های مختلف، زندگی بشر رو به نو شدن نهاده است. امروزه شاهد آثار پیشرفت‌های فناورانه در تمام جنبه‌های زندگی و کار خود هستیم. تلاش دانشمندان بر کشف و ساخت مواد جدید با خواص منحصر به فرد و حتی سفارشی موجب گسترش پژوهش‌ها، به‌ویژه در عرصه پلیمر و زمینه‌های مرتبط با آن، شده است. اکنون دیگر نمی‌توان زندگی را بدون انواع پلیمرها تصور کرد. پلیمرها از پلاستیک‌ها و لاستیک‌ها تا پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و حامل‌های دارویی گسترده شده‌اند. در واقع می‌توان گفت، کمتر صنعتی وجود دارد که در آن کاربردی از پلیمرها یافت نشود.

از رسالت‌های انجمن پلیمر، ارتقای دانش پلیمر در جامعه است که یکی از راه‌های آن انتشار مطالب علمی، به روز و مفید برای اطلاع‌رسانی و عرضه آخرین دستاوردهای علمی است. آشنایی با زمینه‌های رو به رشد در عرصه پلیمر، ضمن ارتقای آگاهی، موجب بروز ایده‌ها و زمینه‌ساز پژوهش‌های گسترده و دامنه‌دار می‌شود. از این رو، بر آن شدیم تا نشریه‌ای علمی-ترویجی با هدف ترویج علوم و مهندسی پلیمر، افزایش آگاهی و بسترسازی برای ایجاد علاقه به پژوهش در این زمینه رو به رشد، به پا داشته و از این پس با درج مقالات علمی به این مهم بپردازیم.

نقش نشریات علمی-ترویجی بر کسی پوشیده نیست. این نشریات با به چاپ رساندن مقالات تالیفی، که نوعی مرور کوتاه بر یک زمینه کاملاً تخصصی است، دانش اولیه درباره آن موضوع ویژه را به خواننده تقدیم می‌کند. ضمن آن که به‌طور مختصر آخرین دستاوردهای پژوهشی را در زمینه مد نظر ارائه می‌دهد. خوشبختانه پس از پی‌گیری‌های فراوان، انجمن توانست به همت دست‌اندرکاران، نشریه‌ای با رتبه علمی-ترویجی راه‌اندازی کند. حال که با یاری خداوند اولین شماره از نشریه پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران در اختیار شما خوانندگان گرامی قرار می‌گیرد، امید می‌رود تا با همراهی خود و ارسال مقاله ما را در این مهم یاری فرمایید.



## واژه‌های کلیدی:

تحرك الكترولون  
سلول های خورشیدی  
حفره  
زمان پرواز  
انتقال دهنده الكترولون

# استفاده از روش زمان پرواز برای بررسی میزان تحرك الكترولون و حفره در سلول خورشیدی

فرامرز افشارطارمی، بهاره رضایی\*

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

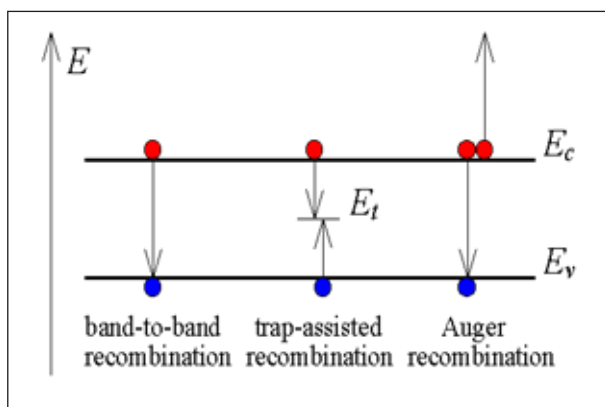
## چکیده ...

در این مقاله تحرك الكترولون و حفره به عنوان عامل تأثیرگذار روی کارایی سلول‌های خورشیدی مطالعه می‌شود. برای انتخاب لایه‌های مناسب در سلول خورشیدی باید به عوامل زیادی توجه کرد، یکی از این موارد میزان تحرك الكترولون در لایه انتقال دهنده الكترولون و میزان تحرك حفره در لایه انتقال دهنده حفره است. PTB7 (پلی ((۸و۴ بیس)) (۲-اتیل - هگزیل) اکسی) بنزو (۳و۴: ۲ او) دی تیوفن - ۲و۶- دیل) (۳-کلرو-۲-((۲-اتیل هگزیل) کربونیل) تیونو (۳و۴) تیوفنیدیل)) و PC<sub>71</sub>BM ((۶و۶) فنیل ۷۱ کربن بوتیریک اسید متیل استر) از جمله موادی هستند که در سلول‌های خورشیدی پلیمری بسیار استفاده می‌شوند، از این رو، این دو ماده برای بررسی انتخاب شدند.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

bahareh.rezaei@aut.ac.ir

## ۱ مقدمه



شکل (۱) سه مکانیسم بازترکیب در سلول‌های خورشیدی.

روش بازترکیب دو مولکولی زمانی اتفاق می‌افتد که دو بار ناهم‌نام به هم برخورد و یکدیگر را خنثی کنند [۱].

مکانیسم بعدی بازترکیب، به کمک سطوح انرژی اتفاق می‌افتد که در بین تراز انرژی HOMO و LUMO قرار گرفته‌اند. در این حالت بار متحرک با بار ناهم‌نام خود، که غیر متحرک است، در تله‌های انرژی، که سطوح انرژی میانه هستند، برخورد کرده، بازترکیب اتفاق می‌افتد [۲،۳].

در حالت سوم بر اثر برخورد الکترون با الکترون دیگر و از دست دادن انرژی به تراز پایه برمی‌گردد، که به آن بازترکیب اوژه می‌گویند.

برای داشتن بیشترین میزان جدایی بار از سلول‌های خورشیدی، باید قبل از اینکه باز ترکیب اتفاق بیافتد، الکترون در کاتد و حفره در آند جمع‌آوری شود. بر همین اساس بیشترین زمان برای جمع‌آوری الکترون و حفره، از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\frac{d}{\mu E} < \frac{n}{R_B + R_{SRH}} \quad (2)$$

در این معادله  $d$  ضخامت دستگاه،  $\mu$  کمترین تحرک الکترون و یا حفره که معمولاً با یکدیگر برابرند و  $E$  میدان الکتریکی اعمالی است. از این معادله اهمیت تحرک بارهای الکتریکی در کارایی سلول‌های خورشیدی مشخص است. بر همین اساس محاسبه میزان تحرک و بررسی انواع بازترکیب در پلیمرها قبل از ساخت و طراحی سامانه از عوامل مهم به شمار می‌آید. یکی از روش‌های محاسبه میزان تحرک، روش زمان پرواز است.

در سال‌های اخیر سلول‌های خورشیدی پلیمری به دلیل تحقیق و مطالعات زیاد، پیشرفت‌های زیادی داشته‌اند. مقدار کارایی سلول‌های پلیمری از ۳ درصد تا ۱۰ درصد افزایش داشته است. با تهیه مواد جدید، سلول‌های پلیمری با کارایی بالاتر و انعطاف‌پذیری بیشتر ایجاد شدند. برای تجاری سازی سلول‌های خورشیدی پلیمری نیاز به مطالعات بیشتر و کسب کارایی بالاتر است. بر همین اساس مطالعه میزان تحرک در مواد پلیمری متداول در سلول‌های خورشیدی و بررسی عملکرد و عوامل موثر بر آن بسیار حائز اهمیت است.

## ۲ تحرک الکترون و انواع بازترکیب در سلول خورشیدی

در فیزیک تحرک الکترون یا به طور خلاصه تحرک (Mobility)، کمیتی است که به کمک آن می‌توان سرعت رانش الکترون را در میدان الکتریکی اعمال شده به آن، با رابطه زیر محاسبه کرد:

$$v_d = \mu E \quad (1)$$

که در آن سرعت رانش الکترون بر حسب متر بر ثانیه (m/s) (واحد SI سیستم استاندارد بین‌المللی واحدها)،  $E$  میدان الکتریکی اعمال شده بر حسب ولت بر متر (V/m) و  $\mu$  تحرک بر حسب متر مربع بر ولت‌ثانیه ( $m^2/Vs$ ) در واحد بین‌المللی است.

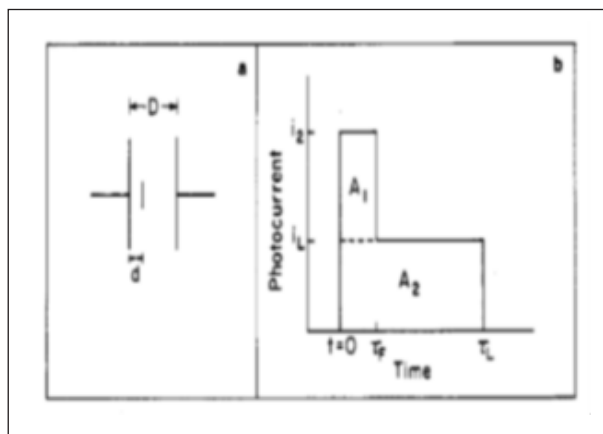
فرایند عملکرد سلول خورشیدی شامل سه مرحله است:

(الف) جذب نور، (ب) جدایی بارها، (ج) انتقال بارها به سمت الکتروود. در مرحله سوم، در هنگام انتقال بار تله‌هایی (Traps) وجود دارند که باعث کاهش انتقال الکترون‌های حرکت کرده به سمت کاتد و حفره‌های حرکت کرده به سمت آند می‌شوند. الکترون‌ها و حفره‌ها به روش‌های مختلفی با یکدیگر ترکیب می‌شوند. شکل ۱ نشانگر روش‌های مختلف بازترکیب است. از بین این روش‌ها، بازترکیب دو مولکولی (Bimolecular Recombination) و باز ترکیب به وسیله تله‌ها از مهم‌ترین انواع بازترکیب هستند.

### ۳ روش زمان پرواز (TOF)

در این روش سامانه به صورت معکوس بسته می‌شود؛ یعنی قطب مثبت به کاتد و قطب منفی به آند متصل می‌شود. در این حالت از تزریق بار به سامانه جلوگیری می‌شود. همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده، D ضخامت لایه پلیمری فعال، d میزان نفوذ نور در داخل ساختار پلیمری است.

نمودار جریان نوری سامانه بر حسب زمان به وسیله اوسیلوسکوپ (Oscilloscope) قابل دریافت است. در زمان  $t_0$  نور تکفام لیزر با طول موج مشخص به پلیمر برخورد می‌کند، در این حالت میزان جریان به حداکثر خود می‌رسد. در زمان  $t_1$  اولین بار الکتریکی (الکترون یا حفره) به الکترود می‌رسد. و در زمان  $t_2$  آخرین بار الکتریکی به الکترود می‌رسد. از روی زمان انتقال بار الکتریکی، می‌توان میزان تحرک الکترون و حفره را محاسبه کرد [۵، ۸].



شکل (۲) مکانیسم روش زمان پرواز

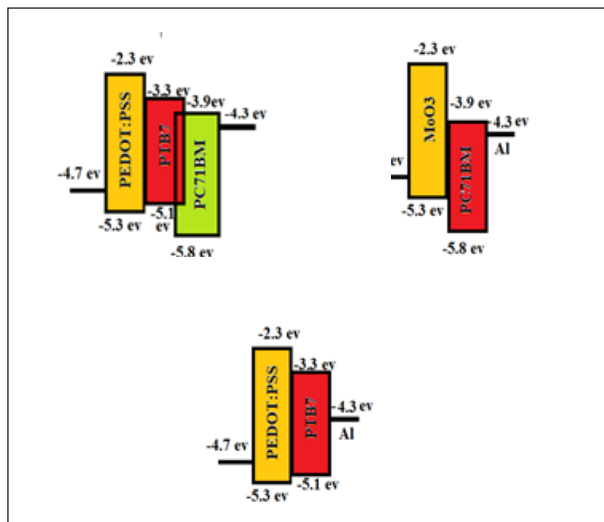
روش زمان پرواز مزایای زیادی دارد:

- (۱) میزان تحرک را به صورت عمود بر ماده بررسی می‌کند؛
  - (۲) به وسیله ساختار ثابتی از سلول میتوان تحرک الکترون و حفره را محاسبه کرد؛
  - (۳) داده‌های به دست آمده از این روش را می‌توان به راحتی برای محاسبه تحرک استفاده کرد.
- این روش معایبی نیز دارد. یکی از مهم‌ترین معایب این روش لزوم وجود بار الکتریکی کم است. زیرا افزایش بار الکتریکی باعث تجمع بار در داخل لایه فعال و در نتیجه موجب کاهش سرعت بارهای الکتریکی می‌شود.

### ۴ بررسی میزان تحرک در لایه فعال سلولهای

#### خورشیدی پلیمری حاوی PC71BM و PTB7

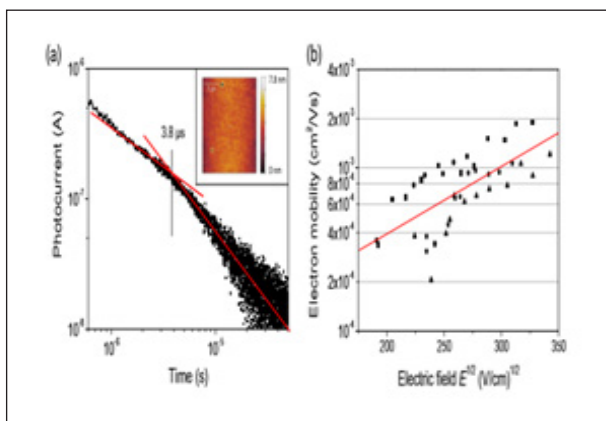
در تهیه سلول‌های خورشیدی از مواد زیادی استفاده می‌شود، PC71BM و PTB7 به ترتیب به عنوان لایه الکترون گیرنده (انتقال دهنده الکترون) و الکترون دهنده (انتقال دهنده حفره) است [۶].



شکل (۳) ساختار همراه با سطوح انرژی لایه‌های تشکیل دهنده سلول‌های خورشیدی طراحی شده.

برای ساختار اول از سمت راست در شکل ۳ که برای بررسی PC71BM استفاده شد از نور لیزر با طول موج ۳۷۵ nm و برای ساختار وسط، که برای بررسی میزان تحرک حفره در PTB7 طراحی شده است، از طول موج ۶۴۰ nm استفاده شد. در شکل ۳ سمت چپ ساختار سلول خورشیدی به صورت ساختار ترکیبی (Bulk Hetrojunction) نشان داده شده است که نور به صورت پالسی به آن تابیده شد.

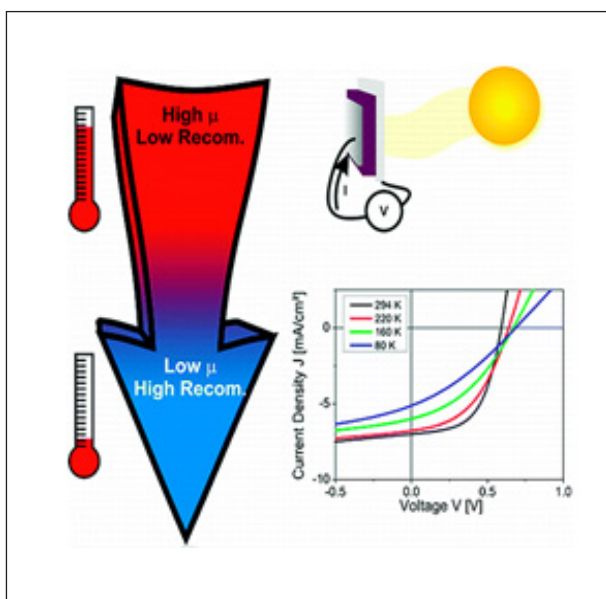
برای بررسی میزان تحرک الکترون در لایه PC71BM، نور از آند تابیده شد و در حالت بررسی تحرک حفره در PTB7 نور از سمت کاتد مورد تابش قرار گرفت. شکل ۴ نشانگر طیف جذبی این مواد است. میزان قدرت لیزر در حدمشخصی تنظیم شد؛ زیرا بالا بودن قدرت لیزر باعث افزایش زیاد تزریق بار و در نتیجه تجمع بار می‌شود که به دلیل اثر بار منطقه‌ای (Space Charge Limited Current) از سرعت انتقال بار می‌کاهد. افزون بر این نباید قدرت لیزر کم باشد تا نسبت (S/N) سیگنال به نویز را کاهش دهد.



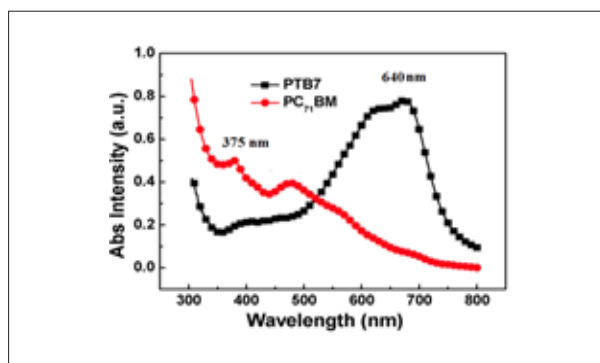
شکل (۶) (a) طیف جریان بر حسب زمان به روش زمان پرواز، (b) اثر میدان الکتریکی روی تحرک حفره در PC71BM.

میزان تحرک برای PC71BM،  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  به دست آمد. آزمایش‌های انجام شده نشان دادند این دو ماده برای استفاده در کنار یکدیگر در سلول‌های خورشیدی مناسب هستند. بر همین اساس ساختار ترکیبی از این مواد ساخته و میزان تحرک حفره در آن بررسی شد. برای تحرک الکترون، طیف به دست آمده از اسپیلوسکوپ بسیار پخش بود؛ از این رو زمان انتقال از روی طیف قابل شناسایی نبود.

دما نیز بر میزان تحرک الکترون و حفره بسیار مؤثر است. با افزایش دما میزان تحرک حامل‌های بار افزایش می‌یابد. شکل ۷ نشانگر تأثیر دما بر میزان تحرک است [۸].



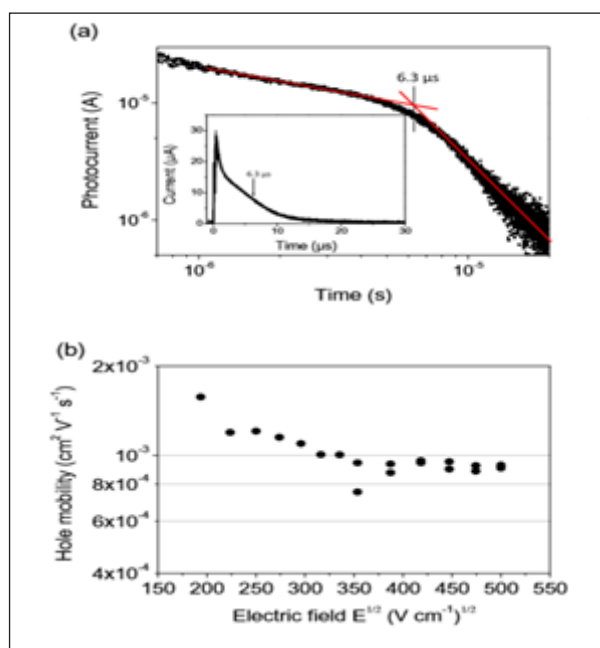
شکل (۷) تأثیر دما بر میزان بازترکیب الکترون و حفره.



شکل (۸) طیف جذبی PTB7 و PC71BM

### ۴-۱ تحرک حفره در PTB7

میزان تحرک حفره در PTB7 با روش زمان پرواز بررسی و تأثیر میدان الکتریکی روی آن مطالعه شد [۷].

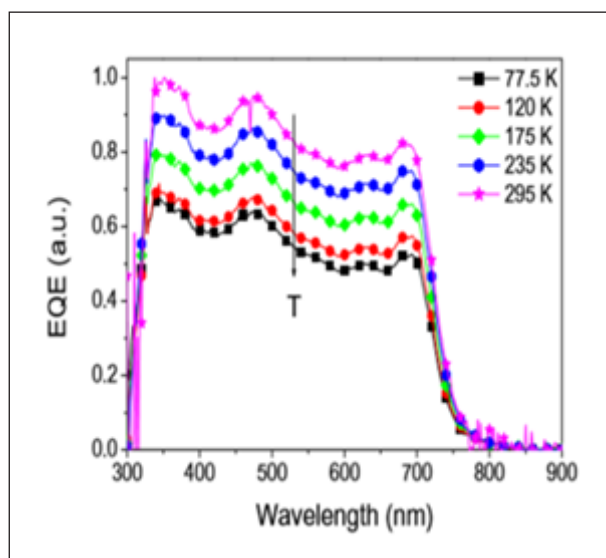


شکل (۹) (a) طیف جریان بر حسب زمان به روش زمان پرواز، (b) اثر میدان الکتریکی روی تحرک حفره در PTB7.

### ۴-۲ تحرک الکترون در PC71BM

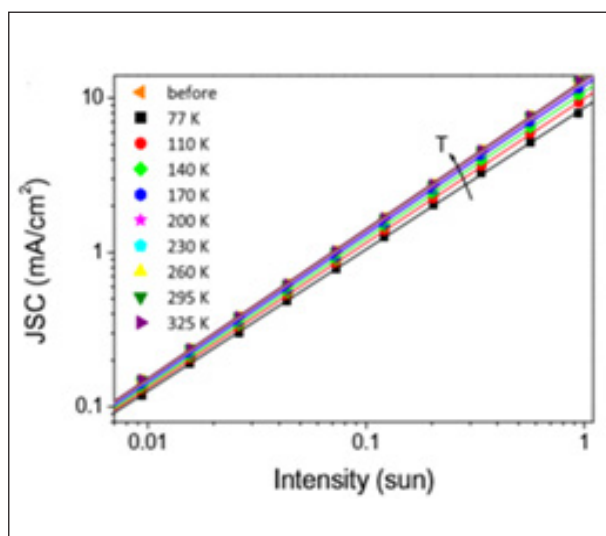
برای PC71BM نیز میزان تحرک به روش زمان پرواز بررسی شد. به دلیل عمق زیاد HOMO در این ماده برای اینکه از تجمع حفره در داخل لایه فعال جلوگیری شود، از  $\text{MoO}_3$  استفاده شد.  $\text{MoO}_3$  باعث انتقال بهتر حفره شده، از اثر بار منطقه‌ای جلوگیری می‌کند. در شکل ۶ نشانگر داده‌های به دست آمده از اسپیلوسکوپ است.





شکل (۹) طیف کارایی کوانتومی خارجی سلول خورشیدی ساخته شده از PTB7:PC71BM در دماهای مختلف.

برای کسب اطلاعات بهتری درباره نوع بازترکیب، در شدت‌های مختلف نور خورشید مقدار جریان مدار کوتاه اندازه‌گیری شد. شیب این نمودار از قانون توان تبعیت می‌کند ( $J_{sc} = aI^b$ ). در این معادله  $b$  مقدار بازترکیب دومولکولی را مشخص می‌کند [۱۱]. همانطور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است مقدار  $b$  از  $0.968$  تا  $0.917$  با کاهش دما کاهش می‌یابد. در دماهای پایین بار زیادی در لایه فعال تجمع می‌یابد و به دلیل رابطه مستقیم بازترکیب دومولکولی با چگالی بار، میزان بازترکیب افزایش می‌یابد.



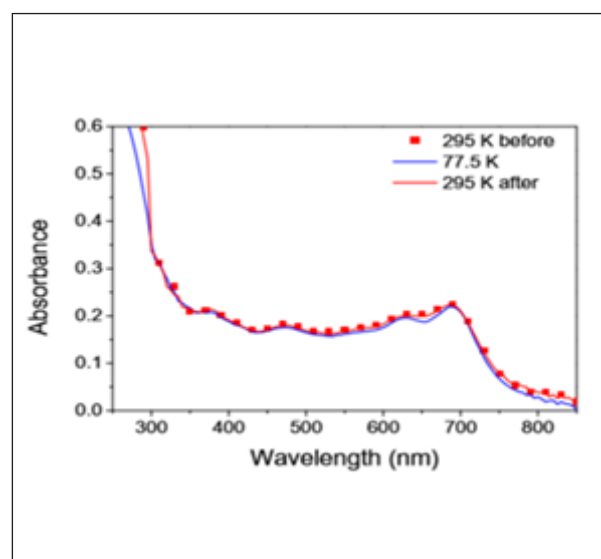
شکل (۱۰) نمودار به دست آمده از تغییرات جریان مدار باز بر اثر شدت‌های مختلف نور تابیده شده.

مقدار ولتاژ مدار باز از رابطه زیر قابل محاسبه است [۹،۱۰]:

$$V_{oc} = \frac{E_{gap}}{e} - \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{N^2}{np} \right) \quad (3)$$

تأثیر میزان چگالی الکترون و حفره به دلیل اینکه در داخل  $\ln$  قرار گرفته، نسبت به دما بسیار کمتر است. اگر نمودار ولتاژ مدار باز را نسبت به دما رسم کنیم، در دمای صفر مقدار انرژی بین HOMO ( $E_g$ ) و LUMO قابل دستیابی است.

در دماهای مختلف میزان جذب لایه فعال ساخته شده بررسی شد. همانطور که در جذب نشان داده شده، با تغییرات دما تغییر زیادی در طیف حاصل نشده است. تنها در طول موج  $650 \text{ nm}$  در دمای  $77.5 \text{ K}$  مقداری از شدت جذب کاهش پیدا کرده است.

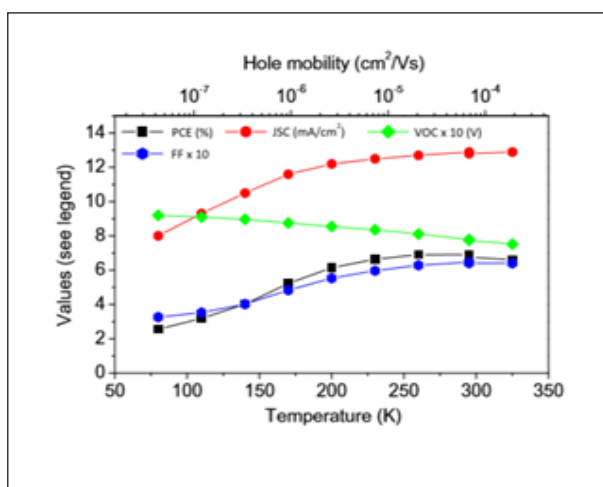


شکل (۸) طیف جذب PTB7:PC71BM در دمای اتاق قبل و بعد از سرد کردن تا دمای  $77.5 \text{ K}$ .

بر همین اساس کارایی کوانتومی خارجی (External Quantum Efficiency) سلول در دماهای مختلف بررسی شد. داده‌ها حاکی از عدم تغییر نمودار و کاهش ۳۳ درصد مقدار آن است. و این به دلیل کاهش جریان مدار کوتاه در دمای پایین است. شکل ۹ نشانگر نمودار کارایی کوانتومی خارجی سامانه در دماهای مختلف است.

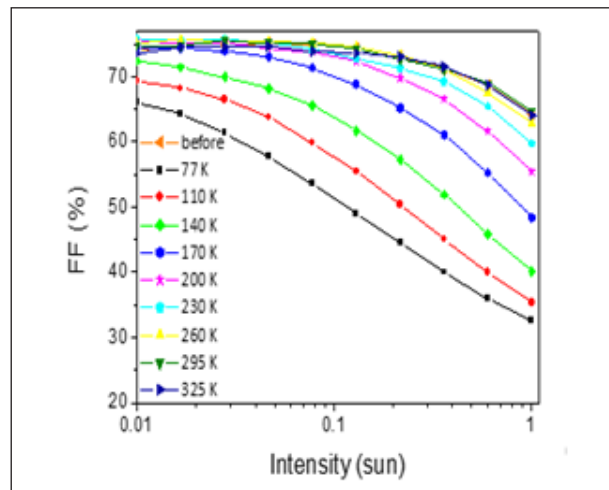
## ۵ نتیجه گیری

با افزایش دما می‌توان جریان مدار کوتاه و عامل پرشوندگی را افزایش داد؛ ولی ولتاژ مدار باز با افزایش دما کاهش می‌یابد. بنابراین باید دما را در حد بهینه قرار داد تا بیشترین بازده از سامانه به دست آید. PTB7 و PC71BM به دلیل داشتن تحرک بار برابر می‌توانند در کنار یکدیگر به ترتیب به عنوان لایه انتقال دهنده حفره و انتقال دهنده الکترون قرار بگیرند. شکل ۱۳ بیانگر داده‌های به دست آمده از این مطالعات است.



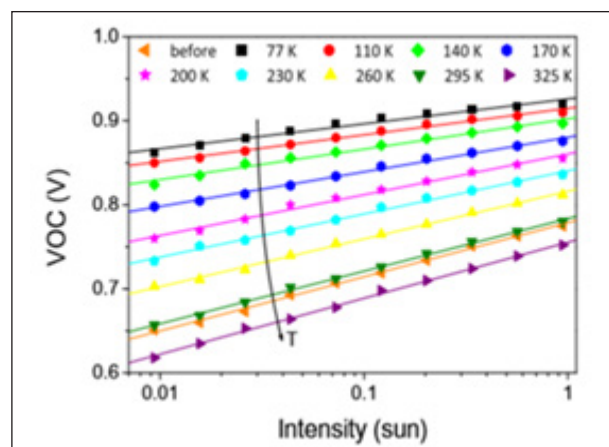
شکل (۱۳) پارامترهای دستگاه بر حسب تغییرات دما و تحرک.

با کاهش شدت نور تابیده شده به دلیل کاهش چگالی بار در لایه فعال، مقدار عامل پرشدگی بیشتر می‌شود. در دمای ۷۷K مقدار عامل پرشدگی از ۳۳ درصد در شدت نور ۱ sun به مقدار ۶۶ درصد در ۰/۱ sun می‌رسد.



شکل (۱۱) تأثیر شدت نور تابیده شده و دما روی عامل پرشدگی

برای بررسی میزان باز ترکیب به کمک تله (مکانیسم شاکلی رد هال)، از داده‌های نمودار ولتاژ مدار باز در شدت‌های مختلف نور تابیده شده استفاده می‌شود که در شکل ۱۲ نشانگر آن است. شیب این نمودار با  $KT/e$  متناسب است. اگر مقدار ضریب این عبارت ۱ باشد، به این معنی است که هیچ گونه باز ترکیبی در این ساختار اتفاق نمی‌افتد. مقدار این ضریب با کاهش دما از ۳۰۰ K تا ۷۷ K، از ۱/۰۹ تا ۱/۹۳ می‌رسد. در دماهای پایین به دلیل اینکه بارها انرژی کافی برای جدایی از تله ندارند، باز ترکیب به وسیله تله افزایش می‌یابد.



شکل (۱۲) تأثیر ولتاژ مدار باز در شدت‌های مختلف نور تابیده شده و دما.

## مراجع

1. Almantas P., Gediminas J., Attila J. M. Bimolecular Recombination Coefficient as a Sensitive Testing Parameter for Low-Mobility Solar-Cell Materials. *Phys. Rev. Lett.* 94, 1-4(176806), 2005.
2. Shockley W., and Read W. T. Jr., Statistics of The Recombinations of Holes and Electrons. *Phys. Rev.* **87**, 835, 1952.
3. Sarah R. C., Wei Lin L., Natalie B., Gilles D., and Alan J. H. Identifying a Threshold Impurity Level for Organic Solarcells: Enhanced First-Order Recombination Via Well-Defined PC 84 BM Traps in Organic Bulk Heterojunctionsolar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 3083-3092, 2011.
4. Baijun Ch., Shiyongl. Measurement of Electron/Hole Mobility in Organic/Polymeric Thin Films Using Modified Time-of-Flight Apparatus. *Synt. Met.*, **91**, 169-171, 1997.
5. Haber K., S. and Albrecha. C., Time-of-Flight Technique for Mobility Measurements in the Condensed Phase, *J. Phys. Chem.*, **88**, 6025-6030, 1984.
6. Bernd E., Stuart A.J. T., Kristijonas G. Charge Carrier Mobility of The Organic Photovoltaic Materials PTB7 and PC<sub>71</sub> BM and its Influence on Device Performance. *Org. Electron.*, **22**, 62-68, 2015.
7. Bronson Ph., Martin S., Paul.L. B. the Impact of Hot Charge Carrier Mobility on Photocurrent Losses in Polymer Based Solar Cells. *Sci. Rep.* 2014.
8. Yibo Zh., Kun C., Xiaoguang Z., Xian L., Xianfeng Q., Guoli T., Bingyan Z., Dekang H., Yan Shen and M. W. Effect of the Molecular Weight of Poly (3-Hexylthiophene) on the Performance of Solid-State Dyesensitized solar cells. *RSC Adv.*, **3**, 14037-14043, 2013.
9. Jan. Anton. Koster, V. D. Mihailetschi, R. Ramaker, And P. W. M. Blom. Light Intensity Dependence of Open-Circuit Voltage of Polymer: Fullerene Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* 86. 2005.
10. Dan C. and James R. D. Insights from Transient Optoelectronic Analyses on the Open-Circuit Voltage of Organic Solar Cells., *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1465-1478, 2012.
11. Aungkoko. K., Dong H. W., Vinary G., Wei L. L., Lin K., Guillermo C. B., Intensity Dependence of Current-Voltage Characteristics and Recombination in High Efficiency Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells., *ACS Nano.*, **7**, 4569-4577, 2013.



## واژه‌های کلیدی:

الکترولیت‌های جامد  
الکترولیت‌های مایع  
الکترولیت‌های پلیمری  
پیل‌ها  
غشا

# کاربرد پلیمرها به عنوان الکترولیت جامد در پیل‌ها و غشاهای گذرده یون

فاطمه رفیع منزلت<sup>\*</sup>، زهرا نوروزی

اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر

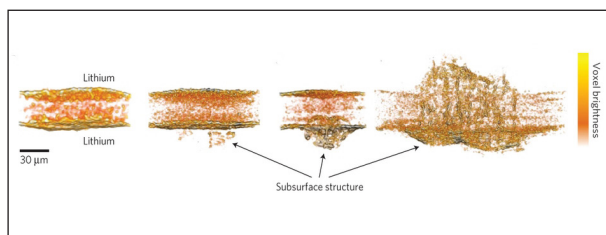
## چکیده ...

الکترولیت‌های درون پیل‌ها، به الکترولیت‌های مایع، الکترولیت‌های جامد معدنی و الکترولیت‌های پلیمری جامد تقسیم می‌شوند. در مایعات، همه یون‌ها متحرک هستند و در رسانایی سهمیم هستند. در الکترولیت‌های جامد، اغلب فقط یکی از یون‌ها متحرک است. انواع متفاوتی از الکترولیت‌های جامد وجود دارند که عبارتند از رساناهای یون اکسید شده، رساناهای یون فلئورید، رساناهای یون نقره و مس، رساناهای یون سدیم و پتاسیم، رساناهای یون لیتیم، رساناهای پروتونی و الکترولیت‌های جامد پلیمری. اکثر باتری‌های پلیمری از نوع Li/PEO-Li salt/IC هستند. مکانیسم انتقال بار پلیمرها با بلورهای معدنی متفاوت است و در واقع شبیه انتقال یون در محیط مایع است. این الکترولیت‌ها در پیل‌های سوختی به عنوان غشای رسانای پرتون، در باتری‌های لیتیومی به عنوان غشای تبادل یون Li و در حسگرهای حساس به رطوبت به عنوان غشا کاربرد دارند. به طور کلی این پلیمرها را می‌توان به دو دسته پیل الکترولیت‌ها و الکترولیت‌های پلیمری تقسیم کرد. در الکترولیت‌های پلیمری برخلاف پلی الکترولیت‌ها، زنجیر آنها حامل یون نیست ولی یون‌های حاصل از نمک‌ها در اطرافشان قرار می‌گیرند و شامل الکترولیت پلیمری خشک، الکترولیت پلیمری ژلی و الکترولیت پلیمری کامپوزیتی هستند. تحرک یونی در الکترولیت‌ها با تحرک زنجیر پلیمری توأم است، لذا رسانایی و انتقال یون به فاز آمورف پلیمر و Tg مربوط می‌شود. پلی الکترولیت‌ها بر حسب ساختار و صورت‌بندی کاربردهایی در پایدارکننده‌های کلئیدی، پوشش‌های زیست سازگار، غشاها (دستگاه‌های کنترل pH) و فناوری زیست حسگرها پیدا کرده‌اند. پلی الکترولیت‌ها در پزشکی (مثلاً در سامانه‌های تحویل دارو)، به عنوان امولسیون کننده در تصفیه‌ی آب، صنعت نفت، در صنایع رنگ و غذا و لوازم آرایشی و بهداشتی و همچنین در وسایل الکتروشیمیایی جامد مثلاً به عنوان غشا در باتری‌های لیتیومی، پیل‌های سوختی، خازن‌ها، وسایل الکتریکی نشر نوری و همچنین در سل‌های خورشیدی حساس شده رنگی، کاربردهایی دارند. گستره‌ی عظیمی از کاربردهای باتری‌های لیتیومی از وسایل الکتریکی سبک قابل حمل گرفته تا الکتروموبایل‌ها مورد توجه است. مزیت مهم این پیل‌های لیتیومی پلیمری این است که می‌توان باتری‌ها را به هر صورتی شکل دهی کرد. این امر می‌تواند برای تولیدکنندگان موبایل، که دائماً در حال کار روی تلفن‌های کوچکتر، نازکتر و سبکتر هستند، مهم باشد. در این میحث در مورد انواع الکترولیت‌ها و پلی الکترولیت‌های پلیمری، ساختار، کاربرد، سنتز و روش‌های بررسی خواص آنها اطلاعات مفیدی ارائه شده است.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Frafiemanzelat@sci.ui.ac.ir

می‌شوند. اما استفاده از غشاهای پلیمری باعث کاهش یا نبود این مسیرهای آزاد پیوسته می‌شوند (شکل ۱).



شکل (۱) نمایی از انتشار دندریت لیتیومی در پیل حاوی غشای پلیمری

## ۱- مقدمه و معرفی

### ۱-۱- الکترولیت

به موادی گفته می‌شود که وقتی در آب حل می‌شوند یون، تولید کنند و قادر به هدایت یون‌ها باشند. آنها می‌توانند به اسیدها، بازها و نمک‌ها تقسیم شوند. علاوه بر این بعضی از گازها نیز می‌توانند تحت شرایط دمایی بالا و فشار پایین به عنوان الکترولیت عمل کنند. این محلول‌ها به خاطر امکان تحرک یون‌های مثبت و منفی، الکتروسیسته را هدایت می‌کنند [۱].

### ۱-۱-۱- انواع الکترولیت‌های درون پیل‌ها [۲-۵]

الکترولیت‌های درون پیل‌ها، به الکترولیت‌های مایع، الکترولیت‌های جامد معدنی و الکترولیت‌های پلیمری جامد تقسیم می‌شوند.

الکترولیت‌ها حداقل دو نوع یون با بار مخالف را شامل می‌شوند. در مایعات، همه یون‌ها متحرک هستند و در رسانایی سهیم هستند. در الکترولیت‌های جامد، اغلب فقط یکی از یون‌ها متحرک است. الکترولیت‌های جامد دست‌های از موادند که نشان دهنده رسانایی یونی بالا، مثل محلول‌های الکترولیتی هستند. انواع متفاوتی از الکترولیت‌های جامد وجود دارند که عبارتند از رساناهای یون اکسید شده، رساناهای یون فلئورید، رساناهای یون نقره و مس، رساناهای یون سدیم و پتاسیم، رساناهای یون لیتیوم، رساناهای پروتونی و الکترولیت‌های جامد پلیمری.

الکترولیت‌های پلیمری مزایایی مانند سهولت فراورش و تشکیل فیلم‌های انعطاف‌پذیر را دارند. اولین بار آرماند پیشنهاد تهیه فیلم نازک الکترولیت‌های پلیمری جامد پلی اتیلن اکسید PEO را در باتری‌های الکترولیتی جامد مطرح کرد. اکثر باتری‌های پلیمری از نوع Li/PEO-Li salt/IC هستند که (Ionic Conductor) می‌تواند ترکیبی بین لایه‌ای باشد.

### ۱-۱-۲- مزایای استفاده از غشای پلیمری به عنوان اجزای الکترولیت در پیل [۶، ۷]

#### ۱-۱-۲-۱- الف جلوگیری از رشد دندریت

در جداکننده‌های مرسوم که شامل مقدار زیادی الکترولیت هستند یک راه عبوری پیوسته بین آند و کاتد وجود دارد که امکان تشکیل و رشد دندریت‌های لیتیومی، یعنی الیاف میکروسکوپی از لیتیوم که از سطح الکتروود لیتیوم جوانه می‌زنند، را زیاد می‌کنند که این دندریت‌ها ضمن کاهش بازده چرخه، در نهایت باعث قطع جریان داخلی پیل

### ۱-۱-۲-۱- ب پایداری افزایش یافته در مقابل تغییر حجم الکتروود در طول چرخه

در طول چرخه شارژ - تخلیه شارژ به دلیل واکنش‌های اکسایش - کاهش در سطح الکتروودها، حجم آنها تغییر می‌کند که غشای جداکننده پلیمری، در مقابل این تغییر حجم الکتروودها، مقاوم است.

### ۱-۱-۲-۲- ج کاهش واکنش‌پذیری نسبت به الکترولیت‌های مایع

الکترولیت‌های پلیمری به خاطر طبیعت شبه جامدشان واکنش‌پذیری کمتری از الکترولیت مایع نشان دهند.

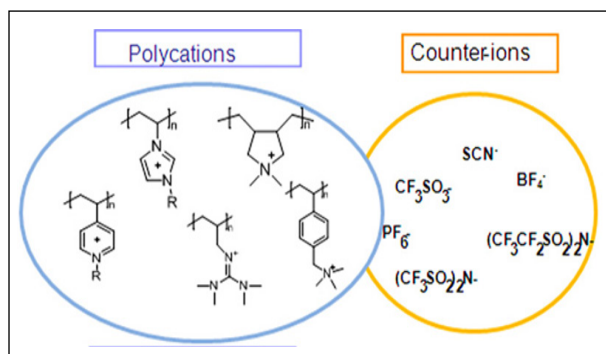
### ۱-۱-۲-۳- د ایمنی بهبود یافته

ساختار حالت جامد باتری الکترولیت پلیمری در برابر تکان‌های سخت، ارتعاش و تغییر شکل مکانیکی تحمل بیشتری دارند.

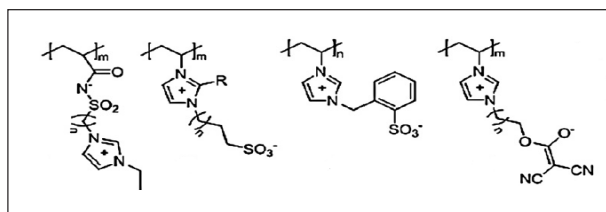
### ۱-۱-۲-۴- ه انعطاف‌پذیری بهتر و نقص ساختاری کمتر

به دلیل نیاز به باتری‌های کوچکتر و سبکتر، شکل باتری یکی از موضوعات اصلی مطرح شده است. یک باتری مستطیل شکل اغلب نسبت به یک باتری استوانه‌ای معمولی فضای مؤثرتری را در وسایل الکترونیکی مورد مصرف مثل تلفن همراه و لبتاپ اشغال می‌کند.

اگرچه الکترولیت‌های پلیمری به طور رسمی به عنوان الکترولیت جامد دسته‌بندی می‌شوند، مکانیسم انتقال بار آنها کاملاً با بلورهای معدنی متفاوت است و در واقع شبیه انتقال یون در محیط مایع است. علاوه بر این حرکات زنجیری یا نوآرایی‌های پلیمر میزبان به انتقال یون کمک می‌کنند.



شکل (۳) واحد تکرارشونده تشکیل دهنده ی پلی کاتیون و زوج یون همراه



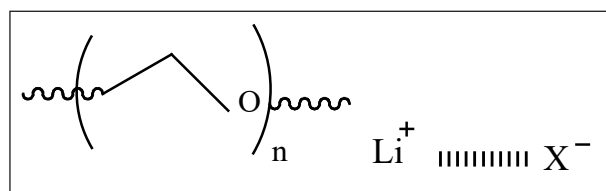
شکل (۴) واحد تکرارشونده تشکیل دهنده پلی آمفولیت ها

### ۲-۱-۱-۲ الکترولیت های پلیمری

به پلیمرهایی که زنجیر آنها حامل یون نیست ولی یون های حاصل از نمک ها در اطرافشان قرار می گیرند و با زنجیر پلیمری برهمکنش برقرار کرده، از این طریق باعث رسانایی می شوند، الکترولیت پلیمری گفته می شود [۴، ۶، ۸].

### ۲-۱-۱-۲ الف الکترولیت پلیمری خشک

شامل میزبان پلیمری با یک نمک است که در آن میزبان پلیمری به عنوان حلال جامد عمل می کند و شامل هیچ حلال آلی نیستند (شکل ۵).



شکل (۵) PEO با نمکی از لیتیم

### ۲-۱-۱-۲ ب الکترولیت پلیمری ژلی

شامل پلیمر، نمک و یک حلال قطبی است که به عنوان نرم کننده استفاده شده است. الکترولیت ژلی به دو نوع گرمانرم و شبکه ای شده، تقسیم می شود (شکل ۶).

### ۳-۱-۱ الکترولیت های پلیمری جامد (Solid Polymer Electrolyte (SPE))

از جمله ویژگی های باتری های پلیمری استفاده کننده از SPE ها می توان به طراحی اندازه آسانتر و انعطاف پذیری بهتر، جلوگیری از نشت، مقاومت در برابر آتش و اطفای خودکار اشاره کرد. همچنین ساختار ورقه ورقه شده از الکتروود و الکترولیت در اینها قابلیت اطمینان بالایی در برابر ضربه و ارتعاش دارد. فاصله الکتروودها میتواند با استفاده از الکترولیت پلیمری کم و در نتیجه ظرفیت آن افزایش یابد. به خاطر کاهش در امپدانس (مقاومت ظاهری) بین سطح الکتروود و الکترولیت، بهبود در چرخه نیز مورد انتظار است [۸].

### ۲-۱-۱ کاربرد الکترولیت های جامد در پیل ها

این الکترولیت ها در پیل های سوختی به عنوان غشای رسانای پروتون، در باتری های لیتیومی به عنوان غشای تبادل یون Li و در حسگرهای حساس به رطوبت به عنوان غشا [۸] کاربرد دارند.

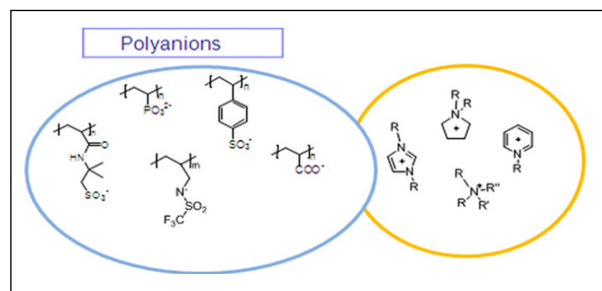
### ۲-۱-۱-۲ دسته بندی پلیمرهای انتقال یون

به طور کلی این پلیمرها را می توان به دو دسته تقسیم کرد: (۱) پلی الکترولیت ها، (۲) الکترولیت های پلیمری

### ۲-۱-۱-۲ پلی الکترولیت ها

پلیمرهایی هستند که گروه های قابل یونیزه شده ی باردار مثبت یا منفی و یا هر دو را حمل می کنند. خواص این پلیمرها در محلول و در سطوح باردار به کسر تفکیک پذیری گروه های یونی، کیفیت حلال برای بستر پلیمری، ثابت دی الکتریک محلول، غلظت نمک و برهمکنش های پلیمر - سوبسترا بستگی دارد [۶، ۹].

پلی الکترولیت ها را بر حسب بارشان به ۳ دسته پلی آنیون ها (شکل ۲)، پلی کاتیون ها (شکل ۳) و پلی آمفولیت ها (شکل ۴)، (حامل هر دو بار مثبت و منفی اند) تقسیم می کنند [۱۰، ۱۱].

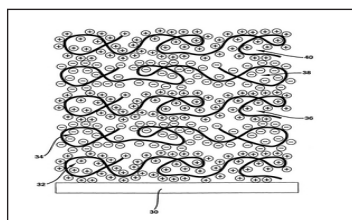


شکل (۲) انواع واحد تکرارشونده تشکیل دهنده ی پلی آنیون و زوج یون همراه



### ۳-۱-۱ پلی الکترولیت های خطی

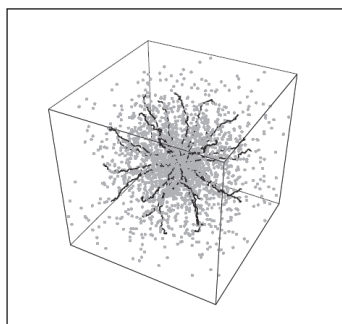
در آب محلول بوده، هموپلیمرهای آنها پایداری زیادی نشان نمی دهند (شکل ۸).



شکل (۸) ساختار پلی الکترولیت خطی

### ۳-۱-۲ شاخه دار

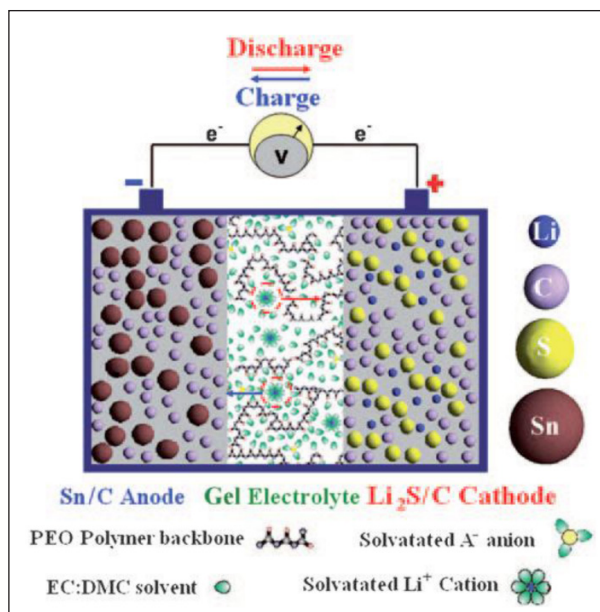
ساختارهای شاخه دار به شکل های برس استوان های، دندریتی، پیوندی و ستارهای دارای گروه های عاملی قابل یونش بوده، مجموع رفتار پیچیده و منحصر به فردی در محلول در نزدیک سطوح یا بین سطوح در مقایسه با هم تاهای خطی خود دارند. گر انرژی کاهش یافته پلی الکترولیت های شاخه دار به خاطر ابعاد کوچک مولکولی، خیلی کمتر از پلیمرهای خطی با وزن مولکولی مشابه است. افزودن نمک به محلول پلی الکترولیت های شاخه دار گر انرژی آنها را کاهش می دهد [۱۳].



شکل (۹) ساختار پلی الکترولیت شاخه دار

### ۳-۱-۳ شبکه ای

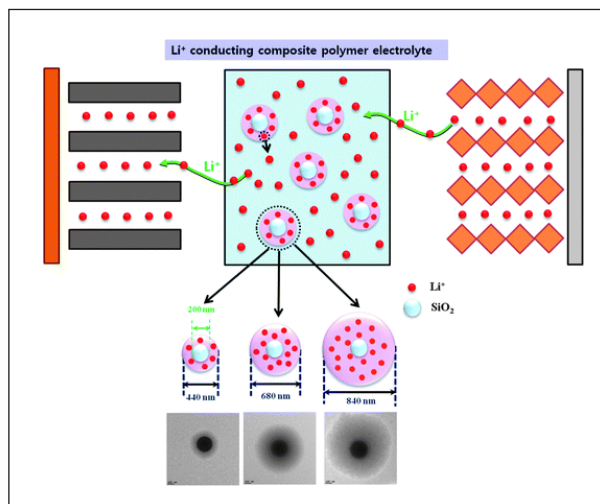
ژل پلی الکترولیتی خشک از یک شبکه با اندازه ماکروسکوپی باردار و زوج یونها تشکیل می شود. وقتی این شبکه در تماس با حلال قرار داده می شود با جذب مولکول های حلال ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر متورم می شود [۱۴]. زوج یونها در داخل ژل با ایجاد الکترون خنثایی محبوس می شوند. این پلی الکترولیت ها در ساختار غشای حسگرهای رطوبتی استفاده می شود (شکل ۱۰) [۱۵].



شکل (۶) ساختاری از الکترولیت زلی

### ۲-۱-۱-۲ ج الکترولیت پلیمری بر پایه کامپوزیت پلیمری

شامل ذرات جامد معدنی با فضای سطحی زیاد در ارتباط با یک پلیمر جامد خشک یا سامانه ژل پلیمری هستند (شکل ۷).

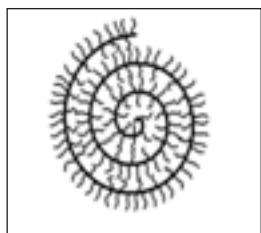


شکل (۷) ساختار الکترولیت کامپوزیت پلیمری

### ۳-۱-۲ تقسیم بندی پلی الکترولیت ها بر اساس طراحی ساختار

پلی الکترولیت ها را از لحاظ شکل ساختاری می توان به سه دسته تقسیم کرد [۱۲]:

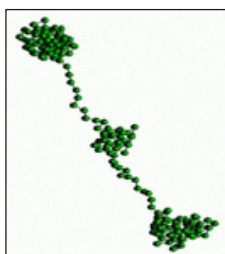




شکل (۱۲) ساختاری از پلی الکترولیت حلزونی

#### ۴-۱-۳ شبه گردنبند مرواریدی

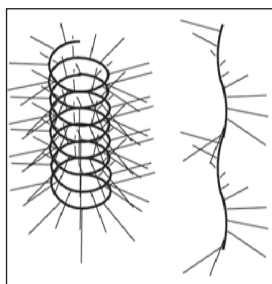
در پلی الکترولیت های آبریز، تأثیر متقابل بین انرژی سطح آب گریز و دافعه الکتروستاتیک بین بارها، به ساختار شبه گردنبند مرواریدی از دانه های متصل شده توسط یک رشته ی نازک، منجر می شود (شکل ۱۳).



شکل (۱۳) ساختاری از پلی الکترولیت مروارید مانند

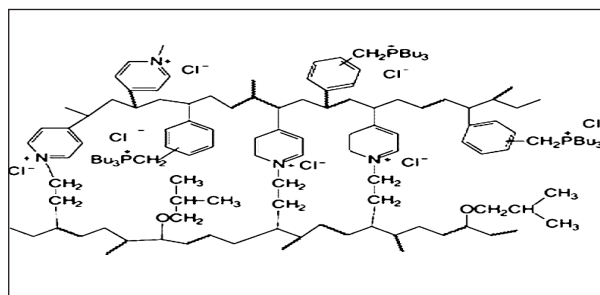
#### ۴-۱-۴ مارپیچی

مارپیچ های  $\alpha$  معمولاً به وسیله یک خط مارپیچی منفرد نشان داده می شوند (شکل ۱۴). در محلول، بر هم کنش با حلال بر ساختار محدودیت بیشتری تحمیل می کند و باعث می شود تا ماکرومولکول ها شکل ساختاری تصادفی، شبه میله (از جمله مارپیچی) یا تراکم (کره های طبیعی) را اتخاذ کنند [۱۷]. این اثر نتیجه نیروی بین مولکولی بین پلی الکترولیت ها و آب است که به انحلال پذیری در آب منجر می شود. این ویژگی رفتار صورت بندی پلی الکترولیت ها در محلول آبدار شامل تبدیل مارپیچ به فنر در شرایط معینی از pH و قدرت یونی است [۱۸].



شکل (۱۴) ساختاری از پلی الکترولیت مارپیچی

در دهی گذشته تحقیقات روی الکترولیت های پلیمری ژلی متمرکز شده بود. در سامانه های نرم شده، مثل PAN گرماسخت و PVDF هم رسانایی بالا ( $ca. 10^{-3}$  S/cm) و هم خواص مکانیکی نسبتاً خوبی به دست آمده است. اما سامانه های الکترولیت پلیمری سنتی عددهای انتقال یون لیتیم کمی دارند. همچنین مشکل نشت حلال به وسیله جایگزینی الکترولیت های مایع با الکترولیت های پلیمری ژلی کاملاً حل نشده است.



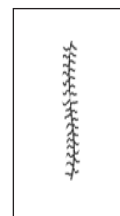
شکل (۱۰) ساختار پلی الکترولیت شبکه ای شده

#### ۴-۱-۴ تقسیم بندی پلی الکترولیت ها بر اساس صورت بندی زنجیر

صورت بندی هر پلیمری تحت تأثیر عوامل مختلفی قرار می گیرد از جمله ساختار پلیمر و میل ترکیبی حلال که در مورد پلی الکترولیت ها بار نیز مؤثر است. بر این اساس پلی الکترولیت ها را از لحاظ ساختار صورت بندی به ۵ دسته تقسیم بندی می کنند [۱۱، ۱۶].

#### ۴-۱-۴-۱ میله ای

در این حالت توزیع متقارن زنجیرهای جانبی باعث صورت بندی شبه میله می شود (شکل ۱۱).



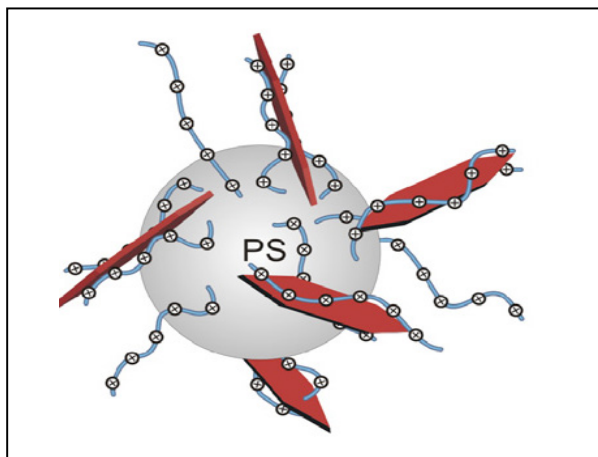
شکل (۱۱) ساختاری از پلی الکترولیت میله ای

#### ۴-۱-۴-۲ گلوله ای یا اسپیرالی

توزیع نامتقارن زنجیرهای جانبی باعث صورت بندی حلزونی یا گلوله ای می شود (شکل ۱۲).

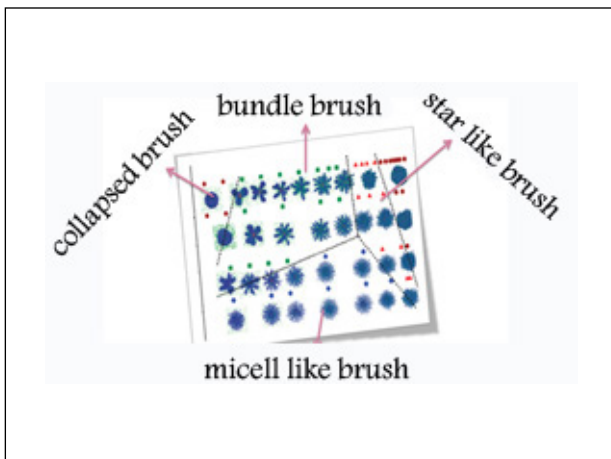
#### ۴-۱-۵ برس‌های پلی‌الکترولیتی کروی

اگر زنجیرهای پلی‌الکترولیتی خطی طولانی به طور چگال به سطح جامد مسطح یا منحنی، مانند سطح پروتئین یا ویفرسیلیکون (Silicon Wafer) یا هر سطح جامد دیگری پیوند شوند، برس پلی‌الکترولیتی حاصل می‌شود (شکل ۱۵) [۱۶].



شکل (۱۵) ساختاری از برس‌های پلی‌الکترولیتی کروی

صورت‌بندی تجمع یافته. برس‌های پلی‌الکترولیتی کروی کاربردهایی در پایدارکننده‌های کلوئیدی، پوشش‌های زیست‌سازگار، غشاها (دستگاه‌های کنترل pH) و فناوری زیست‌حسگرها پیدا کرده‌اند [۱۱].

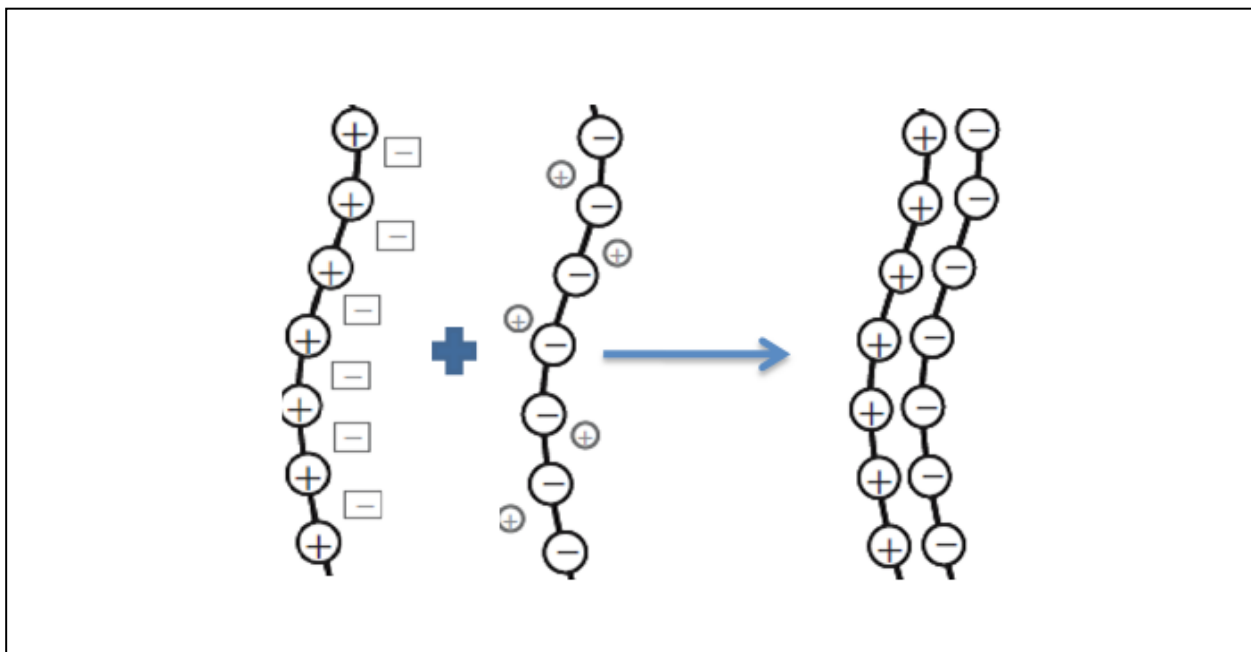


شکل (۱۶) انواع صورت‌های برس‌های پلی‌الکترولیت کروی

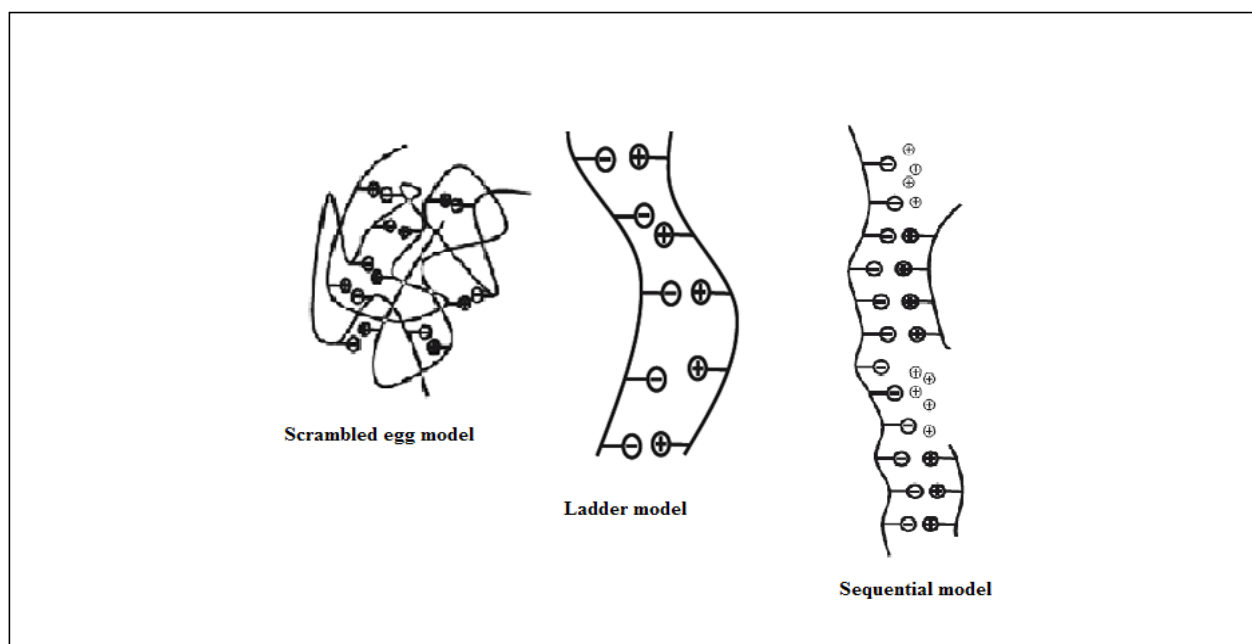
#### ۴-۱-۶ کمپلکس پلیمری

وقتی دو زنجیر پلیمری با بار مخالف کنار هم قرار می‌گیرند کمپلکس پلیمری تشکیل می‌شود که وقتی بارها روی زنجیر اصلی باشند، به صورت شکل ۱۷ دیده می‌شود [۱۹].

برس‌های پلی‌الکترولیتی کروی خود در چهار صورت وجود دارند (شکل ۱۶) [۱۱]: صورت‌بندی شبه ستاره، صورت‌بندی دست‌های، صورت‌بندی شبه مایسلی و



شکل (۱۷) ساختار کمپلکس پلیمری



شکل (۱۸) مدل‌های متفاوتی از کمپلکس پلیمری

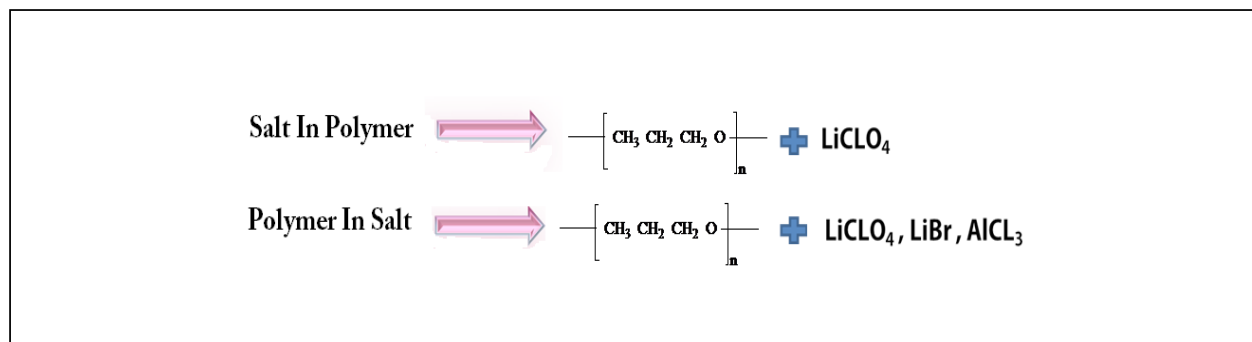
مدل متوالی دیده می‌شود (شکل ۱۸) [۱۹].

و هنگامیکه بارها روی زنجیر جانبی قرار دارند ساختار آن به صورت مدل نرده‌بانی، مدل تخم‌مرغ در هم تنیده یا

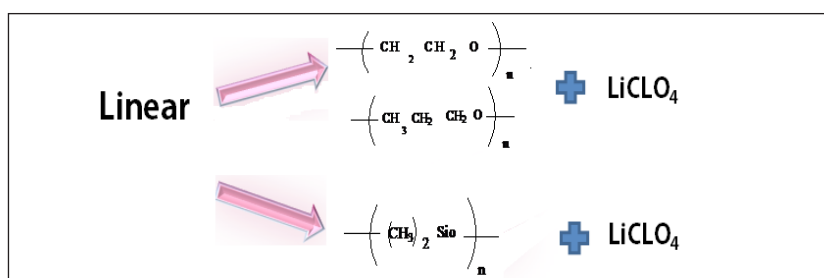
الکترولیت‌های پلیمری به دو صورت پلیمر در نمک و نمک در پلیمر Salt in Polymer وجود دارند، که نوع پلیمر در نمک شامل مقدار کمی نمک حل شده در مقدار زیادی پلیمر است که رسانایی محدوده  $10^{-8} - 10^{-4}$  (S/cm) در دمای اتاق دارند و برای کاربرد در باتریها چندان مطلوب نیستند. نوع نمک در پلیمر که به تازگی بررسی شده است شامل آنیون‌های متفاوتی از نمک لیتیم با مقادیر کمی از پلیمر است که در دمای اتاق در حدود  $0.02$  S/cm رسانایی دارد و برای استفاده در باتری‌ها مطلوب است (شکل ۱۹) [۴، ۷، ۲۰، ۲۱].

## ۵-۱ الکترولیت‌های پلیمری خشک

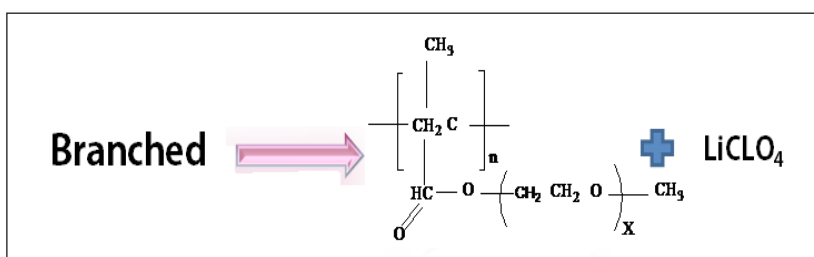
در سال ۱۹۷۳ اولین اندازه‌گیری‌ها روی رسانایی کمپلکس‌های پلی اتیلن اکساید PEO با نمک فلز قلیایی توسط رایت Wright انجام شد. نمک لیتیم کمپلکس شده با PEO و پلی پروپیلن اکسید PPO بیشترین الکترولیت‌های پلیمری جامد خشک هستند که بررسی شده‌اند. زیرا آنها با تشکیل کمپلکس‌های خیلی پایدارتر، بدون اضافه کردن هرگونه حلال آلی، از هر یک از گروه‌های پلیمری، رسانایی یونی بیشتری دارند.



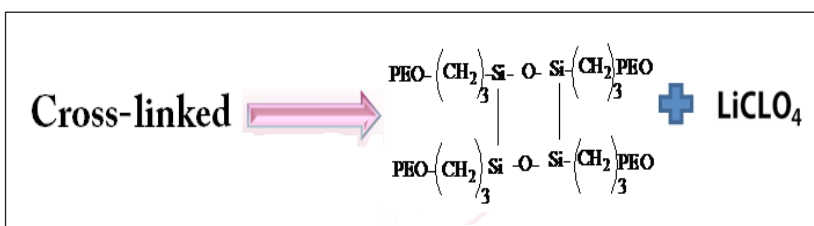
شکل (۱۹) ساختار الکترولیت پلیمری



شکل (۲۰) ساختارهایی از الکترولیت پلیمری خشک (خطی)

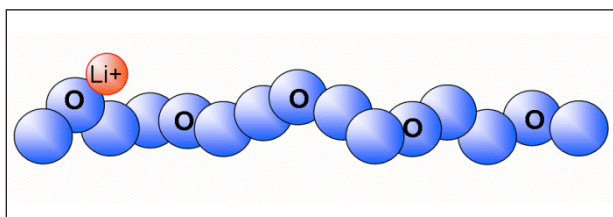


شکل (۲۱) ساختاری از الکترولیت پلیمری خشک (شاخه دار)



شکل (۲۲) ساختاری از الکترولیت پلیمری خشک (شبکه ای شده)

بیس (تری فلئوئورو متان سولفونیل) ایمید (LITFSI) و لیتیم تریس (تری فلئوئورو متان سولفونیل) متید (LiTFSM) [۷]. چون تحرک یونی در الکترولیت ها با تحرک زنجیر پلیمری توأم است، رسانایی و انتقال یون به فاز آمورف پلیمر و Tg مربوط می شود. به طوری که حدود ۱۰۰°C بالای نقطه ذوب کمپلکس، رسانایی نمک PEO-Li سه درجه بزرگ تر از دمای اتاق است (شکل ۲۳) [۷، ۲۲].



شکل (۲۳) ساختار PEO به همراه یون Li

الکترولیت های پلیمری جامد خشک را می توان به سه دسته خطی، شاخه دار و شبکه ای شده تقسیم کرد. پلیمرهای خطی به دو دسته پلی اترها (مثل PEO و PPO) و پلی سیلوکسان ها ( مثل پلی دی متیل سیلوکسان) تقسیم می شوند (شکل ۲۰) [۴، ۶، ۷، ۲۰].

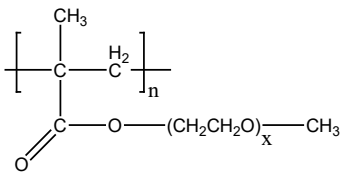
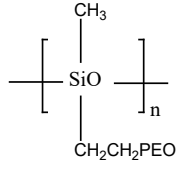
از پلیمرهای شاخه دار می توان پلی آکریلات هایی مثل پلی متوکسی متیل متاکریلات و از پلیمرهای شبکه ای شده می توان پلی اتوکسی پروپیلن شبکه ای شده توسط گروه های سیلیکونی را نام برد (شکل ۲۱ و ۲۲).

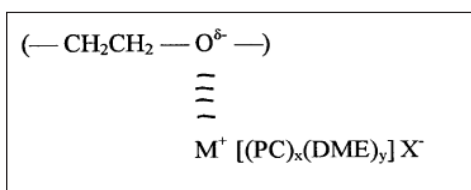
در الکترولیت های پلیمری احتمال مهاجرت آنیون با الکترولیت پلیمری روی عملکرد الکتروود مؤثر بوده، آن را کاهش می دهد و باعث کاهش عدد انتقال نیز می شود. به منظور کاهش مهاجرت آنیونی، نمک های کمپلکس شده شامل آنیون های آلی بزرگ هستند. مثل لیتیم

تحرك کمتر زنجير، شبکه‌ها رسانایی کمتری از نوع خطی دارند. به طور کلی الکترولیت‌های پلیمری جامد خشک، رسانایی کمی در دمای اتاق دارند؛ از این رو کاربردشان در باتری‌های عملگر دمای محیط، کم می‌شود.

در جدول ۱ رسانایی تعدادی از این سامانه‌ها در دمای اتاق با هم مقایسه شده است [۷]. سامانه‌های خطی و شاخه‌دار مقاومت مکانیکی کمی دارند. شبکه‌ای کردن، باعث افزایش مقاومت مکانیکی می‌شود؛ اما از سوی دیگر به دلیل امکان

جدول ۱ انواع الکترولیت‌های پلیمری خشک و رسانایی آن‌ها در دمای اتاق

سامانه پلیمری	واحد تکرارشونده	الکترولیت پلیمری	رسانایی (S/cm)
<b>خطی‌ها</b>			
PEO	$\text{---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{---}$	$(\text{PEO})_8\text{-LiClO}_4$	$10^{-8}$
PPO	$\text{---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{---}$	$(\text{PPO})_8\text{-LiClO}_4$	$10^{-8}$
POM	$\text{---}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{---}$	POM-LiClO <sub>4</sub>	$10^{-8}$
پلی سیلوکسان	$\text{---}((\text{CH}_2)_2\text{SiO})_n\text{---}$	DMS-LiClO <sub>4</sub>	$10^{-4}$
<b>شاخه‌دارها</b>			
اترهای شاخه‌دار شانه‌ای		$(\text{PMG})_{22}\text{-LiCF}_3\text{SO}_3$	$3 \times 10^{-9}$
<b>شبکه‌ای‌ها</b>			
کوپلیمرهای دسته‌ای	$\text{PEO-(CH}_2)_3\text{-Si-O-Si-(CH}_2)_3\text{-PEO}$ $\text{PEO-(CH}_2)_3\text{-Si-O-Si-(CH}_2)_3\text{-PEO}$	$(\text{PEO-PPO-PEO})\text{-SC-LiClO}_4$	$1/5 \times 10^{-9}$
پلی سیلوکسان‌ها		PGPS-LiClO <sub>4</sub>	$10^{-4}$
<b>پلیمر در نمک</b>			
PPO	$\text{---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{---}$	$\text{PPO-LiClO}_4\text{-LiBr-AlCl}_3$	$2 \times 10^{-2}$



شکل (۲۴) نمایش برهم کنش یون لیتیم با بستر پلیمری اکسیژن دار و نرم کننده حلالی

### ۶-۱-۳ ژل های بر پایه پیل وینیلیدین فلوراید (PVdF)

مقاومت مکانیکی در این ژل‌ها به محتوای PVdF وابسته است؛ اما رسانایی عمدتاً به گرانبوی محیط و غلظت نمک لیتیم بستگی دارد. این ژل‌ها بلورینگی بالایی دارند که باعث کاهش رسانایی آن‌ها می‌شود. حضور نرم کننده به افزایش در رسانایی کمک می‌کند، اما استفاده از مقدار زیادی آن، باعث کاهش در مقاومت مکانیکی می‌شود. بیشترین پایداری مکانیکی ژل‌ها به ازای ۱۲-۱۰ درصد از نرم کننده و ۸۰-۷۰ درصد از پلیمر به دست می‌آید [۴، ۶، ۷، ۲۳].

### ۶-۱-۴ ژل های بر پایه سایر پلیمرها

پلیمرهایی مانند PVC، PMMA و... در این دسته قرار می‌گیرند. مقاومت مکانیکی آن‌ها معمولاً کم است. فیلم‌های تشکیل شده توسط آن‌ها نسبت به سه مورد قبلی همگنی و یکنواختی کمتری دارند. در جدول ۲ تعدادی از این سامانه‌های ژلی به همراه رسانایی آن‌ها در دمای اتاق ذکر شده است.

### ۶-۱-۱ الکترولیت های پلیمری ژلی

در سال ۱۹۷۵، فیویلید (Feuillade) و پرچ (Perche) ایده‌ی نرم شدن پلیمر با محلول آپروتیک، شامل نمک فلز قلیایی، که در ماتریس پلیمری به دام افتاده است، را بیان کردند. این سامانه‌ها که به الکترولیت ژلی معروف شدند، رسانایی یونی نزدیک به الکترولیت مایع را نشان می‌دهند [۴، ۶، ۷، ۲۳]. ژل‌های پلیمری را می‌توان به ۴ دسته کلی تقسیم کرد.

### ۶-۱-۱-۱ ژل های بر پایه پلی اتیلن اکسید (PEO)

الکترولیت های  $\text{PEO}_n\text{-LiX}$  نرم شده با پروپیلن کربنات (PC) یا اتیلن کربنات (EC) جامدات نرمی با پایداری مکانیکی ضعیف، اما رسانایی افزایش یافته تا  $10^{-3}$  S/cm در دمای اتاق هستند. پایداری مکانیکی ضعیف به خاطر حل شدن PEO در حلال هاست. شبکه‌ای کردن پلیمرها، ضمن کاهش حل شدن پلیمر در حلال‌های آلی، به گرفتادن الکترولیت مایع در ماتریس پلیمری کمک می‌کند.

### ۶-۱-۲ ژل های بر پایه پیل آکریلونیتریل (PAN)

در این ژل‌ها به خاطر نبود اکسیژن، عدد انتقال بیشتر از ۰/۵ است (تا حدود ۰/۷). در ژل‌های پلیمری کمپلکس شدن یون Li هم با ماتریس پلیمری و هم حلال صورت می‌گیرد، هر چه گروه قطبی پلیمر، قطبیت بیشتری داشته باشد، بین ماتریس پلیمری و یون Li کمپلکس قوی تری ایجاد می‌شود. در نتیجه ماتریس پلیمری به عنوان عامل کپسوله کننده، تحرک و رسانایی یون لیتیم را کاهش می‌دهد (شکل ۲۴).

جدول ۲ انواع الکترولیت‌های ژلی به همراه رسانایی در دمای اتاق آن‌ها

رسانایی (S/cm)، $20^\circ\text{C}$	الکترولیت پلیمری	پلیمر میزبان	سامانه پلیمری
$10^{-3}$	$(\text{PEO})_8\text{-LiClO}_4(\text{EC:PC}, 20 \text{ mol})$	پلی (اتیلن اکسید)	خطی PEO
$8 \times 10^{-4}$	$(\text{PEO})_8\text{-LiClO}_4(\text{PC}, 50 \text{ mol})$	پلی (اتیلن اکسید)	شبکه‌ای شده PEO
$1/5 \times 10^{-3}$	$\text{PVdF-LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{EC:P-}(\% \text{C}, 75 \text{ mol})$	پلی (وینیلیدین فلوراید)	PVdF
$10^{-3}$	$\text{PEI-LiClO}_4\text{-PC}$	پلی (اتیلن ایمین)	PEI
$10^{-3}$	$\text{PAN-(EC:PC:LiClO}_4)_38\text{-}32\text{:}21\text{:}8 \text{ \%mol}$	پلی (آکریلونیتریل)	PAN

## ۷-۱ کامپوزیت های پلیمری

اکسید، تیتانیوم اکسید، آلومینا، یاف شیشه و ... به درون ماتریس پلیمری استفاده و کامپوزیت الکترولیت پلیمری حاصل شد [۴، ۶، ۷، ۲۱، ۲۴]. جدول ۳ بیانگر رسانایی تعدادی از این کامپوزیت های پلیمری در دمای اتاق است [۷، ۲۵]. همانطور که در جدول نشان داده شده بیشترین رسانایی از مرتبه  $10^{-2}$  درباره کامپوزیت های بر پایه ی الکترولیت ژلی PAN و ژئولیت به دست آمده است [۷].

وستون (Weston) و استیل (Steel) اولین بار ایده جای دادن ذرات ویژه بی اثر الکتروشیمیایی درون ماتریس پلیمری را به منظور افزایش مقاومت مکانیکی بیان کردند. سپس با دیدن افزایش پایداری ابعاد الکترولیت های پلیمری برای باتری های لیتیومی، ذرات پرکننده بی اثر دیگر مثل زیرکونیم

جدول ۳ کامپوزیت الکترولیت پلیمری به همراه رسانایی در دمای اتاق آن ها

سامانه پلیمری	الکترولیت پلیمری	رسانایی (S/cm)
کامپوزیت پلیمری ژلی	PAN-(PC:EC:LiAsF <sub>6</sub> )-Zeolite	$10^{-2}$
کامپوزیت های سرامیکی	(PEO)-LiBF <sub>4</sub> -alumina (10% wt)	$10^{-4}$
کامپوزیت های پلیمری شیشه ای	(564Li <sub>2</sub> S- 19B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> - 25LiI)-(PEO) <sub>6</sub> -LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> )	$10^{-4}$

## ۷-۱-۱ کاربردها

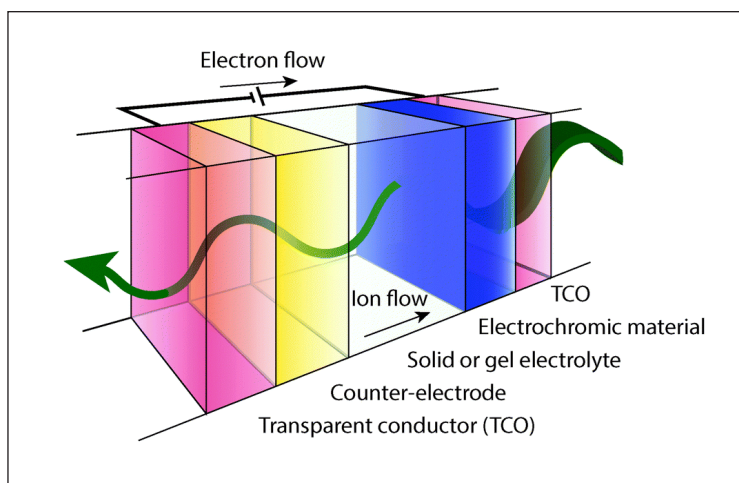
از الکترولیت های پلیمری به عنوان غشای الکترولیتی جامد در لیتیوم باتری ها (هم در نقش جدا کننده و هم الکترولیت رسانای یون)، خازن ها، وسایل الکتروکرومیک (یک ساختار ساندویچی با دو صفحه ی شیشه ای و یک الکترولیت است) (شکل ۲۶) و سایر وسایل الکتروشیمیایی مثل سلول های خورشیدی نوری الکتروشیمیایی جامد حساس رنگی استفاده می شود (شکل ۲۷) [۳، ۶، ۲۷، ۲۸، ۳۰، ۳۱].

پلی الکترولیت ها در پزشکی (مثلاً در سامانه های تحویل دارو)، به عنوان امولسیون کننده در تصفیه ی آب، در صنایع رنگ و غذا و لوازم آرایشی و بهداشتی و همچنین در وسایل الکتروشیمیایی جامد مثلاً به عنوان غشا در باتری های لیتیومی، پیل های سوختی، خازن ها، وسایل الکترونیکی نشر نوری و همچنین در سل های خورشیدی حساس شده رنگی، کاربردهایی دارند (شکل ۲۵) [۳، ۱۰، ۱۲، ۱۹، ۲۶، ۲۹، ۳۹، ۴۰].

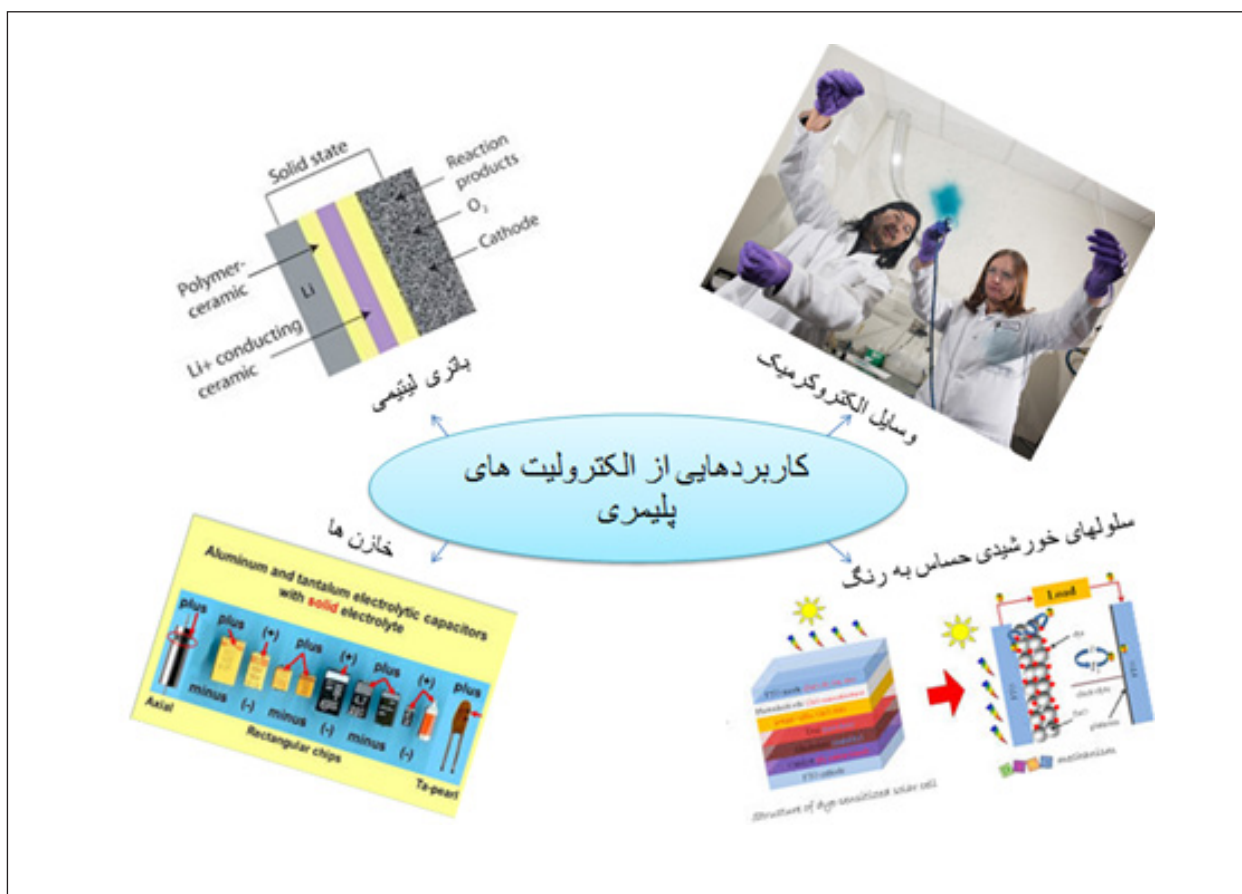


شکل (۲۵) کاربردهایی از پلی الکترولیت ها در وسایل الکتروشیمیایی جامد





شکل (۲۶) نمایی بسته از سامانه الکتروکرومیک



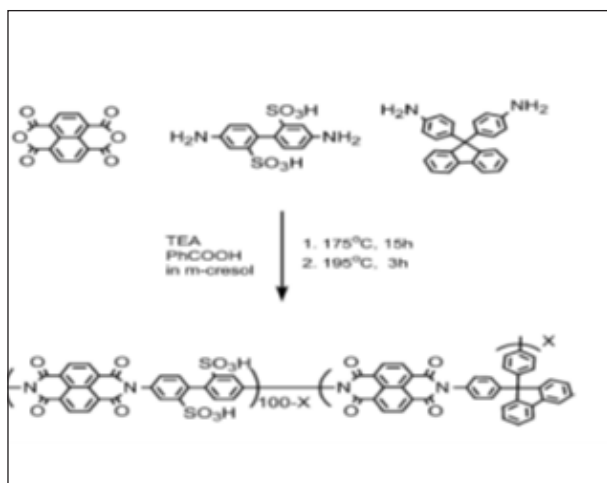
شکل (۲۷) کاربردهای از الکترولیت های پلیمری



## ۲-۱-۷ سنتز

### ۱-۲-۱-۷ پلی الکترولیت های ایمیدازولیومی

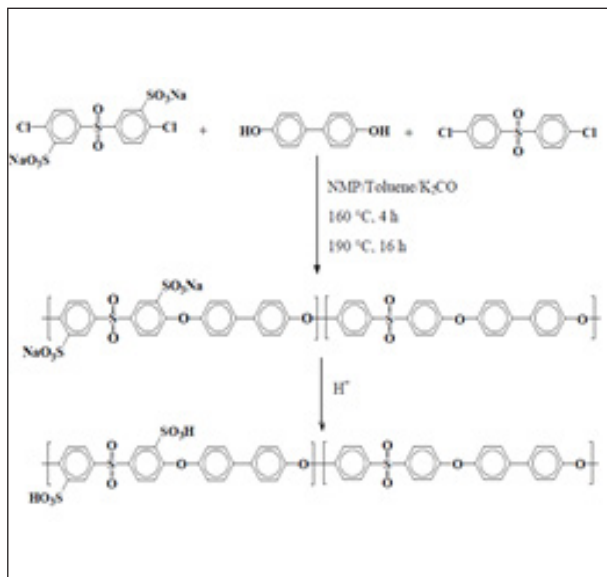
در شکل ۲۸ روش سنتز پلی الکترولیت های ایمیدازولیومی به طور کلی نشان داده شده است [۱۹، ۱۰].



شکل (۳۰) روش سنتز پلی ایمید سولفونه

### ۳-۲-۱-۷ پلی الکترولیت های کوپلیمر پلی آریلن اتر سولفونه

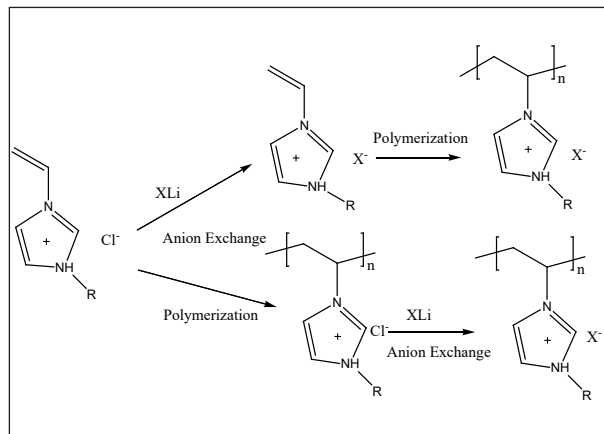
شکل ۳۱ روش سنتز کوپلیمر پلی آریلن اتر سولفونه را نشان می دهد که از این پلی الکترولیت ها نیز در ساختار غشای پیل های سوختی استفاده می شود [۲۱].



شکل (۳۱) روش سنتز آریلن اتر سولفونه

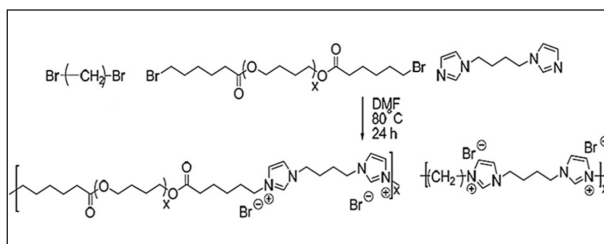
### ۴-۲-۱-۷ ژل پلی الکترولیتی

شکل ۳۲ نشانگر روش سنتز ژل پلی الکترولیتی است که از واکنش پلیمر شدن رادیکالی حاصل شده و از آن به عنوان غشای الکترولیتی در لیتیم باتری ها استفاده می شود [۳۳].



شکل (۲۸) روش های سنتز ترکیبات ایمیدازولی

شکل ۲۸ نیز نشانگر روش سنتز پلی الکترولیت ایمیدازولیومی است که از این پلی الکترولیت در ساختار غشای حسگرهای رطوبتی استفاده می شود [۱۹، ۱۲، ۱۰].



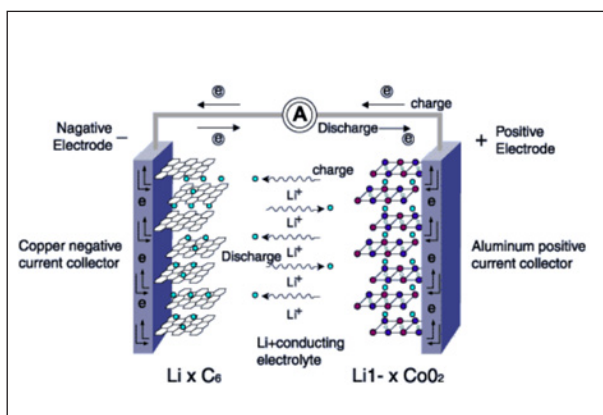
شکل (۲۹) روش سنتز پلی الکترولیت ایمیدازولی

### ۲-۲-۱-۷ پلی الکترولیت ها پیلای ایمیدهای سولفونه

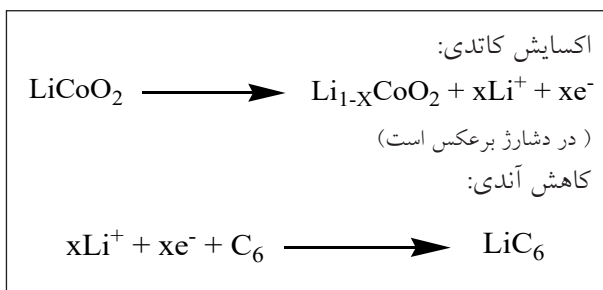
همانطور که در شکل ۳۰ نشان داده شده این پلی ایمیدها از واکنش یک دی انیدرید، دی آمین سولفونه و یک دی آمین ساده سنتز می شوند که مخلوط پلیمری تهیه شده را روی یک صفحه شیشه ای ریخته گری می کنند و بعد آن را درون آن قرار می دهند تا حلال آن به طور کامل تبخیر و فیلم پلیمری تهیه شود [۲۱]. از این پلی الکترولیت ها در ساختار غشای پیل های سوختی استفاده می شود.

### ۷-۱-۳ باتری های یون لیتیم

باتری های یون - لیتیم به طور کلی از سه جزء کاتد که معمولاً از جنس اکسید لیتیم مثل  $(LiCoO_2)$  است، آند، که معمولاً از جنس گرافیت است و غشا، که از جنس الکترولیت پلیمری است، تهیه می شوند. غشا می تواند هم به عنوان جدا کننده و هم به عنوان غشای رسانای یون عمل کند (شکل ۳۴). بسته به جریان شارژ و تخلیه شارژ واکنش اکسایش - کاهش در آند و کاتد تغییر می کند (شکل ۳۴ و ۳۵) [۳۵، ۳۴، ۱۹، ۸، ۵، ۳].



شکل (۳۴) ساختار کلی باتری لیتیمی

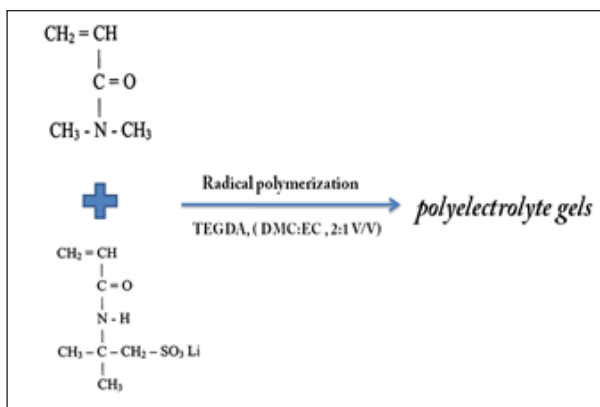


شکل (۳۵) واکنش های اکسایش - کاهش الکتروود در هنگام شارژ و دشارژ

### ۸-۱ شرایط لازم برای الکترولیت پلیمری به عنوان غشا [۳۰، ۶]

#### ۸-۱-الف) رسانایی یونی بالا

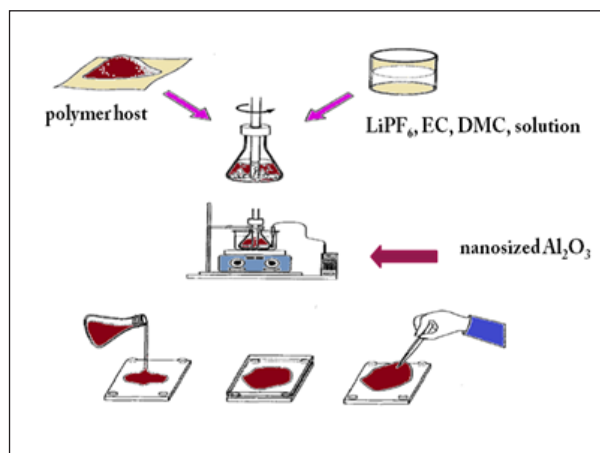
الکترولیت های مایع متداول استفاده شده در لیتیم باتری ها، دارای رسانایی در محدوده  $10^{-3}$  تا  $10^{-4}$  S/cm هستند. لذا الکترولیت های پلیمری باید رسانایی هایی در نزدیکی یا فراسوی  $10^{-3}$  S/cm در دمای معمول داشته باشند.



شکل ۳۲ روش سنتز پلی الکترولیت ژلی

### ۷-۱-۲-۵ سنتز الکترولیت های پلیمری

به طور کلی می توان روش سنتز کلی را برای الکترولیت ها بیان کرد. به این صورت که ابتدا پلیمر مورد نظر را با یکی از روش های پلیمر شدن (مثلاً پلیمر شدن حلقه گشای اتیلن اکسید) تهیه کرده، سپس این میزبان پلیمری را به محلولی از نمک لیتیم مانند  $LiPF_6$ ، اتیلن کربنات (EC) و دی متیل کربنات (DMC) افزوده و مخلوطی همگن به دست می آورند. سپس ذرات پرکننده نانو مثل  $Al_2O_3$  به محلول اضافه شده و ذرات پرکننده در آن کاملاً پراکنده می شود. خمیر حاصل شده به درون یک ظرف شیشه ای از پیش گرم شده تا  $90^\circ C$ ، برای زمان کوتاهی منتقل شده (برای کامل شدن، ژل شدن و کم کردن خطر تجزیه نمک) و سپس برای پایداری مکانیکی، تا دمای اتاق سرد می شود (شکل ۳۳) [۳۳، ۶، ۷، ۱۰]. غشای ژلی تشکیل شده ضخامت حدود  $100 \mu m$  دارد.



شکل (۳۳) روش سنتز تهیه الکترولیت پلیمری ژلی

## ۸-۱-ب) عدد انتقال بالا (نزدیک یک)

مطلوب آن است که عدد انتقال یونهای لیتیم در یک سامانه الکترولیتی نزدیک یک باشد. زیرا عدد انتقال بزرگ، می تواند قطبی شدن غلظتی را در طول شارژ - تخلیه شارژ کاهش دهد و چگالی قدرتی بیشتری تولید کند.

## ۸-۱-ج) پایداری شیمیایی، حرارتی و الکتروشیمیایی بالا

پایداری شیمیایی آن چنان باشد که هیچگونه واکنش شیمیایی نامطلوبی، هنگام تماس مستقیم الکتروود با آن، رخ ندهد. علاوه بر این به منظور داشتن محدوده‌ی دمایی مناسب برای عملکرد، الکترولیت‌های پلیمری باید پایداری حرارتی خوبی داشته باشند تا در مقابل دمای داخلی ایجاد شده، پایدار باشند. الکترولیت پلیمری در پیل لیتیمی قابل شارژ، زمانی مفید است که بتواند پتانسیل موجود در سطح الکتروودها را ثابت نگه دارد.

## ۸-۱-د) قیمت کم

## ۸-۱-ه) مقاومت مکانیکی

الکترولیت پلیمری برای پایداری در مقابل فشار ایجاد شده در طول عملکرد باتری، باید مقاومت مکانیکی خوبی داشته باشد.

## ۸-۲) کاربرد باتری های لیتیمی پلیمری

از جمله کاربردهای این باتری‌های پلیمری می‌توان به استفاده از آنها در تفنگ‌های الکتریکی خودکار، ماشین‌ها و هواپیماهای کنترل رادیویی، وسایل کنترل الکترونیکی شخصی مثل لپ‌تاپ‌ها، آیفن‌ها و آی‌پدها و ... اشاره کرد (شکل ۳۶) [۳۶، ۲۲].

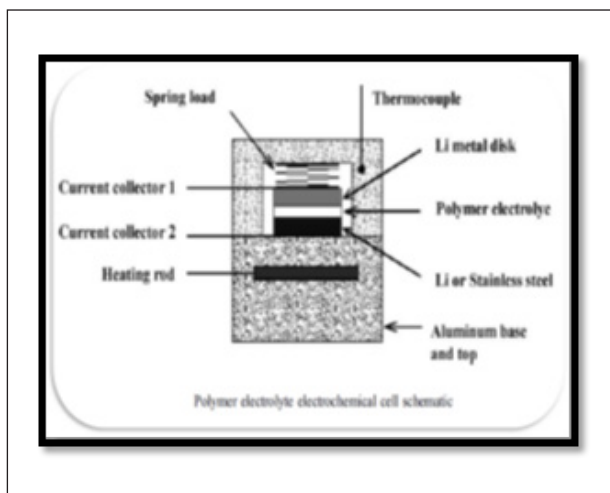


شکل (۳۶) کاربردهایی از باتری های پلیمری لیتیمی

## ۲ روش های بررسی

روش‌های تحلیل متفاوتی برای بررسی این الکترولیت‌های پلیمری وجود دارد که به طور کلی می‌توان موارد زیر را نام برد [۷]. میکروسکوپی الکترونی روشی (SEM) برای ریخت شناسی سطح پلیمرها [۷]. XRD برای شناسایی ساختار و بررسی تعداد فازهای پلیمری و همچنین بررسی پخش شدن ذرات نانو در ماتریس پلیمری [۷]. FT-IR برای بررسی ساختار پلیمر و تشکیل آن و NMR<sup>۱۱</sup> برای تعیین عدد انتقال یون لیتیم استفاده می‌شود [۷]. DSC و DTA برای تعیین پایداری گرمایی و Tg [۷، ۲۷].

AC-امپدانس برای اندازه‌گیری رسانایی یونی الکترولیت‌های پلیمری کاربرد دارد. بدین صورت که فیلم پلیمری بین دو صفحه الکتروود (گرافیت - گرافیت، فولاد ضدزنگ - فولاد ضدزنگ، لیتیم و یا فولاد ضدزنگ - لیتیم) ساندویچ می‌شود و این مجموعه درون محفظه‌ی خلاء که در آن سیم گرم کننده برای ایجاد دماهای متفاوت، دماسنج برای تعیین و کنترل دما و دو سیم که از یک طرف به دو الکتروود و از سمت دیگر به دستگاه امپدانس برای تعیین رسانایی یونی الکترولیت پلیمری استفاده می‌شود، قرار دارند (شکل ۳۷) [۷، ۲۵، ۳۷، ۳۸].



شکل (۳۷) طرح کلی از یک پیل برای اندازه‌گیری رسانایی

ولتاژمتری پوششی خطی برای تعیین محدوده‌ی عملکرد باتری‌ها از لحاظ پتانسیلی استفاده می‌شود. جریان آغازین ولتاژ شروع واکنش تخریبی را نشان می‌دهد. به طور مثال محدوده‌ی عملکرد باتری در شکل ۳۸ از ۰ تا ۴/۶، بیانگر زمانی است که جریان آغاز می‌شود [۷، ۳۷].

شکل ۳۹ نشان می دهد که هر چه درصد نانو ذره بیشتر شده، محدوده‌ی عملکرد باتری از لحاظ پتانسیلی نیز بیشتر شده است.

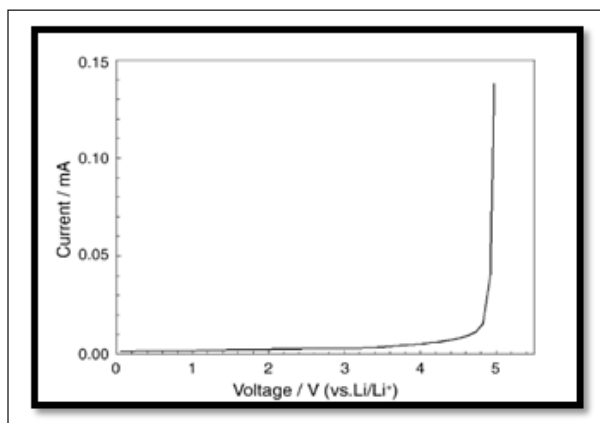
### ۳ نتیجه گیری

۱- الکترولیت‌های پلیمری چندین مزیت نسبت به همتای مایع خود دارند که از جمله‌ی آنها می توان به جلوگیری از رشد دندریت‌های لیتیومی، ایمنی بهبود یافته، شکل پذیری راحت و ... اشاره کرد.

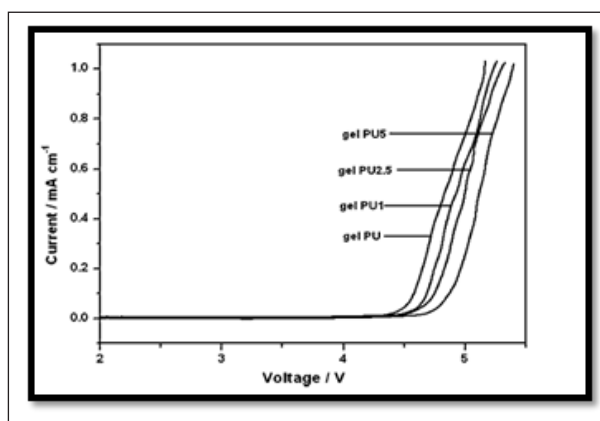
۲- الکترولیت‌های پلیمری جامد، توجه زیادی را به خاطر رسانایی یونی و فراورش پذیری بالا به خود جلب کرده اند.  
۳- گستره‌ی عظیمی از کاربردهای باتری‌های لیتیومی از وسایل الکتریکی سبک قابل حمل گرفته تا الکترو موبایل‌ها مورد توجه است.

۴- مزیت مهم این پیل‌های لیتیومی پلیمری این است که تولیدکنندگان می‌توانند باتری‌ها را به هر شکلی که می‌خواهند شکل دهند. این امر می‌تواند برای تولیدکنندگان موبایل، که دائما در حال کار روی تلفن‌های کوچک‌تر، نازک‌تر و سبک‌تر هستند، مهم باشد.

۵- داشتن مزیت وزن کمتر و افزایش زمان پایداری، می‌تواند توجیه کافی برای قیمت آنها باشد.



شکل (۳۸) نمودار ولتامتری پوشش خطی از  $P(\text{VdF-CO-HFP}), \text{Ec}+\text{Pc}$  و  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  به دست آمده با سرعت پوشش  $10\text{V m s}^{-1}$  در دمای اتاق



شکل (۳۹) نمودار ولتامتری خطی از ژل HBPU با نسبت‌های متفاوتی از خاک رس

## مراجع

- Jaroslaw, S., and Armand, M., and Gizowska, M. and Marcinek, M. and Sasim, E. and Szafran, E. and Wiczorek, W., Ceramic-in-Polymer Versus Polymer-in-Ceramic Polymeric Electrolytes a Novel Approach. *J. Power Source.*, 194, 66-72, 2009.
- Linden, D., and Reddy, T. B., And Hill, M. G., Hand Book of Batteries, Third Eddition, Chapter 14 and 15, 1972.
- Wakihara, M. and Yamamoto, O., Lithium Ion Batteries Fundamentals and Performance, *Wiley, First Eddition*, Chapter 1, 8, 9 and 10, 1998.
- Appetecchi, G. B., Composite Gel Membranes: a New Class of Improved Polymer Electrolytes for Lithium Batteries, *Electrochemist. Communicate.*, 3, 281-284, 2001.
- Linden, D., and Reddy, T. B. and Hill, M. G., Hand Book of Batteries, Mcgraw-Hill, Third Eddition, 1995.
- Stephan, A. M., Review on Gel Polymer Electrolytes for Lithium Batteries, *Eur. Polym. J.* 42, 21-42, 2006.
- Song, J.Y., Lithium-Ion Batteries: Advanced Materials and Technologies, *J. Power Sourc.*, 77, 183-197, 1999.
- Yoshio, M., and Brodd, R. J., And Kozawa, A., Lithium-Ion Batteries, Spring. NewYork, First Eddition, 2009.
- Dobrynin, A. V., and Rubinstein. M., Theory of Polyelectrolytes in Solutions and at Surfaces, *Prog. Polym. Sci.* 30, 1049-1118, 2005.
- Mecerreyes, D., Polymeric Ionic Liquids: Broadening the Properties and Applications of Polyelectrolytes, *Prog. Polym. Sci.* 36, 1629-1648, 2011.
- Sandberg, D. J., and Carrillo, J. M. Y., and Dobrynin, A. V., "Molecular Dynamics Simulations of Polyelectrolyte Brush. from Single Chains to Bundles of Chains", *Lang.*, 23, 12716-12728, 2007.
- Manuel Stephan, A., and Nahm, K. S., Review on Composite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries, *Polym.*, 47, 5952-5964, 2006.
- Borisov, O. V., and Vilgis, T. A., Polyelectrolyte Manifolds, *Europhys. Let.*, 35, Number 5, 1996.
- Schneider, S., and Linse, P., Swelling of Cross-Linked Polyelectrolyte Gels, *Eur. Phys.J.*, 8, 457-460, 2002.
- Travas-Sejdic, J., and Steiner, R., and Desilvestro, J. and Pickering, P., Ion Conductivity of Novel Polyelectrolyte Gels for Secondary Lithium-Ion Polymer Batteries, *Electrochem. Acta*, 46 (10), 1461-1466, 2001.
- Ballauff, M., Spherical Polyelectrolyte Brushes, *Prog. Polym.Sci.*, 32, 1135-1151, 2007.
- Guenet, J. -M., J. Molecular Structure Of Polyelectrolyte/Surfactant Complexes Vs. Polymer Tacticity, *Molecul.Liquid.*, 120, 3-6, 2005.
- Nicholson, J. W., and Wasson, E. A., Water Borne Coating Surface Coating-3, *Els. Apply. Sci., Eddition 3*, Chapter 7, 1990.
- Koetz, J., and Kosmella, S., Polyelectrolytes and Nanoparticles, Spring., First Eddition, 2007.
- Perzyna, K., and Borkowska, R. and Syzdek, J. and Zalewska, A. and Wiczorek, W., the Effect of Additive of Lewis Acid Type on Lithium- Gel Electrolyte Characteristics, *Electrochem. Acta*, 57, 58-65, 2011.
- Brittain, W. J., and Minko, S., a Structural Definition of Polymer Brushes, *J. Polym. Sci. Part: Polym. Chem.*, 45, 3505-3512, 2007.
- Dias, F. B., and Plomp, L. and Veldhuis, J. B. J., Trends in Polymer Electrolytes for Secondary Lithium Batteries, *J. Power Sourc.*, 88, 169-191, 2000.
- Rudhziah, S., and Muda, N., and Ibrahim, S. and Rahman, A. A. and Mohamed, N. S., Proton Conducting Polymer Electrolytes Based on PvdF-Hfp and PvdF-Hfp/Pema Blend, *Sains Malaysiane*, 40(7), 707-712, 2011.
- Vijayakumar, G. and Karthick, S. N. and Sathiya Priya, A. R. and Ramalingam, S. and Subramania, A., Effect of Nanoscale Ce<sub>2</sub> on PVDF-HFP-Based Nanocomposite Porous Polymer Electrolytes for Li-Ion Batteries, *J. Solid State Elect.*, 12, 1135-1141, 2008.
- Itoh, T., and Ichikawa, Y., and Uno, T., and Kubo, M., and Yamamoto, O., Composite Polymer Electrolytes Based on Poly(Ethylene Oxide), Hyperbranched Polymer, BatiO<sub>3</sub> and Lin(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, *Solid State Ionics*, 156, 393-399, 2003.

26. Anderson, E. B., and Long, T. E., Imidazole and Imidazolium-Containing Polymers for Biology and Material Science Applications, *Polym.*, **51**, 2447-2454, 2010.
27. Dissanayake, M. A. K. L., and Bandara, L. R. A. K., and Bokalawala, R. S. P., and Jayathilaka, P. A. R. D., and Heperuma, O. A., and Somasumndaram, S., a Novel Gel Polymer Electrolyte Based on Polyacrylonitrile (PAN) and its Application in a Solar Cell, *Mat. Res. Bull.*, **37**, 867-874, 2002.
28. Thompson, B. C., and Schottland, Ph. and Zong, K. and Reynolds, J. R., in Situ Colorimetric Analysis of Electrochromic Polymers and Devices, *Chem. Mater.*, **12**, 1563-1571, 2000.
29. Yingling, Y., Researchers Develop Models to Study Polyelectrolytes, Including DNA and RNA, NC State University, 2014.
30. Manuel Stephan, A., and Nahm, K. S., Review on Composite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries, *Polym.*, **47**, 5952-5964, 2006.
31. Singh, M., and Singh, V. K., and Surana, K., and Bhattacharya, B. and Rhee, H. W., New Polymer Electrolyte for Electrochemical Application, *J. Indust. and Eng. Chem.*, **19**, 819- 822, 2013.
32. Qiang, Z., and Quanfu, F. A., and Yanli, J., and Jinwen, Q., and Congjie, G., Polyelectrolyte Complex Membranes for Pervaporation, Nanofiltration and Fuel Cell Applications, *J. Membr. Sci.*, **379**, 19-45, 2011.
33. Travas-Sejdic, J. and Desilvestro, J. and Pickering, P., Ion Conductivity of Novel Polyelectrolyte Gels for Secondary Lithium-Ion Polymer Batteries, *Electrochem. Acta*, **46**, 1461-1466, 2001.
34. Van Schalkwijk, W. A., and Scrosati, B., Advanced Lithium – Ion Batteries, Spring., First Edition, 2002.
35. Gellings, P. J., and Bouwmeeester, H. J. M., The CRC Hand Book of Solid State Electrochemistry, First Edition, 1997.
36. Wang, M., and Zhao, F., and Guo, Z., and Dong, Sh., Poly(Vinylidene Fluoride-Hexafluoropropylene)/Organo-Montmorillonite Clays Nanocomposite Lithium Polymer Electrolytes, *Electrochem. Acta*, **49**, 3595-3602, 2004.
37. Deka, M., and Kumar, A., and Deka, H., and Karak, N., Ionic Transport Studies in Hyperbranched Polyurethane/Clay Nanocomposite Gel Polymer Electrolytes, *Ionic*, **18**, 181- 187, 2011.
38. Kim, Y. T. and Smotkin, E. S., the Effect of Plasticizers on Transport and Electrochemical Properties of PEO-Based Electrolytes for Lithium Rechargeable Batteries, *Sol. State Ion.*, **149**, 29-37, 2002.
39. Duan, Ch., and Zhang, K., and Zhong, Ch., and Huang, F., and Cao, Y., Recent Advances in Water/Alcohol-Soluble  $\Pi$ -Conjugated Materials: New Materials and Growing Applications in Solar Cells, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 9071- 9104, 2013.
40. Lee, W., and Seo, J. H., and Woo, H. Y., Conjugated Polyelectrolytes: a New Class of Semiconducting Material for Organic Electronic Devices, *Polym.*, **54**, 5104-5121, 2013.



## واژه‌های کلیدی:

کاشتی  
اورتوپدی  
زیست مواد پلیمری  
زیست سازگار  
کامپوزیت

# پلیمرهای مورد استفاده در کاشتنی های جراحی

قاسم رضانژاد بردجی<sup>۱</sup>، خدیجه دیده بان<sup>۱</sup>، ماهرو خالقی مقدم<sup>۲\*</sup>

۱ تهران، دانشگاه پیام نور، گروه شیمی

۲ کرج، پژوهشگاه استاندارد، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، گروه پژوهشی پتروشیمی

## چکیده ...

کاشتنی نوعی ابزار پزشکی است که برای جایگزینی یک عضو زیستی، حمایت از یک ساختار زیستی آسیب دیده یا تقویت ساختار در بخشی از بدن قرار داده می شود. در دهه های اخیر، از پلیمرها به عنوان زیست مواد در جراحی استخوان و مفاصل استفاده شده است. زیست مواد مورد استفاده در جراحی های ارتوپدی بسته به عملکرد و نتایج مورد انتظار در بدن، باید با توجه به چندین عامل در نظر گرفته شود؛ خواص مکانیکی یک کاشتنی، بارزترین عامل مورد بررسی است که آن را برای عملکرد مناسب در بافت هدف، می سنجد و مواد متعددی با این هدف توسعه می یابند، زیست مواد مورد استفاده برای این منظور همچنین باید زیست سازگار باشد. با وجود گزارش عوارض برخی از مواد پلیمری، کاربرد این مواد زیست سازگار در جایگزینی کامل مفاصل، بازسازی بافت نرم، برای اتصال و جوش خوردن مفاصل، همچنین به عنوان ابزارهای تثبیت کننده شکستگی، با موفقیت فراوانی همراه بوده است. این مقاله به بررسی انواع پلیمرهای مورد استفاده در کاشتنی های ارتوپدی موجود، با نگرشی به کاربردهای بالینی آنها می پردازد.

\* پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.khaleghi@standard.ac.ir

## ۱ مقدمه

برکردن فضا استفاده می شود. پلیمرها می توانند با ایجاد طیف وسیعی از خواص فیزیکی و مکانیکی، با چگالی بسیار کمتر در مقایسه با مواد فلزی و سرامیکی، در برابر محیط های بیولوژیک مقاومت و خواص ماندگاری مطلوب داشته باشند.

## ۲ ارتوپدیک ها

یکی از مهم ترین حوزه کاربرد زیست مواد، کاشتنی های ارتوپدی است. هم التهاب استخوان و مفاصل (Osteoarthritis) و هم رماتیسم مفاصل از ساختار اتصالات باقابلیت حرکت آزاد مانند لگن (Hip)، زانو (Knee) کتف (Shoulder)، قوزک (Ankle) و آرنج (Elbow) متأثر است. درد در چنین اتصالاتی به ویژه اتصالات یاتاقان- لنگری (Weight-Bearing) مانند لگن و زانو، می تواند قابل توجه باشد.

از زمان ظهور و پیدایش بیهوشی، ضد عفونی و پادزی ها جایگزینی این اتصالات با پروتزا ممکن شده و تسکین درد و بازیابی حرکت و پویایی برای هزاران هزار بیمار به ارمغان آورده است.

دیگرگونه درمان- جرح وسایل تثبیت کننده شکست (Fracture Fixation) است که شامل پلاک های استخوانی، پیچ ها، سوزن ها، سیم ها، میله ها و دیگر وسایل استفاده شده برای درمان شکست می باشد.

هنگامی که یک قطعه با بافت بدن و به طور کلی با محیط زنده تماس پیدا می کند، باید حداقل شرایط ذیل را داشته باشد [۱۰-۵].

باید به شکلی باشد که بتواند نقش خود را ایفا کند، یعنی در برابر بارهای مکانیکی متناوب (استحکام خستگی) استحکام کافی داشته باشد، بتواند دوره های بارگذاری را تا چندین برابر وزن بدن، تحمل کند.

برخی از ویژگی های عمده، فیزیکی - مکانیکی که در بهره گیری از زیست مواد اهمیت دارند، عبارتند از: استحکام (توان) کششی، توان خمشی، تراکم پذیری، ضربه پذیری، خستگی، خزش، پارگی، خوردگی، ساییدگی و ترک برداری در اثر ضربه، که جملگی خواص مکانیکی اند و به ساختار گروه های جانبی در زنجیره ای پلیمری و توزیع وزن مولکولی پلیمر وابستگی زیادی دارند.

سترون شونده باشد؛

نباید سمی یا بیماری زا باشد؛

با بدن سازگار باشد و موجب واکنش های ایمنی و خون لختگی نشود؛

زیست مواد (Biomaterials) ترکیبات با منشأ طبیعی و یا مصنوعی هستند که از آن ها به طور کامل یا تعویضی در قسمتی از بافت بدن انسان استفاده می شود. استفاده از زیست مواد به تمدن های کهن بر می گردد. در مومیایی های مصری، اعضای مانند چشم، گوش، دندان و بینی مصنوعی پیدا شده است. در چین و هند نیز از موم، چسب و بافت در بازسازی بخشی از بدن که از بین رفته و یا معیوب شده، استفاده می شد. در طول قرن ها با پیشرفت در مواد مصنوعی، زیست مواد به صورت کاشتنی (Implants)، نخ بخیه، صفحه های استخوانی، مفصل های جایگزین، لیگامان ها، گرافت عروقی، دریچه های قلب، لنزهای داخل چشم و... یا به طور گسترده ای برای جایگزینی و/ یا بازگرداندن عملکرد بافت یا اندام آسیب دیده، کمک در ترمیم، بهبود عملکرد، اصلاح و رفع اختلالات، استفاده شده و به این ترتیب کیفیت زندگی بیماران را بهبود بخشیده است [۲۱]. سال ها است محققان در پی موادی هستند که در عین پاسخگویی به خواسته های مورد نظر، پس از انجام وظیفه، تحلیل رفته و در بدن جذب شوند.

در حال حاضر مواد مصرفی در بدن را می توان به گروه های فلزات، پلیمرها، سرامیک ها و مواد مرکب دسته بندی کرد. کاربرد زیست مواد، تابع و متأثر از واکنش ماده و بدن بوده و باید زیست سازگار باشند، به عبارت دیگر اثر محیط بدن بر ماده و اثر ماده بر بدن، که نقش تعیین کننده ای در به کارگیری زیست مواد دارد، باید در نظر گرفته شوند [۳].

از میان مواد مختلفی که برای مصارف زیستی و بهداشتی به کار می روند، مواد پلیمری دارای جایگاه ویژه ای هستند، به طوری که حدود ۹۰٪ زیست مواد پایه پلیمری دارند. سرعت ساخت بالای این پلیمرها و همچنین مدول پایین تر این مواد نسبت به فلزات، موجب پیشرفت کاربرد آن ها شده است؛ علت این امر ناشی از انتقال بهتر تنش به سطح استخوان و ترمیم بهتر استخوان و طولانی تر شدن عمر عملکرد است [۳ و ۴].

با توجه به نزدیکی خواص فیزیکی پلیمرها به بافت نرم، از آن ها در بافت هایی مانند پوست، زردپی، غضروف، دیواره عروق، عدسی چشم، پستان و مثانه، بهره گیری می شود. پلیمرهای مناسب این مصارف عبارتند از پلی اولفین ها، پلی آمیدها، پلی استرها، پلی اورتان ها، پلی آکریلات ها، پلی سولفون ها، پلی اترها و لاکتیک های سیلیکونی.

برخی از این مواد، در نخ های بخیه، چسب های بافت و یا



جسم مورد نظر برای هر مورد، به طرز ویژه ای ساخته شود [۹].

در زمینه پلیمرهای مورد استفاده در کاشتنی های جراحی، استانداردهای متعددی تاکنون منتشر شده که فهرست استانداردهای ASTM موجود در جدول ۲ آمده است [۱۱].

اگر جسم در بدن ناپایدار است، اجزای حاصل از تخریب آن سمی یا مضر نباشد؛

اگر در اثر واکنش هایی به تشکیل شبکه سه بعدی منجر شد، این امر نامطلوب نباشد.

به این ترتیب از میان مواد پلیمری با مصرف عمومی متعدد، شمار کمی برای کاربردهای پزشکی و دارویی مناسب اند، که جدول ۱ بیانگر تعدادی از آن هاست، به طور حتم باید

جدول ۱ فهرستی کوتاه از عمده کاربردهای زیست مواد در پزشکی

استخوان بندی	
نوع ماده	کاربرد
پلی اتیلن	جایگزینی مفاصل (زانو، لگن)
فولاد ضدزنگ، کامپوزیت پلیمری	صفحات شکسته بندی
پلی متیل متاکریلات	سیمان استخوان
هیدروکسی آپاتیت	ترمیم نقایص استخوان
تفلون، داکرون	زردپی و رباط های مصنوعی
تیتانیوم، آلومینا، فسفات کلسیم، کامپوزیت پلیمری	کاشتنی های دندانی
قلب و عروق	
داکرون، تفلون، پلی اورتان	پروتزهای عروق
بافت بازفراوری شده، فولاد ضدزنگ، کربن	دریچه قلب
لاستیک سیلیکون، تفلون، پلی اورتان	کانتر
اندامها	
پلی اورتان	پوست مصنوعی
مواد مرکب سیلیکون - کلاژن	صفحات ترمیم پوست
سلولز، پلی آکریلونیتریل	کلیه مصنوعی
لاستیک سیلیکون	دستگاه قلب - تنفس

جدول ۲ استانداردهای ASTM در زمینه پلیمرهای مورد استفاده در کاشتنی های جراحی

شماره استاندارد	عنوان
F451-08	استاندارد ویژگی برای سیمان استخوان اکریلیکی
F639-09	ویژگی ها برای پلاستیک های پلی اتیلنی مورد مصرف پزشکی
F648-14	ویژگی ها برای پلی اتیلن با وزن مولکولی بالا (پودری و الیاف دار) برای مصارف کاشتنی های جراحی
F755-99(11)	ویژگی های انتخاب پلی اتیلن متخلخل برای مصارف کاشتنی های جراحی
F1925-09	ویژگی ها برای پلیمرهای نیمه بلور ی پلی لاکتید و رزین های کوپلیمری برای مصارف کاشتنی های جراحی
F2026-14	ویژگی ها برای پلیمرهای پلی اتر اترکتون (PEEK) برای مصارف کاشتنی های جراحی
F2033-12	ویژگی ها برای پروتزهای کامل مفصل ران و مواد تحمل کننده پروتزهای داخلی از جنس فلز، سرامیک و مواد پلیمری
F2313-10	ویژگی ها برای رزین های پلی گلیکولید و کوپلیمرهای (گلیکولید - لاکتید) برای مصارف کاشتنی های جراحی دارای حداقل ۷۰٪ گلیکولید
F2565-13	راهنما برای پلی اتیلن با وزن مولکولی بالا و الیاف دار، شبکه ای و تابش داده شده برای مصارف کاشتنی های جراحی
F2579-10	ویژگی ها برای رزین های بی شکل پلی لاکتید و کوپلیمرهای (لاکتید-گلیکولید) برای مصارف کاشتنی های جراحی
F2695-12	ویژگی ها برای پلی اتیلن با وزن مولکولی بالا پودری شکل مخلوط شده با آلفا-توکوفرول (ویتامین E) و الیاف دار برای مصارف کاشتنی های جراحی
F2759-11	راهنما برای ارزیابی پلی اتیلن با وزن مولکولی خیلی بالا (UHMWPE) برای مصارف کاشتنی های جراحی
F2820-12	ویژگی ها برای پلیمرهای پلی اتر کتون (PEKK) برای مصارف کاشتنی های جراحی
F2902-12	راهنما برای ارزیابی کاشتنی های قابل جذب پلیمری

صفحات استخوانی استفاده می شود. این مواد می توانند تا ترمیم بافت، به عنوان داربست موقت عمل کنند. در خیلی از سامانه های جدید دارورسانی و نیز داربست های مخصوص، مهندسی بافت از پلیمرهای زیست تخریب پذیر بهره گیری می شود. از کلاژن نوسازی شده نیز به طور گسترده ای در جایگزینی دیواره شریان ها، دریچه های قلب و پوست مصنوعی استفاده می شود [۵].

از لحاظ کارکرد در بدن، زیست مواد پلیمری دو دسته اند. یکی آنهایی که زیست سازگار، ولی پایدارند و دیگری آنهایی که ضمن زیست سازگاری، آهسته آهسته در بدن تجزیه و به مولکول های کوچک تبدیل می شوند و سرانجام از میان می روند. این نوع پلیمرها را زیست تخریب پذیر می نامند.

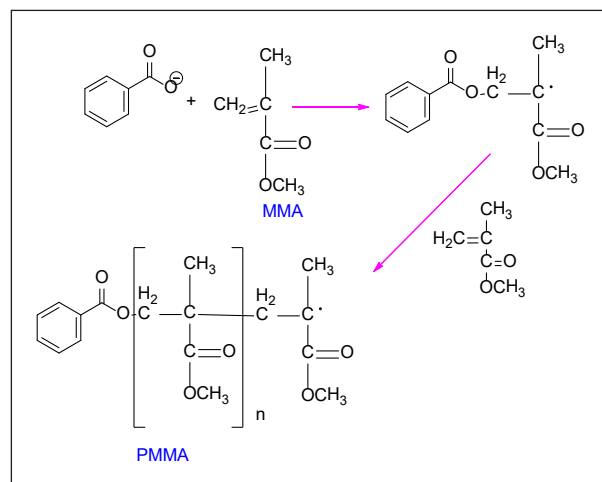
از پلیمرهای زیست تخریب پذیر مانند پلی استرهای طبیعی و سنتزی و پلی آمیدها، در مصارفی چون نخ بخیه و یا

## ۳ پلیمرهای غیر قابل جذب

### ۳-۱ پلی متیل متاکریلات

شاید اتورم (Otto Rohm) پزشک آلمانی را بتوان شناخته شده ترین فرد در فراگیر شدن استفاده از پلی متیل متاکریلات در محدوده جراحی های ارتوپدی دانست [۵]، ولی اولین استفاده موفقیت آمیز از این نوع پلیمر، در جراحی ارتوپدی توسط سر جان چارنلی (Sir John Charnley) در سال ۱۹۵۸ برای تثبیت سر استخوان فمور، صورت گرفت که نقطه آغاز تحقیقات زیادی در این زمینه و تکنیک های مختلف جراحی بود. امروز بیش از ۴۵ سال است که از این فراورده در دندانپزشکی و ارتوپدی استفاده می شود [۱۲].

سیمان استخوان یا پلی متیل متاکریلات (PMMA) از یک پودر جامد پلیمر و مونومر مایع متیل متاکریلات (MMA) به همراه چند افزودنی دیگر تشکیل می شوند (شکل ۱). این مخلوط در ابتدا خمیری است، ولی در عرض چند دقیقه سفت و محکم می شود. قرار گرفتن سیمان استخوانی در بین استخوان و فلز موجب اتصال محکم آن ها به یکدیگر می شود. سیمان از یک طرف در خلل و فرج ریز استخوان نفوذ کرده و از طرف دیگر به فلز می چسبد و بدین ترتیب اتصال محکمی را بین این دو ایجاد می کند [۱۳ و ۱۴].



شکل (۱) تشکیل سیمان استخوان یا پلی متیل متاکریلات

PMMA درصد گذردهی نور زیادی (حدود ۹۲٪) دارد و از این لحاظ ماده ای شفاف است. این ماده می تواند قالب گیری شود یا با ابزارهای مختلف، ماشین کاری و شکل دهی شود؛ PMMA در برابر واکنش های شیمیایی

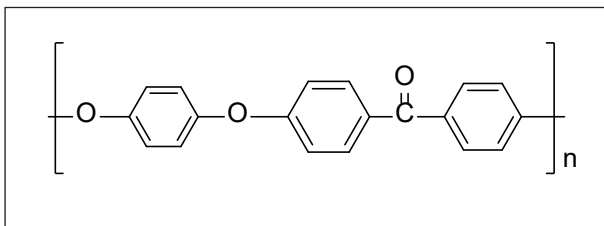
ناخواسته، مقاومت خوبی دارد. به علاوه در حالت خالص، زیست سازگاری عالی با بدن نشان می دهد. این ماده بسیار سخت و ترد است.

این نوع سیمان استخوان تجاری دارای دو جزء پودر و مایع است که همزمان استفاده می شوند. به این صورت که مونومر MMA به صورت مایع و پلیمر PMMA به صورت پودر جامد بوده و هنگام استفاده مونومر روی پلیمر ریخته می شود و در مدت کوتاهی واکنش پلیمر شدن انجام و باعث سفت شدن (Curing) سیمان می شود.

می دانیم که واکنش های پلیمر شدن از سه مرحله آغاز، انتشار و اختتام واکنش تشکیل شده اند. دی بنزوئیل پراکساید به عنوان آغازگر واکنش و هیدروکینون به عنوان متوقف کننده واکنش به همراه چند افزودنی دیگر استفاده می شود. باریم سولفات در ترکیب سیمان استخوان به عنوان جاذب اشعه ایکس (Radiopaque) عمل می کند و باعث دیده شدن سیمان در تصویر رادیوگرافی می شود. برخی فرمول بندی ها حاوی یک رنگ یا آنتی بیوتیک نیز هستند [۱۴ و ۱۵].

اختلاط مونومر MMA و پلیمر PMMA گرما زاست، که سبب افزایش دمای بافت اطراف خواهد شد، افزایش دما در فصل مشترک استخوان و سیمان اتفاق می افتد و باعث کشته شدن سلول های استخوانی اطراف می شود. بیشترین دما در طول فرایند سفت شدن استخوان بین ۱۲۴-۸۰°C گزارش شده است. نکته قابل توجه این است که بافت طبیعی استخوان در صورت حرارت دیدن تا دمای ۴۷°C در مدت کمتر از ۱ min، آسیب می بیند و تخریب می شود. بنابراین دمای پلیمر شدن قطعاً به سلول های استخوانی آسیب می رساند و این آسیب تا حدود زیادی غیر قابل اجتناب است. لیکن می توان با ترکیب های مختلف و افزودنی های متفاوت دمای پلیمر شدن را کاهش داد، البته این افزودنی ها بر سایر خواص پلیمر مانند خواص مکانیکی و ... تأثیر نامطلوب می گذارند. مشکل دیگر در تشکیل سیمان استخوان، سمی بودن مونومر MMA است و متأسفانه درجه سمیت بالایی نیز دارد. از طرفی در واکنش پلیمر شدن، تمام مونومر مصرف نمی شود و بسته به شرایط مختلف و استوکیومتری واکنش مقداری از واکنش دهنده ها باقی می ماند. به طور متوسط (۶-۲)٪ از مونومر MMA بعد از کامل شدن فرایند تشکیل سیمان، داخل سیمان باقی می ماند و این مقدار به مرور زمان نشت می کند و وارد بافت اطراف می شود. این انتشار مونومر سمی باعث (نکروز) مرگ سلول ها می شود.

و گرمایی عالی است و زیست سازگاری و خواص مکانیکی مناسب و پایداری در مقابل تابش اشعه گاما، این پلیمر را به انتخاب مناسبی برای کاشت‌های ارتوپدی تبدیل کرده است. PEEK با انعطاف پذیری نسبی، مدول خمشی و استحکام کششی بالاتر نسبت به UHMWPE یا PMMA، برای برخی کاربردها، برای تقویت و استحکام و سفتی بیشتر، به PEEK رشته‌های بریده شده کربنی افزوده می‌شود [۲۵ و ۲۶].



شکل (۲) فرمول ساختاری پلی اتر اکتون‌ها

فرایندپذیری PEEK با روش‌های متفاوت از قبیل: قالب گیری، اکستروژن، قالب گیری تزریقی و قالب گیری فشاری، این پلیمر را برای مصارف کاشت‌های جذاب ساخته است. در سال ۱۹۸۸ اولین PEEK به عنوان کاشت‌های ارتوپدی معرفی شد [۲۶].

#### ۴ پلیمرهای قابل جذب

برای مقابله با مشکلات ناشی از زیست مواد غیرقابل جذب در جراحی‌های ارتوپدی، به تازگی پژوهش‌ها روی تولید زیست موارد قابل جذب متمرکز شده است؛ این زیست موادهای پلیمری در دوره زمانی خاصی در بدن، از بین رفته و جذب می‌شوند و تجزیه آن‌ها در راستای رشد سلول‌های آسیب دیده است [۲۷-۳۰].

#### ۵ روش‌های مولکولی تخریب

هرگاه قطعه پلیمری که شرایط پذیرش در بدن را دارد، در معرض بافت بدن قرار گیرد، مسیرهای متفاوتی بسته به راه‌ها و سرعت واکنش‌های تخریب، برای متلاشی شدن آن وجود دارد. این فروپاشی می‌تواند به چند طریق رخ دهد: الف- حل شدن، بدون شکسته شدن مولکول‌های سازنده جسم؛

ب- حل شدن توأم با شکستن ماکرومولکول‌ها در اثر حمله شیمیایی یا زیستی؛

در نهایت یکی از مهم‌ترین مزایای سیمان استخوان که موجب امنیت خاطر نیز می‌شود این است که اگر به صورت ناخواسته باری در محل جراحی وارد شود، سیمان بار را جذب و میرا می‌کند و ضمن محافظت از پروتز، مانع از انتقال بار به موضع جراحی می‌شود؛ PMMA همچنین به عنوان یک جذب کننده شوک عالی عمل می‌کند [۱۶ و ۱۷].

#### ۳-۲ پلی اتیلن

بعد از PMMA، پرمصرف‌ترین پلیمر در زمینه جراحی‌های ارتوپدی، پلی اتیلن می‌باشد؛ برای چندین دهه این مواد استانداردهای طلایی در تحمل بار سطوح در مفصل‌های جایگزین را دارا بودند. در اصل، نوعی از پلی اتیلن که در این مفصل‌های جایگزین به کار می‌رود، پلی اتیلن با وزن مولکولی فراسنگین (Ultra-high Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE)) یا پلی اتیلن شبکه‌ای شده (Highly Cross-linked Polyethylene (HXPE)) است [۱۸]. سطوح تحمل کننده کاشت‌های به منظور پایداری هنگام جابه جایی، معمولاً با رم اکسترودر (Ram Extruder)، ماشین کاری و سپس بسته بندی می‌شوند.

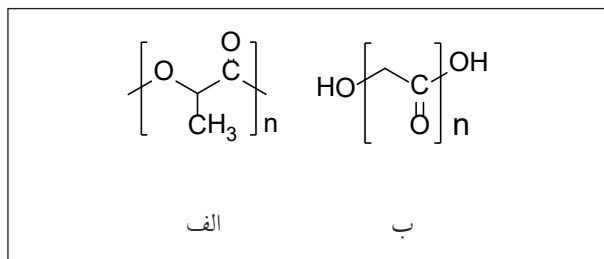
روش‌های سترون کردن آثار بسیار مهمی روی خواص مکانیکی پلی اتیلن خواهد داشت. سترون سازی با تولید رادیکال‌های آزاد به واسطه تابش اشعه گاما انجام می‌شود. در حضور اکسیژن مولکولی، زنجیره‌ای تکه تکه شده ایجاد و تخریب حاصل سبب کاهش مقاومت مکانیکی کاشت‌های می‌شود. به عبارت دیگر تابش اشعه گاما در غیاب اکسیژن می‌تواند به شبکه‌ای شدن زنجیرها و ایجاد یک کاشت‌های مناسب با خواص مکانیکی بهینه منجر شود [۱۸ و ۱۹]. افزودن ویتامین E به عنوان یک ضد اکسنده (Antioxidant) طبیعی می‌تواند از تخریب اکسایشی زنجیر جلوگیری کند [۲۰].

اگرچه پلی اتیلن از دسته پلیمرهای بی اثر محسوب می‌شود، ذرات ریز میکرونی UHMWPE که در اثر سایش در مفصل استخوان پدید می‌آیند، بسیار سمی و مشکل آفرین هستند [۲۱ و ۲۲] همچنین موجب سست شدن و لق شدگی پروتز می‌شوند [۲۳ و ۲۴].

#### ۴-۳ پلی اتر اکتون

پلی اتر اکتون (PEEK) عضو خانواده پلی آریل اتر اکتون‌هاست (شکل ۲). PEEK دارای مقاومت شیمیایی

در بافت‌هایی با جریان خون ضعیف تجمع یابند، مشکل آفرین خواهد بود و شاید به جراحی دوم برای برداشت نیاز باشد [۲۸].



شکل (۳) فرمول ساختاری یک پلی لاکتید (الف) و یک پلی گلیکولید (ب)

از واکنش تراکمی لاکتیک اسید، پلیمرهایی با جرم مولکولی پایین حاصل می شود که با حرارت، تجزیه و یک دimer حلقوی به نام لاکتیدی سازند، سپس این لاکتیدها پلیمرهای با جرم مولکولی بالا (PLA) به وجود می آورند. تبلور آسان تر پلی گلیکولیدها PGA نسبت به پلی لاکتیدها، باعث استحکام بیشتر محصولات آن و دیرتر آبکافت شدن آن می شود. چنانچه دimerهای حلقوی لاکتید و گلیکولید با هم پلیمره شوند، کوپلیمر PLGA حاصل می شود که این امتیاز را دارد که می توان در طراحی کاربرد خاص استفاده شود. آزمایش های حیوانی نشان داده است که کاشتنی های بر پایه پلی گلیکولید (PGA)، در مدت ۳ تا ۹ ماه کاملاً تخریب می شوند. این مسأله که در اکثر موارد، عوارض جانبی به کاشتنی در مدت زمان ۲ هفته تا ۶ ماه گزارش شده است، با ایجاد و تجمع مواد حاصل از تخریب در طول مراحل نهایی جذب کاشتنی قابل تطبیق است [۵]. وجود باقیمانده پلیمر نیز می تواند به طریق درون و برون سلولی، سبب ایجاد حفره‌هایی به نام ضایعات استئولیتیک شود. کاشتنی های بر پایه LPLA بسیار آهسته تر و در مدت چندین سال تخریب می شوند. مطالعات حیوانی زمان ۲ تا ۳ سال را بسته به نوع پلیمر و در برخی ساختار بدنی افراد از ۱۰ تا ۶۸ ماه رانشان می دهد. گزارش ها عوارض جانبی به این کاشتنی ها را نشان داده است که بیشتر واکنش ها در فاصله زمانی ۵ ماه تا ۵ سال رخ می دهند [۲۸ و ۲۹]. در برخی موارد هیدروکسی آپاتیت (HA) یا کلسیم فسفات به کاشتنی های PLA و PGA می افزایند که موجب افزایش استحکام مکانیکی کاشتنی و کاهش تجمع محصولات اسیدی ناشی از تخریب و به تبع آن کاهش عوارض جانبی بافتی می شود.

ج- حل شدن همراه با زیست تخریب پذیری شیمیایی، توام با جذب در اثر سوخت و ساز و تبدیل قطعه پلیمری به مواد معدنی، یا دفع آن‌ها از بدن (به شکل مولکول های کربن دی اکسید و آب از ریه یا کلیه‌ها).

نخستین واکنش‌ها در تخریب پذیری پلیمرها در محیط زنده، واکنش های آبکافت و اکسایشی است. فرایندهای تخریب پذیری به طور عمده فرایندهایی ناهمگن و چند فازی اند و به تبع، در اثر واکنش های زیست تخریب پذیری، آهسته آهسته روزنه‌هایی در قطعه پدیدار و استحکام آن کاهش می یابد. بنابر آنچه تا کنون گفته شد، در بین عامل های مؤثر در زیست تخریب پذیری می توان به موارد زیر که نقش عمده ای دارند، اشاره کرد.

گروه های قابل آبکافت و یا قابل اکسایش، توازن آبگریزی - آب دوستی، شیمی فضایی در سطح جسم، میزان تبلور، توزیع و اندازه و شکل بلورکها و دیگر خواص ساختاری مانند سطح ویژه و ... [۳۱ و ۳۲].

زیست پلیمرهای قابل جذب دارای چندین مزیت نسبت به کاشتنی های فلزی و یا زیست پلیمرهای غیر قابل جذب دارند؛ اول، توزیع تنش برشی در رابط استخوان-کاشتنی و کاهش اثر تنش-محافظ (Stress Shielding) توسط این زیست مواد است، که باعث آسیب کمتر به استخوان ضعیف و بافت آسیب دیده در جریان افزایش تدریجی بار می شود. به عبارت دیگر، با تخریب آهسته خود موجب می شوند که نیروها به آهستگی به استخوان منتقل شده و ترمیم بهتر صورت گیرد و مزیت دیگر این است که حذف این مواد نیاز به جراحی بعدی ندارد [۳۲]، و در انتها این زیست پلیمرها می توانند به عنوان داربست و جزء ساختاری عمل کرده و یا در سامانه های انتقال دارو موثر باشند [۳۳ و ۳۴].

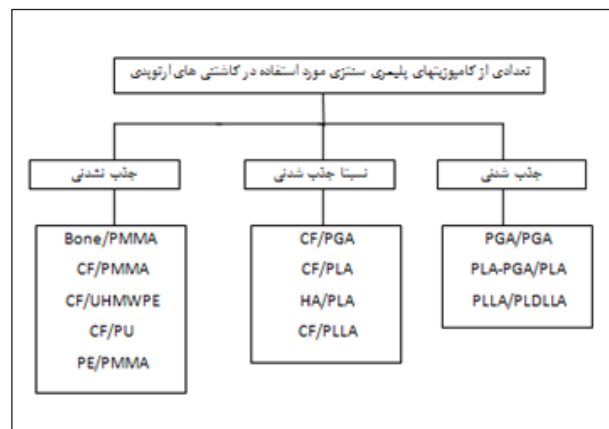
اما این سامانه‌ها دارای معایبی نیز هستند؛ از جمله در مقایسه با کاشتنی های فلزی و یا زیست پلیمرهای غیر قابل جذب، ضمن استحکام کمتر و قیمت بالاتر، در برخی حالات پاسخ التهابی غیر منتظره نیز ایجاد می کنند.

رایج ترین زیست مواد قابل جذب مورد استفاده در جراحی های اورتوپدی مواد بر پایه پلی لاکتید (PLA)، پلی گلیکولید (PGA) (شکل ۳) و یا ترکیب این دوست. PLA دو شکل ایزومری دارد، D و L، و معمولاً به صورت LPLA یا DPLA و در صورت ترکیب به شکل DLPLA نام گذاری می شوند. این پلیمرها به محصولات اسیدی تجزیه و به آسانی حذف می شوند. واکنش میزبان به کاشتنی معمولاً ناچیز است؛ اگرچه در مواردی که محصولات تخریب

## ۶ مواد کامپوزیتی

مواد کامپوزیتی بر پایه پلیمرهای جذب پذیر شامل پلی لاکتیک اسید و پلی گلیکولیک اسید می‌باشند (شکل ۴) که به وسیله الیاف مناسب تقویت می‌شوند؛ این کامپوزیت‌ها ضمن سازگاری خوب با بدن، در عمل به خاطر آزاد شدن ذرات کربن در اطراف بافت، مشکلاتی را نیز به همراه می‌آورند. تقویت کننده‌های مورد استفاده شامل الیاف کربن، الیاف شیشه، الیاف آرامید و تقویت کننده‌های سرامیکی هستند [۳۶ و ۳۷].

خصوصیات مکانیکی و زیستی سیمان استخوانی، به عنوان مواد کامپوزیتی بر پایه پلیمرهای جذب نشدنی، با استفاده از الیاف و افزودنی‌های تقویتی و زیست سازگار بهبود می‌یابد. ذرات هیدروکسی آپاتیت به عنوان افزودنی سازگار با استخوان یکی از این نوع افزودنی‌های تقویتی و زیست سازگار است که در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی را برای بهبود خواص مکانیکی، زیستی، بیولوژیکی و فیزیکی و شیمیایی سیمان استخوانی کامپوزیتی به خود اختصاص داده است. اما اغلب این تحقیقات با استفاده از ذرات هیدروکسی آپاتیت در ابعاد میکرو که با فرایندهای شیمیایی به دست آمده، انجام شده است [۳۷]. هیدروکسی آپاتیت نانو ساختار با افزایش نسبت سطح به حجم، خواص مکانیکی بالاتر و زیست سازگاری مطلوب‌تری نسبت به نمونه‌های در ابعاد میکرو دارد و این نکته عامل اصلی بهبود خواص مکانیکی و زیست سازگاری در سیمان استخوانی است. اکثر تقویت کننده‌ها نظیر الیاف کربن، در بدن خنثی هستند و هنگام قرار گرفتن در بافت کامپوزیت، اثر مخربی در پی ندارند؛ اما ممکن است در حین ساخت کامپوزیت، تخریب و موجب آثار زیان بار شوند.



شکل (۴) فهرست تعدادی از زیست مواد کامپوزیتی مورد استفاده در ارتوپدی

## ۷ کاربرد پلیمرهای مورد استفاده در جراحی های ارتوپدی

### ۷-۱ جایگزین کردن مفاصل

در سال ۱۹۶۰ کاشتنی‌های جایگزین مفصل ران، که سر جان چارنلی ارائه کرد، مشابه بسیاری از کاشتنی‌های امروزی بوده است. این پروتزها از یک جز فمور (یک قطعه ران از جنس فلز) فلزی که شامل یک سر کروی سیقل داده شده متصل به گردن کاشتنی است، قسمت فنجان‌ی پروتز را از پلی اتیلن می‌سازند که در داخل استابولوم لگن قرار می‌گیرد؛ این کاشتنی توسط PMMA به استخوان متصل می‌شد (شکل ۵) [۳۸]. اصطکاک پایین سطوح در طراحی قطعه، نتایج خوبی را در جراحی در پی داشت [۳۹]. از آنجا که خواص مکانیکی PMMA شبیه به استخوان است، استفاده از آن در ابزارهای تعویض مفصل، ممکن است سبب انتقال فیزیولوژیک بیشتر بارهای ناشی از پروتز به استخوان شود، همچنین ممکن است در نهایت به کاهش تنش-محافظ و در نتیجه از بین رفتن استخوان منجر شود. تثبیت کاشتنی PMMA در حول استخوان، سبب کاهش حرکات ریزمیکرونی ناخواسته شده، همچنین سبب جذب انرژی بار وارده می‌شود [۵]. از آنجا که پلی اتیلن مورد استفاده در کاشتنی اصطکاک کمتری دارد، به عنوان پرکاربردترین کاشتنی جایگزین کننده مفاصل، همچنان از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

در طول سال‌های اخیر اصلاحات انجام گرفته روی پلی اتیلن برای بهبود بیشتر خواص سایش آن بوده است. امروزه از پلی اتیلن شبکه‌ای شده برای تهیه یک سطح با دوام با اصطکاک کم در تعویض مفاصل ران، زانو، شانه، مچ پا استفاده می‌شود.

سایش کاشتنی، واکنش ایمنی سیستماتیک بین مفصل و کاشتنی است، این واکنش ایمنی سبب اوستولیز (خورده شدن) مفاصل اطراف کاشتنی و تحلیل استخوان می‌شود [۲۲]. نتیجه نهایی این عارضه، شکست کاشتنی است که باید در جراحی بعدی برداشته شود، کاشتنی ایده‌آل، دارای کمترین میزان سایش با عدم شکل گیری ذرات سایشی و نبود نارسایی تحریک ایمنی است.

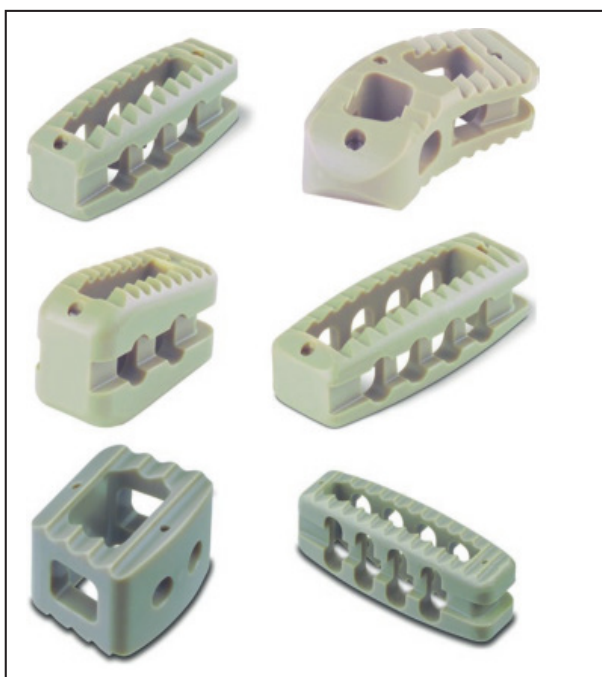
اگر چه برخی از سامانه‌های تجاری در دسترس برای جایگزینی دیسک ستون فقرات بر پایه فلز روی فلز یا فلز روی سرامیک است؛ سامانه‌هایی با پلی اورتان و یا پلی



## ۹ اتصال (فیوژن) مفصل

اتصال یا هم‌جوشی (فیوژن) مفصل، روشی جایگزین برای درمان مفاصل تحلیل رونده و درد ناشی از آن است. در این روش از محفظه متخلخلی استفاده می‌شود که با فراهم کردن فاصله بین استخوان مفصل دار، اتصال بین اجزا را ممکن می‌کند. شکل ۷ نشانگر مثال‌هایی از این محفظه‌های متخلخل است.

برخی بررسی‌ها نشان داده است که نتایج کاربرد محفظه متخلخل پلیمری نسبت به مشابه فلزی، برتری دارد [۴۳].

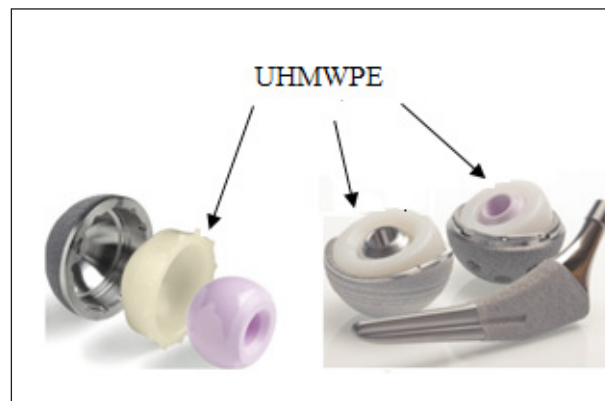


شکل (۷) نمونه‌ای از محفظه‌های متخلخل برای اتصال مفصل

## ۱۰ پر کردن استخوان (Bone Void Filling)

صدمات ناشی از ضربه و یا در جریان درمان سرطان، اغلب به برداشت استخوان نیاز است، که می‌تواند فضاهای خالی گسترده‌ای در اسکلت ایجاد کند. PMMA می‌تواند برای پر کردن این فضاهای خالی استفاده شود، اما امید است که توسط مهندسی بافت، بتوان به جای استخوان از دست رفته از بافت خود بیمار استفاده کرد. شکستگی‌های فشاری ستون فقرات یا تحلیل استخوان ناشی از سرطان و یا بیماری‌های متابولیکی مانند پوکی استخوان جزء این دسته به شمار می‌آیند. اگر چه این شکستگی‌ها ممکن است بدون علامت یا دردناک باشد و به مشکلات

اتیلن نیز وجود دارند. کیسون، بررسی خوبی از سامانه‌های کاشتنی در دسترس برای جایگزینی دیسک گردن را همراه با ارائه ای از شواهد موجود، انجام داده است [۴۰]. برای ساخت مفصل زانو (Knee) نیز مطالعات زیادی صورت گرفت که یکی از آن‌ها استفاده از پلی اتیلن با الیاف کربن (شکل ۶) بوده است [۴۱].



شکل (۵) نمونه‌ای از سامانه جایگزین کامل ران؛ پلی اتیلن شبکه ای شده (UHMWPE) که در بین استابولوم فلزی متخلخل و یک فمور سرامیکی قرار دارد

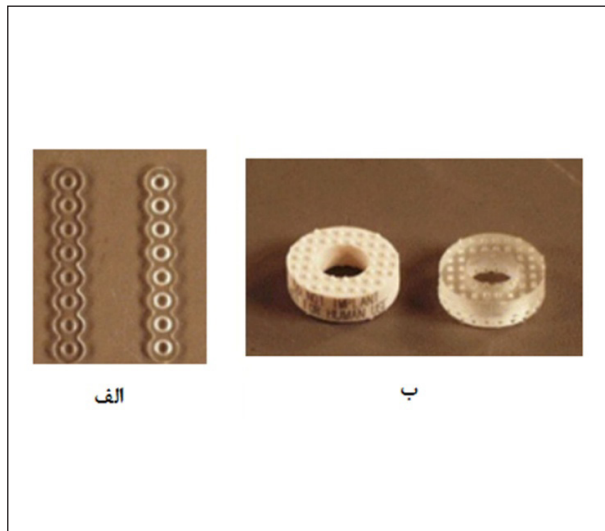


شکل (۶) نمونه‌ای از مفصل کامپوزیتی زانو از پلی اتیلن با الیاف کربن

## ۸ جایگزین کردن استخوان

به طور کلی کامپوزیت‌های پلیمر- هیدروکسی آپاتیت (HA) بیشترین استفاده را در ساخت استخوان مصنوعی دارند. هیدروکسی آپاتیت به عنوان تقویت کننده در زمینه پلی اتیلن فراسنگین؛ یکی از کامپوزیت های بسیار موفق در ساخت استخوان مصنوعی با نام HAPEX است، با تحقیقات صورت گرفته خواص بیولوژیکی و مکانیکی بهینه با ۲۰ درصد حجمی هیدروکسی آپاتیت حاصل شده است. تحقیقات اخیر نشان داده است که هرچه اندازه ذرات HA ریزتر باشد، مدول پیچشی، مدول کششی و استحکام کششی افزایش می‌یابد؛ این در حالی است که کرنش شکست کاهش می‌یابد [۴۱ و ۴۲].

زمان تخریب، کاهش استحکام و زمان ترمیم، ایجاد می‌کند. زمان تخریب حدود ۹ تا ۱۵ ماه است. این صفحات در اندازه‌های مختلفی تهیه می‌شوند [۵].



شکل (۹) نمونه‌هایی از صفحات تثبیت کننده مورد استفاده در ترمیم شکستگی (الف و ب)

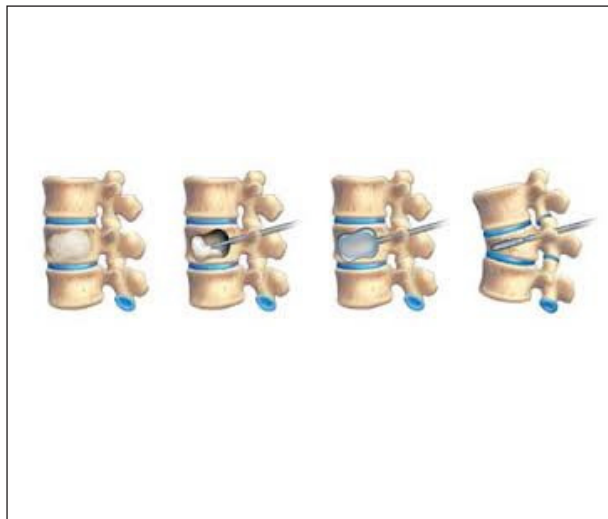
## ۱۲ داربست های پلیمری

از آنجا که استخوان کامپوزیتی طبیعی است، بنابراین برای تقلید ساختار استخوان، داربست باید متخلخل و کامپوزیتی باشد. داربست، چارچوبی برای رشد سلولی را در محل فراهم می‌کند، پلیمرهای مختلفی در ساخت داربست بافت استخوان به کار می‌روند.

برای داربست مهندسی بافت استخوان، مشخصاتی از قبیل زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب پذیری (با آهنگ تخریب متناسب با دوباره‌سازی استخوان)، تخلخل بالا با حفرات پیوسته با ابعاد نانو و میکرو برای رگ‌زایی و چسبندگی و تکثیر سلولی، شیمی سطح مناسب برای چسبندگی و عملکرد سلولی، پایداری مکانیکی ضروری است، همچنین باید دارای ترکیبی از هدایت و تحریک رشد استخوان باشد. انواع پلیمرهای بیولوژیکی مورد استفاده (کلاژن و ژلاتین و... یا پلیمرهای سنتزی (نظیر پلیمرهای متداول دارای کاربرد بیولوژی، پلی‌گلیکولیک اسید و لاکتیک اسید و...)، پلیمرهای دو سه قطعه‌ای جدید، پلیمرهای سنتزی بیومواد جدید (پلی‌ارتواستر و پلی‌انیدرید و پلی‌اتر استر آمید و...) و مواد شبیه‌ساز زیستی (پلیمرهای سوپر مولکول) در ساخت داربست‌های پلیمری استفاده می‌شود (شکل ۱۰) [۵۰].

تنفسی یا هضم منجر شوند؛ در این حالات از جراحی‌های کیفوپلاستی (Kyphoplasty) و ورتروپلاستی (Vertebroplasty) استفاده می‌شود که در آن ارتفاع تنه مهره را از طریق تزریق PMMA به داخل حفره اصلاح می‌کنند.

کیفوپلاستی نوعی عمل جراحی در ستون مهره است؛ در این جراحی بالون کوچکی به داخل مهره شکسته شده فرستاده و باد می‌شود (شکل ۸-الف و ب). این عمل موجب می‌شود شکل مهره به حالت قبلی خود برگردد. سپس بالون خارج و به جای محل خالی، سیمان استخوانی تزریق می‌شود (شکل ۸-ج و د). از کیفوپلاستی در درمان شکستگی‌های مهره که ناشی از پوکی استخوان است، استفاده می‌شود. در ورتروپلاستی توسط سوزن‌های ویژه‌ای از دو طرف مهره و بدون بالون، تزریق PMMA انجام می‌گیرد؛ در هر حال این تزریق‌ها ممکن است همراه با عوارض باشد [۴۴-۴۶].



شکل (۸) وارد کردن سیمان استخوانی به تنه مهره در جراحی کیفوپلاستی

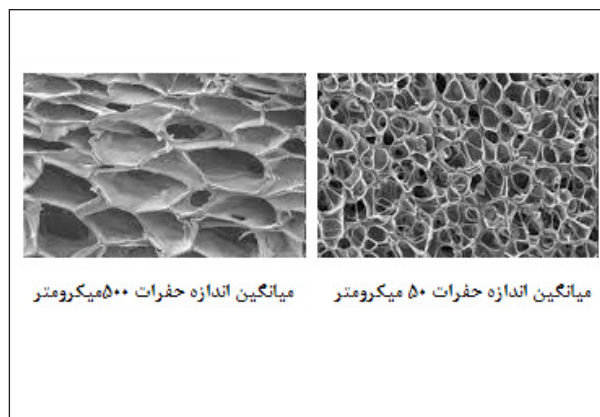
## ۱۱ ترمیم شکستگی

هر دو دسته پلیمرهای جذب‌پذیر [۲۸ و ۴۷] و غیر قابل جذب [۲۶] در تهیه صفحه‌ها و پیچ‌ها (شکل ۹) مورد استفاده در تثبیت استخوان‌های شکسته، کاربرد دارند [۴۸]. اگرچه هنوز کاشتنی‌های فلزی به علت فراهم آوردن خواص مکانیکی مورد نیاز، در این زمینه رایج هستند [۴۹]. معمول‌ترین پلیمری که در ساخت این ابزار به کار می‌رود، کوپلیمری با ترکیب شیمیایی لاکتیک اسید و گلیکولیک اسید است. این فرمول بندی خواص کاملاً متعادلی بین



### ۱۳ نتیجه گیری

از میان مواد مختلفی که برای مصارف زیستی و بهداشتی به کار می‌روند، مواد پلیمری دارای جایگاه ویژه‌ای هستند؛ به طوری که حدود ۹۰٪ زیست، موادهای پایه پلیمری دارند. پلیمرها می‌توانند طیف وسیعی از خواص فیزیکی و مکانیکی را ایجاد نمایند. آن‌ها در مقایسه با مواد فلزی و سرامیکی چگالی بسیار کمتری دارند. خواص ماندگاری و مقاومت پلیمرها، در برابر محیط‌های بیولوژیک مطلوب است. امروزه پلیمرهای زیستی کاربردهای متنوعی به عنوان اعضای مصنوعی، وسایل پزشکی، وسایل کمک درمانی و تشخیص، وسایل ترمیمی، سامانه‌های هوشمند زیستی و غیره پیدا کرده‌اند.



شکل (۱۰) نمای انواع داربست‌های مهندسی بافت بر پایه PLGA

### مراجع

1. American Academy of Orthopaedic Surgeons Website, [www.Aaos.Org](http://www.Aaos.Org).
2. <http://www.Healthcommunities.Com/Orthopedic-Surgery/What-is-an-Orthopedic-Surgeon.Shtml>
3. Agrawal C.M., Ong J. L., Appleford M. R., Mani G., "Introduction to Biomaterials Basic Theory With Engineering Applications", *Cambridge University Press*, 2013.
4. Wise, D.L., Trantolo, D.J., Altobelli, D.E., Yaszemski, M.J., Gresser, J.D., "Human Biomaterials Applications", *Springer Sciencebusiness*, New York, 1996.
5. Ambrose C. G., Hartline B. E., Clanton T. O., Lowe W. R., MCGarvey W. C., "Polymers in Orthopaedic Surgery, Advanced Polymers in Medicine", *Springer Science Business*, 129-145, 2015.
6. Ventre M., Causa F., Netti P.A., Pietrabissa R., "Research in Biomaterials and Tissue Engineering: Achievements and Perspectives", 6, 39 – 43, 2015.
7. Potter K.A., Nguyen J.K., Hess-Dunninga.E., "Mechanically Adaptive Materials for Intracortical Implants"; *Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, USA*, 601– 602, 2015.
8. Dlaska C. E., Andersson G., Brittberg M., Suedkamp N. P., Raschke M. J., Schuetz M. A., "Clinical Translation in Tissue Engineering-the Surgeon's View Molecular Biology of Skeletal Tissue Engineering", *Current Molecular Biology Reports*, 1, 2, 61-70, 2015.
9. Saini M., Singh Y., Arora P., Arora V. and Jain K., "Implant Biomaterials: A Comprehensive Review", *World J Clin Cases*, 3(1): 52–57, 2015.
10. Bergmann C. P. and Stumpf A., "Dental Ceramics, Topics in Mining, Metallurgy and Materi-

als Engineering, Chapter 2: Biomaterials”, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg* **201**, 2013.

11. www.Astm.Org, ASTM International - Annual Book of ASTM Standards.

12. Jaebon, T., “Polymethylmethacrylate: Properties and Contemporary Uses in Orthopaedics”, *J. Am. Acad. Orthop. Surg.*, **18**, 297–305, 2010.

13. Makridis K., Karachalio T., “Total Knee Arthroplasty a Brief History of Total Knee Arthroplasty”, *Springer London*, 1-6, 2015.

14. Wikipedia Contributors, “Bone Cement,” Wikipedia, the Free Encyclopedia, 2014.

15. Lewis, G., “Properties of Antibiotic-Loaded Acrylic Bone Cements for Use in Cemented Arthroplasties: a State-of-the-Art Review”, *J. Biomed. Mater. Res. B*, **89**, 558–574 ,2009.

16. Dahabreh Z., Phillips H. K., Stewart T., Stone M., “The Effect of Application Time of Two Types of Bone Cement on the Cement–Bone Interface Strength”, *European Journal of Orthopaedic Surgery & Traumatology*, **25**, 775-781, 2015.

17. Franciscus A., Tibballs J. E., Gjerdet N.R., El-lison P., “Experimental Investigation of the Effect of Surface Roughness on Bone-Cement-Implant Shear Bond Strength”. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **28**, 254–262, 2013.

18. Rajpura, A., Kendoff, D., Board, T.N., “the Current State of Bearing Surfaces in Total Hip Replacement”, *Bone Joint J.*, **96**, 147–156 ,2014.

19. Gordon, A.C., D’Lima, D.D., Colwell Jr, C.W., “Highly Cross-Linked Polyethylene In Total Hip Arthroplasty”, *J. Am. Acad. Orthop. Surg.*, **14**, 511–523 ,2006.

20. Oral, E., Muratoglu, O.K., “Vitamin E Diffused, Highly Crosslinked UHMWPE: A Review”, *Int. Orthop.*, **35**, 215–223 , 2011.

21. Goodman, S., “Wear Particulate and Osteolysis”, *Orthop. Clin. North. Am.*, **36(1)**, 41–48 ,2005.

22. Goodman, S.B., Gibon, E., Yao, Z., “the Basic Science of Periprosthetic Osteolysis”, *Instr. Course Lect.*, **62**, 201–206 , 2013.

23. Goodman G. P. , Charles A. Engh Jr, Goyal N., “Revision Total Hip Arthroplasty Exposure Considerations: Which Way In? “, *Seminars in Arthroplas-*

*ty*, Elsevier B.V, **26( 3)**, 150–155, 2015.

24. Ulrich, S.D., Seyler, T.M., Bennett, D., Et Al., “Total Hip Arthroplasties: What are the Reasons for Revision? “*Int. Orthop.*, **32**, 597–604 ,2008.

25. Girones M., Mendez JA, San Roman J., “Bioresorbable and Nonresorbable Polymers for Bone Tissue Engineering’ *Curr Pharm Des.*, **18**, 2536-57, 2012.

26. Kurtz S. M., “PEEK Biomaterials Handbook ,A Volume In Plastics Design Library”, *Elsevier Inc*, 2012.

27. Agrawal M., Jack E. P., Steve T. L., “Synthetic Bioabsorbable Polymers for Implants”, *Astm International*, 2000.

28. Ambrose, C.G., Clanton, T.O., “Bioabsorbable Implants: Review of Clinical Experience in Orthopedic Surgery”, *Ann. Biomed. Eng.*, **32**, 171–177 ,2004.

29. Kontakis, G.M., Pagkalos, J.E., Tosounidis, T.I., Et Al., “Bioabsorbable Materials in Orthopaedics”, *Acta Orthop. Belg.*, **73**, 159–169 ,2007.

30. Mukherjee, D.P., Pietrzak, W.S., “Bioabsorbable Fixation: Scientific, Technical, and Clinical Concepts “, *J Craniofac. Surg.*, **22**, 679–689 , 2011.

31. Joshi J.R. and Patel R.P., “Role of Biodegradable Polymers in Drug Delivery”, *Int. J. Curr. Pharm. Res.*, **4**, 74-81, 2012.

32. C. R. Gajjar And M. W. King, “Resorbable Fiber-Forming Polymers for Biotextile Applications, Chapter 2: Degradation Process”, *Springer Briefs in Materials*, 2014.

33. Kluin, O.S., Van Der Mei, H.C., Busscher, H.J., Neut, D., “Biodegradable Vs Non-Biodegradable Antibiotic Delivery Devices in the Treatment of Osteomyelitis”, *Expert Opin. Drug Deliv.*, **10**, 341–351, 2013.

34. Thakur R.R.S., Mcmillan H.L., and Jones D.S., “Solvent Induced Phase Inversion-Based in Situ Forming Controlled Release Drug Delivery Implants”, *J. Control. Rel.*, **176**, 8–23, 2014.

35. Tan L., Yu X., Wan P., Yang K., “Biodegradable Materials for Bone Repairs: a Review”, *J. Mater. Sci. Technol.*, **29(6)**, 503-513, 2013.

36. Hillock R., Howard S., “Utility of Carbon Fiber Implants in Orthopedic Surgery: Literature Review”, *Reconstructive Review*, **4(1)**, 2014.

37. B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen Et Al, "Biomaterials Science: an Introduction to Materials in Medicine", 3rd edition, *Academic Press*, 2012.
38. Knight, S.R., Aujla, R., Biswas, S.P., "Total Hip Arthroplasty- Over 100 Years of Operative History", *Orthop. Rev.*, **3(16)**, 2011.
39. Callaghan, J.J., Albright, J.C., Goetz, D.D., Et Al., Charnley Total Hip Arthroplasty With Cement Minimum Twenty-Five-Year Follow-up", *J. Bone Joint Surg. Am.*, **82(4)**, 487-497, 2000.
40. Cason, G.W., Herkowitz, H.N., "Cervical Intervertebral Disc Replacement. *J. Bone Joint Surg. Am.*" **95**, 279-285, 2013.
41. Musib M.K., "a Review of the History and Role of UHMWPE as a Component in Total Joint Replacements", *International Journal of Biological Engineering*, **1(1)**, 6-10, 2011.
42. Hermán V., González G., Noris-Suárez K., Et Al, "Biocompatibility Studies of HDPE-HA Composites With Different HA Content", *Polymer Bulletin*, **72**, 3083-3095, 2015.
43. Kersten, R.F., Van Gaalen, S.M., De Gast, A., Oner, F.C., "Polyetheretherketone (PEEK) Cages In cervical Applications: a Systematic Review", *J. North Am. Spine Soc.*, 2013.
44. Corcos, G., Dbjay, J., Mastier, C., Et Al., "Cement Leakage In Percutaneous Vertebroplasty for Spinal Metastases: a Retrospective Evaluation of Incidence and Risk Factors", **39**, E332-E338, 2014.
45. Chen, Y.J., Tan, T.S., Chen, W.H., Et Al., "Intradural Cement Leakage: a Devastatingly Rare Complication of Vertebroplasty", **31**, E379-E382, 2006.
46. Bose, R., Choi, J.W., "Successful Percutaneous Retrieval of Methyl Methacrylate Orthopedic Cement Embolism from the Pulmonary Artery", *Cathet. Cardiovasc. Interv.* **76**, 198-201, 2010.
47. Waris, E., Konttinen, Y.T., Ashammakhi, N., Et Al., "Bioabsorbable Fixation Devices in Trauma and Bone Surgery: Current Clinical Standing", *Expert Rev. Med. Devices*, **1**, 229-240, 2004.
48. Yetkin, H., Senkoğlu, A., "Biomaterials in Orthopaedic Surgery and Traumatology", *Technol. Health Care*, **10**, 173-175, 2002.
49. Cotic, M., Vogt, S., Hinterwimmer, S., Et Al., "a Matched-Pair Comparison of Two Different Locking Plates for Valgus-Producing Medial Open-Wedge High Tibial Osteotomy: Peek-Carbon Composite Plate Versus Titanium Plate Knee Surg.", *Sports Traumatol. Arthrosc.*, 1-9, 2014.
50. O'Brien F. J., "Biomaterials & Scaffolds for Tissue Engineering Review, *Mater. Today*, **14(3)**, 88-95, 2011.



## واژه‌های کلیدی:

پلیمر شدن زنده  
چند توزیعی  
واکنش اختتام  
پلیمرهای دسته‌ای  
پلیمرهای شانه‌ای

## پلیمره شدن زنده

مژگان میرزاطاهری<sup>\*</sup>، محبوبه بالارا<sup>۲</sup>، محیا فرجی<sup>۱</sup>، محسن جاهد<sup>۱</sup>، مریم الهی<sup>۱</sup>

۱ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

۲ کرج، دانشگاه آزاد اسلامی

## چکیده ...

در شیمی پلیمر، پلیمر شدن زنده نوعی پلیمر شدن اضافی است که در آن قابلیت اختتام زنجیرهای پلیمری در حال رشد، حذف شده است [۱]. واکنش اختتام و انتقال در این پلیمر شدن وجود ندارد و سرعت شروع بسیار بیشتر از سرعت انتشار است. در نتیجه، زنجیرهای پلیمری با سرعتی ثابت رشد می‌کنند و شاخص چند توزیعی باریکی دارند [۲]. پلیمر شدن زنده تا زمان مصرف کامل مونومرها ادامه می‌یابد. پلیمرهای زنده در انتهای زنجیر خود دارای گروه‌های فلز آلی هستند که توانایی واکنش‌های بیشتری دارند. متوسط عددی وزن مولکولی با تبدیل مونومر به صورت خطی افزایش می‌یابد. پلیمر شدن زنده روشی رایج برای تولید کوپلیمرهای قطعه‌ای است. روش‌های اصلی پلیمر شدن زنده، شامل پلیمر شدن آنیونی زنده، کاتیونی زنده، حلقه گشا، رادیکال آزاد زنده و پلیمر شدن زیگلر-ناتا است که به اختصار در این مقاله توضیح داده می‌شود. ویژگی مهم این پلیمر شدن استفاده از حلال‌های بدون پروتئین است.

\* پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.mirzataheri@ippi.ac.ir

## ۱ مقدمه

یون می‌شود [۷, ۸, ۹]. پلیمر شدن انتقال گروه زنده به عنوان پلیمر شدن زنده شناخته می‌شود. در این روش، از مونومرهای متاکریلات آلکیلی و شروع کننده‌هایی مثل سیلیل کتان استال استفاده می‌شود. این روش را در سال ۱۹۳۸ وبستر کشف کرد [۵, ۱۰].

مونومرهای استفاده شده در پلیمر شدن زیگلر-ناتای زنده، آلفا-ولفین‌ها هستند [۱۱] و سایت فعال شامل یک آلکیل متصل به فلز است. رشد زنجیرها بر اساس مکانیسم Cossee-Arlman است. در اولین روش، در سال ۱۹۷۹ پلیمر شدن پروپن در تولوئن با استفاده از دی اتیل آلومینیوم کلراید و کاتالیست وانادیم در دمای ۵۰- درجه سانتی‌گراد با چند توزیعی بین ۱/۴-۱/۰۵ توصیف شده است. سامانه زنده دیگر را مک کانویل در سال ۱۹۹۶ بر اساس تیتانیوم با استفاده از ۱-هگزان و تریس پنتا فلئوروبورون توصیف کرد. در این مقاله او نشان داده است که پلیمر شدن آنیونی می‌تواند در نبود واکنش اختتام انجام شود. عبارت پلیمرهای زنده را که اولین بار شوارک و همکارانش معرفی کرد، اکنون به طور گسترده در ادبیات پلیمر استفاده می‌شود و کمیته IUPAC-Macromdecutor آن را به رسمیت شناخته است. پلیمر شدن زنده، در ۵۰ سال اخیر رشد کرده، شرایط آن برای انواع آنیونی، کاتیونی، حلقه گشا و سامانه‌های رادیکال آزاد در سراسر جهان کشف شده است. از این پس، ترمی به نام پلیمرهای خوابیده، ساکت (Dormant) با سرعت پلیمر شدن کمتر معرفی می‌شود که با استفاده از شروع کننده‌هایی مانند آنیون آنترانس انجام می‌شوند. بین آنترانس و انتهای زنده آنیونی، کمپلکسی برگشت پذیر تشکیل می‌شود، که سبب خواهد شد انتشار آهسته‌تر شود، اما هنوز ویژگی پلیمر شدن زنده برقرار است زیرا پایداری بسیار سریع است. بنابراین، تمام انتهای زنده موقعیتی مساوی برای انتشار دارند. اصطلاح زنده علاوه بر کاربرد آن برای پلیمر شدن آنیونی درباره پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده نیز به کار می‌رود. مقالات زیادی درباره پلیمرهای زنده کنترل شده نوشته شده است.

## ۲ تجربی

پلیمر شدن زنده دستاوردهای زیر را به دنبال داشته است. پلیمرهای مونو دیسپرس شده - پلیمرهای دو سر عامل دار با گروه‌های انتهایی فعال از طریق اختتام با واکنش دهنده‌های مناسب تهیه می‌شوند. کوپلیمرهای دسته ای مثل ABA و

نخستین سامانه پلیمر شدن آنیونی، پلیمر شدن بوتادی ان با بوتیل لیتیم نرمال را زیگلر در سال ۱۹۲۹ انجام داد. مطالعات روی پلیمر شدن زنده در دانشگاه Forestry در نیویورک از سال ۱۹۵۵ آغاز شد. اولین نشریه درباره سرآغاز پلیمر شدن از طریق انتقال الکترون به مونومر با روش جدید پلیمرهای دسته‌ای را SZWARR و همکارانش منتشر کردند [۳].

در پلیمر شدن کاتیونی مونومرها عبارتند از: اترهای وینیلی، ایزوبوتیلن، استایرن و N-وینیل کربازول. شروع کننده‌ها، سامانه‌هایی دو دویسی هستند که یک اسید الکترون دوست و یک اسید لوئیس دارند. این روش تقریباً در سال ۱۹۸۰ با همکاری Higashimura و همکارانش توسعه پیدا کرد [۴, ۵].

پلیمر شدن حلقه گشا را اولین بار رابرت گراب در سال ۱۹۸۶ روی نوربورنن تعریف کرد. اغلب پلی استرها از طریق پلیمر شدن حلقه گشای (R.O.P) استرهای حلقوی تولید شده‌اند. فلزات گوناگونی از جمله Al, Zn, Ti, Sn, Mg و Ca به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شوند که به دلیل مشکلات مربوط به باقی ماندن این فلزات در پلیمرها، به کاتالیزورهای پایه آلی توجه زیادی شده است که زیست سازگار نیز هستند. از بین این نوع کاتالیزورها، به بوریک اسید، به علت حلال بودن عالی در آب، در دسترس بودن، قیمت ارزان و سازگاری آن با محیط زیست، توجه بسیاری شده است. در سال‌های اخیر مواد پلیمری حاوی بور نیز شهرت زیادی به‌عنوان مواد کاربردی به دست آورده‌اند؛ از جمله پلیمر شدن های کاتالیز شده با بوریک اسید می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۲۱]:

۱) جور پلیمر شدن استرهای حلقوی تری متیل کربنات (TMC)، ۵-والرلاکتان (VL) و ۴-کاپرولاکتان (CL) کاتالیز شده از طریق  $B(OH)_3$  و مشتقات آن‌ها با استفاده از بنزیل الکل به‌عنوان آغازگر،

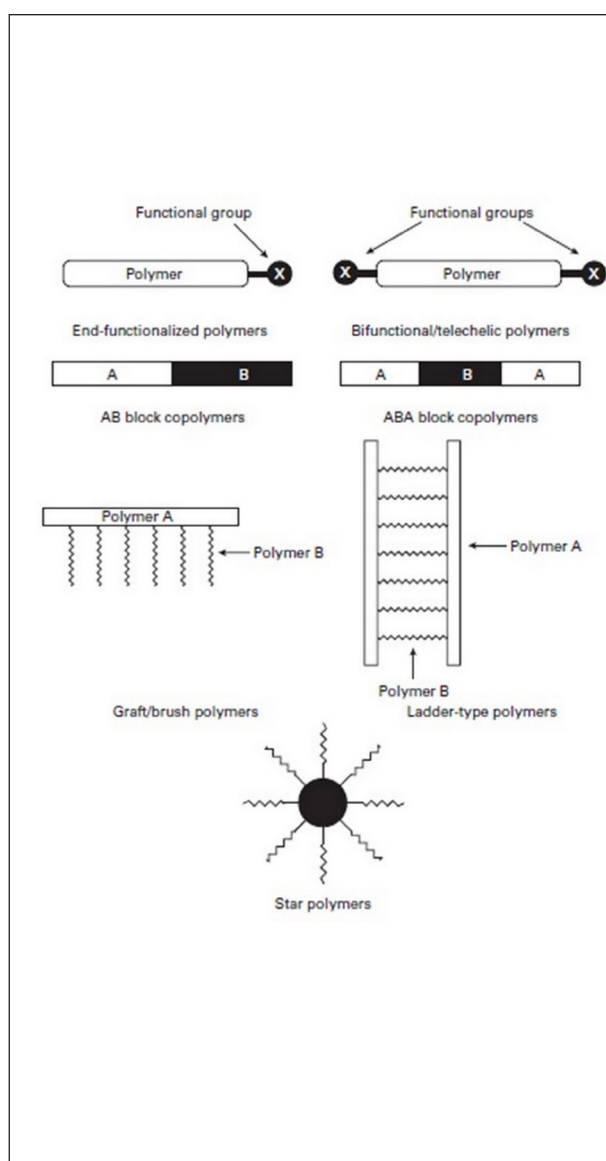
۲) سنتز پلیمرهای دی بلوک شامل PCL و PVL/PTMC از طریق پلیمر شدن پی در پی (طرح ۱)،

۳) پلیمر شدن کاتالیز شده CL با  $B(OH)_3$ .

در سال ۱۹۷۰ چندین روش جدید خلق شد که موجب بهبود و توسعه پلیمر شدن زنده با استفاده از رادیکال آزاد شد [۶]. پلیمر شدن رادیکال آزاد زنده شامل پلیمر شدن انتقال زنجیر فعال، پلیمر شدن رادیکال آزاد پایدار (SFRP)، پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) و پلیمر شدن انتقال

قرمز پلیمر زنده ناپدید شود. این مونومر با استفاده از  $\text{sec-buli}$  به صورت آنیونی پلیمریزه می‌شود [۱۵]. مولکول‌های حاصل پلی‌ماکرواستایرن به شکل شانه کامل هستند. هم‌چنین پلیمرهای شانه‌ای از طریق سرهم بندی تک لایه های ۴-برمو، ۴-مرکاپتوبی فینیل روی سطحی فعال تهیه می‌شوند (از طریق واکنش Br با  $\text{sec-puli}$  و استایرن گرافت شده با پلیمر شدن آنیونی زنده) (شکل ۱).

پلی استایرن شانه‌ای مشخصات زیر را دارد:  
 درجه پلیمر شدن: ۳۸۰  
 چگالی پیوندها روی سطح:  $3.4 \text{ nm}^2/\text{chain}$   
 ضخامت تک لایه های پلیمر: ۱۸ نانومتر



شکل (۱) انواع ساختار و کو پلیمر ایجاد شده با روش‌های پلیمریزاسیون

AB یا ABC در یک شکل خالص، بدون هیچ‌گونه ناخالصی در هموپلیمرهای مربوط، ترکیب می‌شوند. پلیمرهای چند توزیعی (یا پلیمرهایی با توزیع وزن مولکولی بسیار باریک) امروزه به صورت صنعتی در دسترس هستند. برای پژوهش‌های مختلف پلیمرهایی با اندازه‌های مشخص نیاز هست. پلیمرهای دو سر عامل دار، برای تهیه پلیمرهای دسته‌ای، چسباندن پلیمرها به سطوح و در مجموع در ساختمان ماکرومولکول‌ها استفاده می‌شوند. کوپلیمرهای دسته‌ای سبب شده است الاستومرهای گرمانرم مثل S/SBS- استایرن B-بوتادین) کشف شوند که پلیمرهای دارای گروه‌های شیمیایی با خواص مختلف هستند که نتیجه آن کاربردها و مونومری جدید است. محافظت انتهای زنده از اختتام، از طریق ممانعت فضایی و انتخاب صحیح واکنش‌گرها و حلال‌ها انجام می‌شود. عبارت کنترل شده بر زنده، تمام روش‌ها را در بر می‌گیرد.

## ۲-۱ الاستومرهای گرمانرم

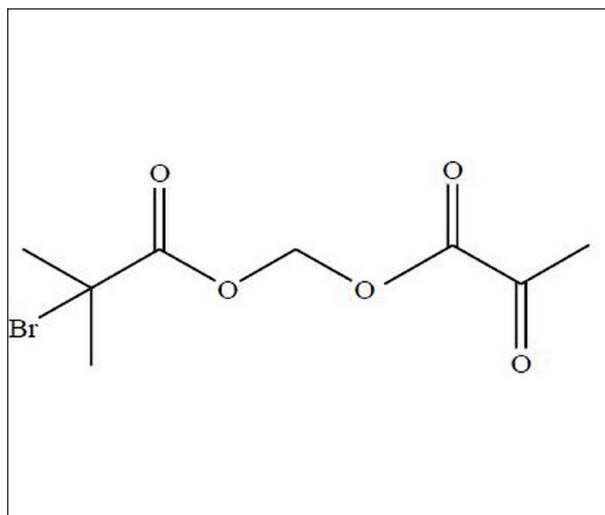
پلیمرهای Triblok (تری بلاک)، ABA از نوع BSB هستند. آن‌ها خواص غیرطبیعی از خود نشان نمی‌دهند؛ اگرچه در چند سال اخیر Gholve و همکارانش پلیمر SBS را که الاستومری برگشت پذیر از نظر حرارتی هستند توسعه داده‌اند. دسته‌های پلی استایرن به میکروفازهای پراکنده جدا از هم، تفکیک می‌شوند که به‌عنوان سایت‌های اتصال عرضی برای فاز پیوسته بوتادی آن هستند. برخلاف اتصالات عرضی گوگردی، در این لاستیک، اتصالات با حرارت دادن تا دمایی بالاتر از دمای نقطه ذوب پلی استایرن شروع به سیال شدن می‌کنند و رفتاری مانند گرمانرم از خود نشان می‌دهند و با سرد کردن تا دمای محیط به خواص الاستومری اولیه باز می‌گردند. این پلیمرها به‌عنوان محصولات تجاری با نام Kraton ساخته می‌شوند. با استفاده از پلیمر شدن زنده کاتیونی الاستومرهای گرمانرم Triblock Soft Barrier مثل PS-B-PIB-B-PS تهیه می‌شوند، اکنون این پلیمر به‌عنوان محصول تجاری با نام Ts-Polymer شناخته می‌شود که شرکت Kurary آن را می‌سازد [۱۲، ۱۳، ۱۴].

## ۲-۲ ماکرومونومر و پلیمرهای شانه‌ای

ماکرومونومرها از طریق اختتام پلیمر استایرن آنیونی زنده با ۴۴-کلرودی متیل سیلیل استایرن تهیه می‌شوند. این کار از طریق تیتراکردن دقیق ادامه می‌یابد تا زمانی که رنگ



(MMA)، پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) نتایج را در سطح یک پلیمر شانه‌ای گرفت شده با ضخامت فیلم و الگوی مورد نیاز نشان داد. ضخامت کنترل شده، می‌تواند بین ۱۰ تا ۱۴۳ نانومتر با محدوده پیوندی در MWs از ۱۸ k تا ۲۹۰ k باشد. این عمل اجازه کنترل اندازه ترکیب‌های نانومقیاس را تا زیر ۲۰ نانومتر می‌دهد.



شکل (۳) ساختار مولکولی مونومر

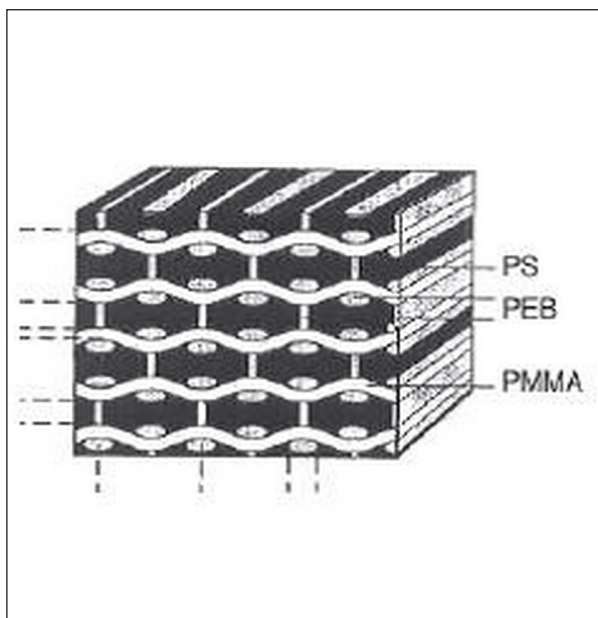
## ۲-۵ عامل دار کردن نانو لوله‌های کربن

### ۲-۵-۱ با استفاده از پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP)

نانوساختار ترکیبی پوسته-هسته، که ترکیبی از نانولوله کربن (CNT) و پلی استایرن شانه‌ای است، با اتصال اولیه گروه‌های کربوکسیلیک به CNT از طریق واکنش با اسید نیتریک تهیه شد، به دنبال آن با انجام دادن واکنش با سولفوریک کلراید یک گروه کلراید نیز متصل می‌شود. واکنش‌های بعدی با گلیکول، یک گروه هیدروکسیل را نشان می‌دهد که با برومومیل پروپیونیل برومایدی، که به گروه آغازگر متصل است، واکنش می‌دهد. پنتامیل دی اتیلن تری آمین و استایرن (یا مونومرهای دیگر) که قبلاً معرفی شده‌اند، تحت شرایط پلیمر شدن زنده/کنترل شده پلیمر شدند. هم‌چنین با توجه به گفته‌های قبل، مونومر دوم پلیمرهای قطعه‌ای، می‌تواند به هسته CNT متصل شود. این کار نحوه استفاده از CNT را در بعضی کاربردها هم‌چون کامپوزیت‌ها و مواد نانو ساختار آسان می‌کند و بهبود می‌بخشد [۱۶].

## ۲-۳ ساختار شبه بافت در پلیمرهای تری بلاک

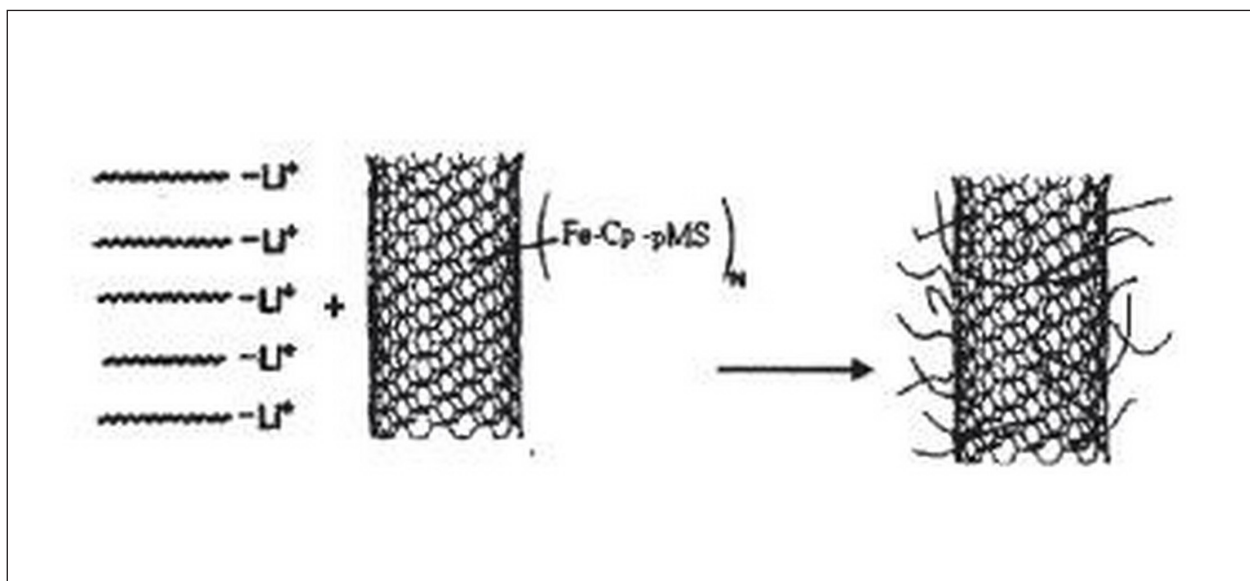
پلیمرهای دسته‌ای، ساختارهای ظاهری متفاوتی دارند که بسته به ساختار مولکولی و روش ریخته‌گری آنها دارد، یک مثال غیر معمول به شرح زیر است: پلیمر تری بلاک PS-B-PB-B-PMMA تهیه شده با پلیمر شدن زنده آنیونی، در ریخته‌گری فیلم ساختار ظاهری لایه لایه نشان می‌دهد. اگر چه بعد از هیدروژن دار کردن نسبی، دسته‌های پلی بوتادین به PS-B-P-(ETYLEN-CO-BUTYLEN) تبدیل می‌شوند، این پلیمر ساختار ظاهری شبه بافت در ریخته‌گری از کلروفرم نشان می‌دهد (شکل ۲).



شکل (۲) توصیف ساختار ظاهری شبه بافت

## ۲-۴ ساختارهای نانومقیاس

ترکیبی از قالب گیری تماسی و پلیمر شدن رادیکال آزاد زنده برای کنترل اندازه و شیمی ساختارهای نانومقیاس استفاده شده است. روش نمونه برداری استاندارد، استفاده شده است که شامل ریخته‌گری یک رزین فوتوپلیمر روی یک قطعه سیلیکونی سخت می‌شود. رزین دربردارنده ۱۰ تا ۲۰ درصد از یک مونومر آغازگر (Initiator) است (شکل ۳) که به جزئی از نمونه تبدیل و به طور یکنواخت در سرتاسر رزین پخته و توزیع شده است، هم‌چنین با یک جزء، کسری بهینه روی سطح یا نزدیک آن واقع شده است تا برای پلیمر شدن پیوندی زنده در دسترس باشند [۱۳]. بعد از اضافه کردن کمک کاتالیزیت CuBr و مونومر (s یا



شکل (۴) پلیمر گرافت شده روی CNT [۱۷]

که داخل هسته استوانه‌ای، PCMA و در پوسته بیرونی PS وجود دارد. سپس هسته داخلی با عمل فوتوشیمیایی شبکه‌ای می‌شود و برای این که نانوالیافی پایدار و کاملاً یک دست ( ضخامت ۲۵ نانومتر و طول هزاران نانومتر) به دست آید، فرایند در THF انجام می‌شود. نانوسیم ها را نیز با استفاده از روش مشابهی می‌توان تشکیل داد، به این صورت که هسته داخلی با پلیمری رسانا جایگزین شود. در این حالت لایه خارجی به‌عنوان لایه پلاستیکی عایق عمل می‌کند.

## ۲-۷ پلیمرهای درختی تک توزیعی با MW بسیار بالا

از پلی هیدروکسی استایرن تک توزیعی شده (در دسترس به صورت تجاری، تهیه شده با پلیمر شدن آنیونی زنده) برای تهیه مولکول‌های درختی تک توزیعی شده استفاده شده است. گروه OH پلی هیدروکسی استایرن برای رسیدن به پلی استر با بنزیلیدین واکنش می‌دهد. مقداری از گروه‌های محافظت کننده با اسید آبکافت می‌شوند که در نتیجه آن در زنجیر پلیمر برای هر واحد، دو گروه OH وجود دارد. این عمل برای پنج بار تکرار می‌شود که ۳۲ گروه OH برای هر واحد اصلی نتیجه می‌شود. نتیجه آن یک مولکول درختی با وزن مولکولی خیلی بالا است. برای مثال: شروع با پلیمری به وزن مولکولی ۱۵۳ K و توزیع وزن مولکولی (MWD) ۱/۰۵، بعد از ۵ مرحله واکنش، W محاسبه شده ۴۷۶۰ K بود و MW اندازه‌گیری شده ۴۶۳۰ K با توزیع وزن مولکولی

## ۲-۵-۲ پلیمر شدن آنیونی (CNT-bound p-methylstyrene)

روش قبل شامل واکنش CNTs با اسید نیتریک و نتیجه آن کاهش اندازه لوله‌ها و نشان دادن نقص‌های ساختاری بود. به دنبال این روش، با تغییرات لیگاندی با فروسن که ساختار کلی گرافن CNT را تغییر نمی‌دهد فقط یک اصلاح شیمیایی کوچک، انجام می‌شود؛ سپس با متیل لیتیم و پاراکلوواستایرن لیتیم دار کردن پیوندهای فروسن انجام می‌شود. پس از آن پیوند دوگانه استایرن با یک پلی استایرن آنیونی زنده با MW معین، واکنش می‌دهد. در نتیجه، CNTs اصلاح شده را می‌توان در چند حلال رایج مخلوط کرد. در شکل ۴ ب واضح نشان داده است [۱۷].

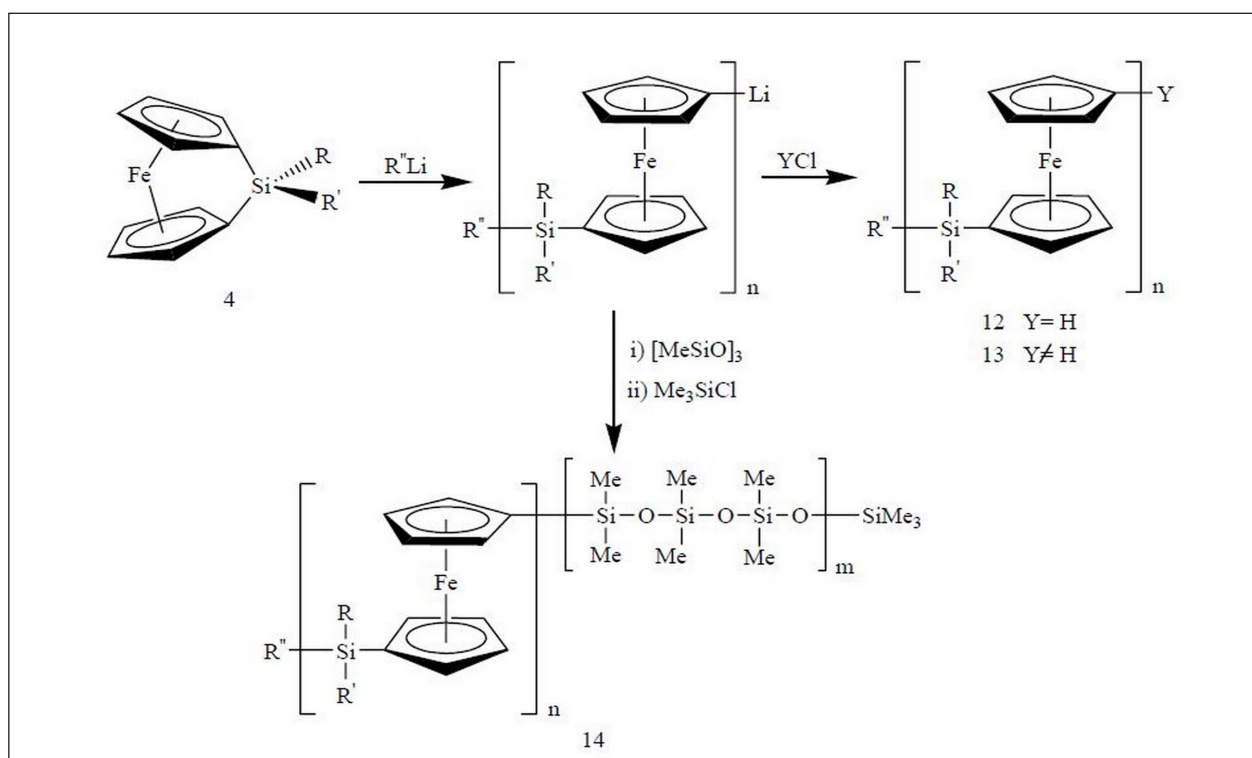
## ۲-۶ نانو الیاف‌های کوپلیمری دی بلاک (Diblock)

پلیمرهای قطعه‌ای به دلیل خاصیت سرهم‌بندی خودکار، ساختارهایی تشکیل می‌دهند که می‌توان از آن‌ها برای ساخت نانوالیاف‌های پایدار استفاده کرد. پلیمرهای قطعه‌ای را می‌توان با مونومرهایی تهیه کرد که قابل شبکه‌ای شدن با نور هستند و آن را در قالب یک فیلم تهیه کرد تا هسته‌ای استوانه‌ای تشکیل دهد و سپس به آرایش پایدار شبکه‌ای برسد [۱۸]. برای مثال، یک پلیمر قطعه‌ای از پلی سینامویل اتیل متاآکریلات (PS-b-PCMA) است که پلیمر شدن آنیونی آن را تولید کرده [۱۳] و بعد از ریخته‌گری به صورت فیلم‌های منظم تشکیل شده است؛ به گونه‌ای

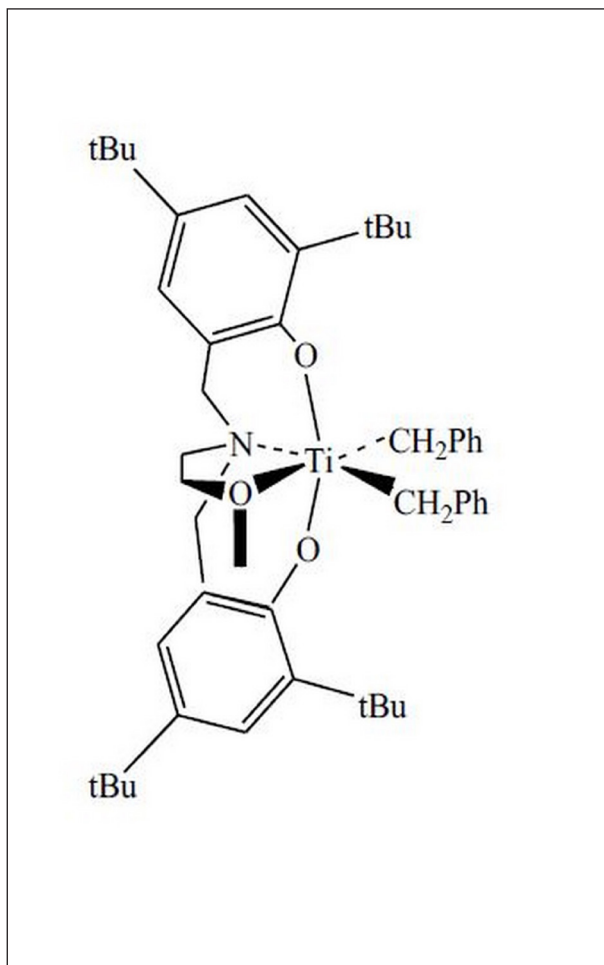
## ۲-۸ مواد پلیمری غیر آلی، سوپر مولکول عاملی

پلیمرهای غیر آلی این توانایی را دارند که ابعاد تازه ای را به پلیمرهای آلی معمولی اضافه کنند که به طور عمده بر اساس شیمی کربن است. بدین گونه که برای مثال در پلی سیلوکسان‌ها با ساختمان Si-O یا پلی فسفازن‌ها (Polyphosphazene) با ساختمان P-N و پلی سیلان‌ها با Si-Si، زنجیر، قوی‌تر می‌شود و پایداری اکسایشی از پلیمرهایی که پایه C-C دارند و نیز انعطاف‌پذیری ساختاری آن بیشتر است. با وجود عنصرهای فلزی امکان دست یافتن به ساختارهای پایدار که الکترون‌های جفت نشده دارند، ممکن می‌شود. این پلیمرها می‌توانند بلور مایع یا خواص الکترونیکی، مغناطیسی، نوری، اکسید و احیا و خواص کاتالیزوری از خود نشان دهند. هم‌چنین می‌توانند پیش ماده‌ی مواد سرامیکی باشند که ساختار معین و خوب و اصلاح شده‌ای با تجزیه نوری یا حرارتی دارند. هم‌چنین می‌توانند پایه بعضی ساختارهای سوپر مولکول با خواص درخور توجهی باشند که عبارتند از: ابر رسانایی در دمای بالا، رفتار نوری غیر خطی، خواص مغناطیسی و الکتروکرومیک (Electrochromic)

بود. شایان ذکر است که وقتی وزن مولکولی پلیمر درختی با SEC (اندازه ذرات خروجی تصادفی) اندازه گرفته شد، فقط وزن مولکولی ۶۶۶ K با توزیع وزن مولکولی ۱/۳ به دست آمد. دلیل آن، این است که Dendron، مانند یک آرایش هسته‌ای اتفاقی در محلول عمل نمی‌کند، چون مولکول بسیار پرازد حامی است و به چوب سخت نزدیک‌تر است. بنابراین، وقتی اندازه‌گیری‌های جرم مولکولی با SEC انجام شد، با روش پراکندگی اشعه لیزر چند زاویه‌ای (MALLS) به عنوان روش تحلیلی، ترکیب می‌شود و اندازه صحیح ۴۶۳۰ K به دست می‌آید. در حقیقت تصویرهای SFM از Dendron‌ها نشان می‌دهند که بیشتر مولکول‌ها تکی کشیده شده‌اند. هم‌چنین نشان داده شده است که پلیمر ارائه شده، یک ژل فیزیکی حرارتی برگشت پذیر است و نوعی پلیمر، همانند یک چوب، سخت است. برخلاف ژل‌های منظم که در آن‌ها به دلیل پیوند هیدروژنی برهم‌کنش‌های دهنده-پذیرنده یا عامل‌های دیگر، باعث تشکیل شبکه سه بعدی می‌شود، در این باره سختی پیکره اصلی، به این دلیل است. بهترین ژل، در پلیمری ظاهر شد که شامل ۸ گروه OH برای هر واحد اصلی می‌شود و با گروه‌های Stearoyl استری شده بود [۱۹].



طرح (۲) کوپلیمر دسته‌ای Polyferrocyclophane و پلی دی متیل سیلوکسان [۲۰].



شکل (۵) پیش ماده (Amine-bisphenolate) برای پلیمر شدن آلفین [۲۲]

## ۲-۱۰ پلیمر شدن تابشی زنده

برای آغاز پلیمر شدن آنیونی زنده، انواع سازه‌های پروفین‌های استخراج شده با تعدادی از فلزها به‌عنوان اتم مرکزی و، تعدادی از مونومرها که شامل آلکن‌ها و اپوکسی‌ها می‌شود نیاز است. آن‌ها هم چنین پلیمر شدن متناوب اپوکسیدها و  $\text{CO}_2$  یا فتالیک آن هیدریدها که پلی کربنات یا پلی استر با MWD باریک را می‌دهد، آغاز کردند. این کشف بسیار شگفت‌انگیز بود، که مجموعه‌ای از پلیمر شدن‌ها می‌توانند فقط با پرتوتابی با نور مرئی فراهم شوند در حالی که بقیه با نور شتاب می‌گیرند. برای مثال: TPP-ALMe (تترا فنیل پروفینیت آلومینیوم متیل)، MMA در متیلن کلراید در دمای  $30^\circ\text{C}$  پلیمره نمی‌شوند، با وجود این، پس از تابش نور مرئی ۴۵٪ از تبدیل در ۱۲ ساعت با ۱/۰۶-۱/۰۲

[۲۰]. روش‌های رایج برای تولید پلیمرهای غیرآلی معمولاً به تولید موادی با MWs پایین و پراکندگی وزن مولکولی زیاد منتهی می‌شوند. مشخص شده است که با روش‌های پلیمر شدن کنترل شده/ زنده، می‌توان برای رسیدن به نتایج بهتر استفاده کرد. با استفاده از پلیمر شدن حلقه گشا به صورت حرارتی (ROP) می‌توان به طیف گسترده‌ای از پلی فروسن با خواص جالب رسید. با این حال، بهترین روش پلیمر شدن برای موادی که سیلیکون عامل اتصال است روش ROP (آنیونی زنده) با BuLi به عنوان شروع کننده در دمای محیط است. MWD (پراکندگی وزن مولکولی) پلیمر به دست آمده پایین بود. پلیمرهای Block پلی استایرن یا پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) مطابق (طرح ۲) تولید شدند. هم‌چنین پلیمرهای عامل دار شده به پایان رسیدند. خودآرایی پلیمرهای تری بلاک PFS-b-PFS از مایسل‌های استوانه‌ای استفاده شده است. تنوع ساختاری و رنج بسیار گسترده خواص پلیمرهای غیرآلی ممکن است به ساختار فوق مولکولی با کاربردهای گسترده منجر شود.

## ۲-۹ ساختار جدید پلی آلفین‌های با استفاده از پلیمر شدن زنده زیگلر-ناتا

پلیمر شدن آلفین در اوایل سال ۱۹۵۰ به‌عنوان جریان اصلی در تحقیقات آلی-فلزی شناخته شد. هنگامی که زیگلر و ناتا کشف کردند که تیتانیوم کلراید در حضور ترکیبات آلومینیومی یک کاتالیزور مؤثر برای پلیمر شدن اتیلن و پروپیلن است، در سال ۱۹۷۹ اولین سامانه کاتالیزوری زیگلر-ناتا به‌عنوان سامانه‌ی گزارش شد که نیازهای پلیمر شدن زنده را برآورده می‌کرد. کاتالیزور وانادیوم (استیل استنونات) با سه بخش فعال  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  بود. این تا حدودی پلی پروپیلن را در دمای  $78^\circ\text{C}$  با ۱/۰۴-  $\text{MWD} = 1/05$  تولید کرد. به صورت خطی با زمان تا ۱۰۰ K افزایش یافت. به تازگی گزارش شده است که کمپلکس فنولات تیتانیوم (شکل ۵) با  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  فعال شده است. این یک ابتکار عمل برای پلیمر شدن زنده هگزن بود، که MWs را تا ۱۶۰ K افزایش داد و در  $56^\circ\text{C}$  مقدار ۱/۰۷ را برای MWD داد. علاوه بر این، پلیمر Block هگزن و اکتن با افزودن متوالی مونومرها در دمای محیط به دست آمدند و  $\text{MWD} = 1/2$  را نتیجه داد [۲۲].

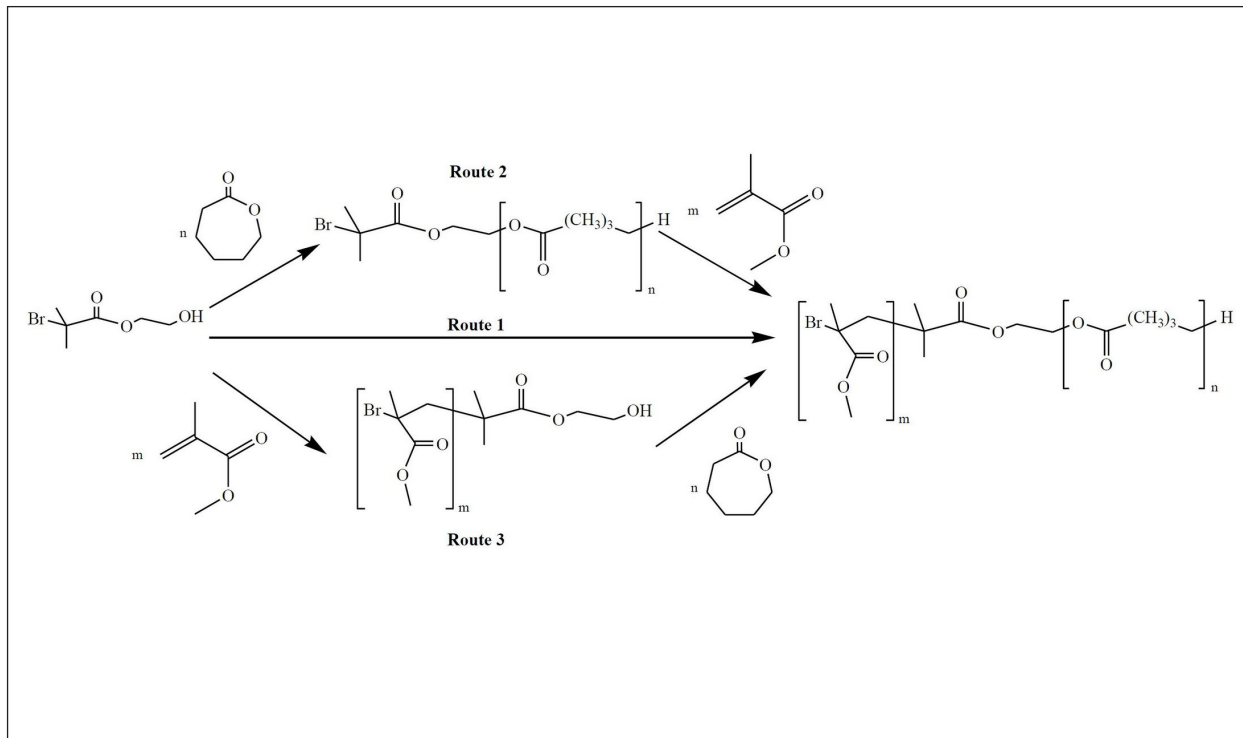
طبیعی است و مزایای استفاده از برخی از حلال های متعارف را دارد. این حلال می تواند فقط با کاهش فشار تبخیر، به راحتی تبخیر شود و هیچ ناخالصی را ترک نمی کند. در زیر مثالی از پلیمر بلاک را که با این روش تشکیل شده است مشاهده می کنید:

استفاده از  $\text{CO}_2$  فوق بحرانی در  $35^\circ\text{C}$  و  $10\text{ MPa}$ ، MMA با ATRP پلیمره می شود. از  $\text{CuBr}$  و هیپیریدین به عنوان کاتالیست استفاده شده است. CL، هم زمان با ROP با استفاده از آنزیم لپاز بی حرکت پلیمره می شود. پلیمر بلاک تشکیل شده، یک Mn در حدود  $23\text{ K}$  و  $1/26 = \text{MWD}$  دارد. بعد از آبکافت CL، PMMA بلاک باقی مانده یک MW برابر  $1/08$  دارد. پدیده ای غیر عادی که در اینجا ذکر شده، این است که CL به عنوان یک مونومر، مانند یک کمک حلال و نرم کننده عمل می کند و مانع از رسوب PMMA می شود. این پدیده دیگری بوده، که باعث شده است پلیمر شدنی پلیمر زنده، پیشرفت های جدید و شگفت انگیز داشته باشد و به تولید مواد و سازه هایی منجر شود که پیش از این قابل درک نبودند.

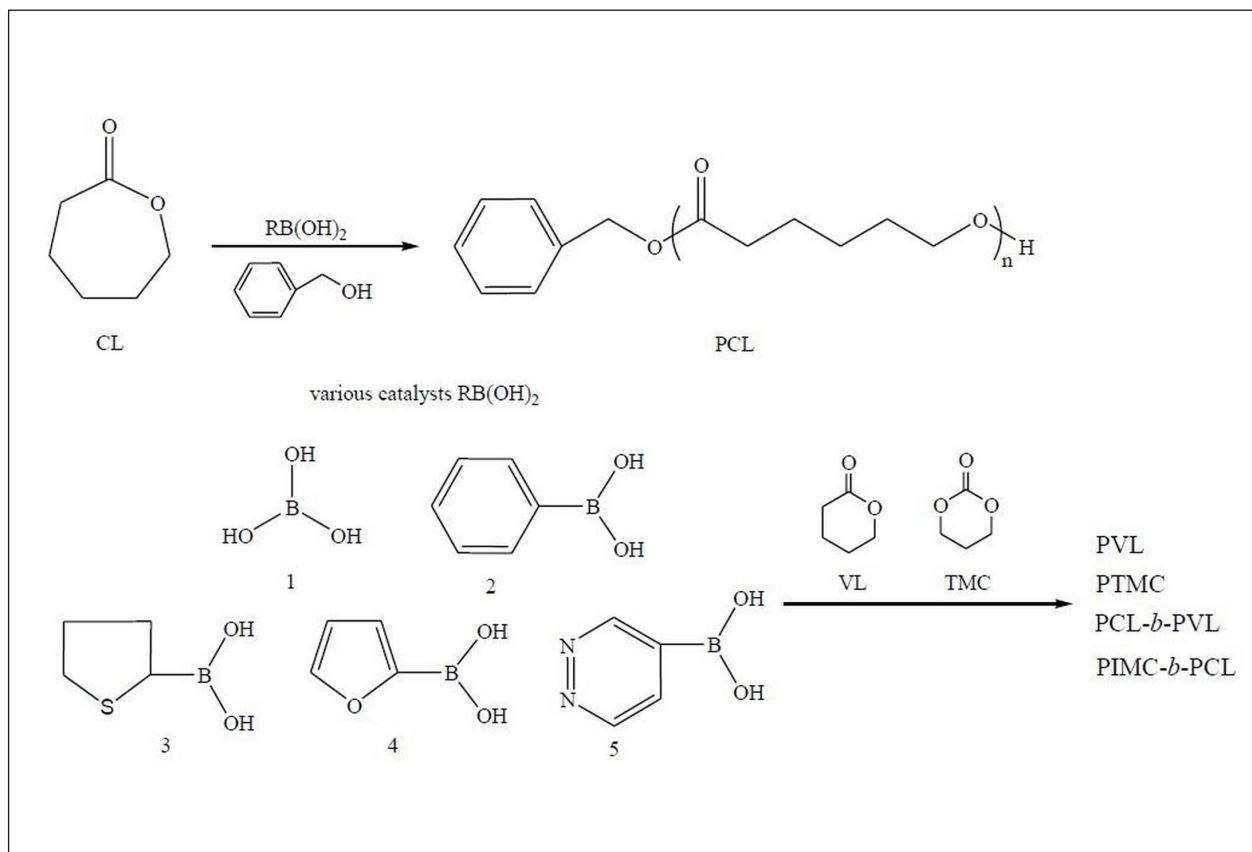
MWD = انجام شده است و یک پلیمر بلاک از MMA و BMA با MWD در حدود  $1/1$  آماده شده است. علاوه بر این، با افزودن اسید لوئیس به مقدار  $14\%$  (نسبت به MMA) مانند متیل آلومینیوم تبدیل کامل در حدود  $3$  دقیقه مشاهده شد. بعد از تابش یک پلیمر با  $1/09 = \text{MWD}$  به وجود آمد. این یک عامل شتاب دهنده در حدود  $45000$  است [۲۳].

## ۲-۱۱ انتشار دو انتهای یک زنجیر پلیمر با دو مونومر با روش متفاوت زنده / کنترلی ATRP و ROP

ε-کاپرولاکتان (CL) می تواند با ROP با استفاده از آنزیم لپاز پلیمره شود. MMA می تواند با ATRP پلیمره شود. هنگامی که یک آغازگر دو عاملی استفاده می شود، هر دو روش می تواند هم زمان از دو انتهای زنجیره انجام شود (طرح ۳). همان طور که در شکل دیده می شود دو واکنش پی در پی با اضافه کردن مونومر یکی پس از دیگری یا هم زمان انجام می شوند. پلیمرهای بلاک ساخته شده از هر دو روش یکسان هستند. واکنش در  $\text{CO}_2$  فوق بحرانی، انجام می شود که حلالی خیلی جالب و غیر



طرح (۳) روش سنتزی برای تشکیل PCL-b-PMMA از آغازگر دو عاملی، روش (۱) پلیمر شدن تک مرحله ای ترکیب ATRP-MMA و ROP-CL، روش های دو مرحله ای: روش (۲) ROP-CL پیروی شده از ATRP-MMA، روش (۳) ATRP-MMA پیروی شده از ROP-CL



طرح (۱) طرح کلی پلیمر شدن حلقه گشای  $\epsilon$ -کاپرولاکتون (CL) با استفاده از بنزیل الکل به عنوان آغازگر و اسیدهای مختلف اسید بوریک به عنوان کاتالیزور، هم چنین سنتز هموپلیمرها و کوپلیمرهای بلوک [۲۱]

آب گریزها، الکترواستاتیک ها و فعل و انفعالات دو قطبی به ساختار سه بعدی منجر می‌شوند. عمده‌ترین مسیر در سنتز پلی پپتیدها، پلیمر شدن  $\alpha$ -آمینواسید-N-کربوکسیلان هیدرید (NCA) است که با استفاده از نوکلئوفیل (Nucleophile) و پایه‌های متفاوت انجام می‌شود. این روش مجموعه‌ای معایب اصلی دارد. اخیراً دیمانگ کشف کرده است که برخی از مجموعه‌های کبالت و نیکل به صورت پلیمر شدن زنده، NCAS را پلیمره می‌کنند و به عملکرد پلی پپتیدها با توزیع وزن مولکولی بسیار باریک و تبدیل بسیار بالا منجر می‌شوند. علاوه بر این پس از افزایش NCA های مختلف، یک کوپلی پپتید تشکیل می‌شود که ترکیب و توالی خوبی دارد. این نوع از سنتز پلیمرهای بلاک پلی پپتید، به خوبی تعریف شده، ممکن است به تولید پلیمرهایی با ساختار سه بعدی جالب و کاربردهای جدید منجر شود.

## ۱۲-۲ کوپلی پپتیدهای بلاک

پروتئین‌های طبیعی کوپلیمرهای پلی پپتیدی هستند که یک دنباله دقیق از آمینواسیدها در زنجیره دارند و علاوه بر این، MWD آن‌ها ۱/۰۰ است. آن‌ها با کاتالیست‌هایی با نام ریبوزوم (Ribosome) تولید شده‌اند. این ریبوزوم‌ها پلیمر شدن پی در پی آمینواسیدها را مطابق با چاپ آبی ژنتیکی انجام می‌دهند که در MRNA کدگذاری شده است. این یک سامانه بسیار پیچیده با توانایی شگفت انگیز برای ساخت دقیق و کنترل شده ترکیبی و متوالی مونومرهای آمینواسید است. منافع زیادی در توسعه روش‌های مصنوعی برای تهیه پروتئین طبیعی و پلیمرهای پلی پپتیدی دیگر وجود دارد. علاوه بر این که نقش این پلیمرها در سامانه‌های زیستی پلی پپتید دارای مزیت است، بیشتر پلیمرهای مصنوعی که قادرند در ساختار ثانویه در حلال خودآرایی کنند، به دلیل پیوند هیدروژنی،



## نتیجه گیری

افزودن مونومرهای مختلف به صورت نوبتی باعث تولید کوپلیمرهای قطعه‌ای می‌شود. ویژگی‌های مهم این پلیمر شدن استفاده از حلال‌های بدون پروتئین است. مرحله شروع، سریع‌تر از مرحله انتشار است. واکنش‌های اختتام و انتقال خودبه‌خودی رخ نمی‌دهند. به این دلیل زنجیره‌های پلیمری به صورت زنده باقی می‌مانند. پلیمرهای زنده در انتهای زنجیر خود دارای گروه‌های فلز آلی هستند که توانایی واکنش‌های بیشتر را دارند. توزیع وزن مولکولی در پلیمر شدن آنیونی زنده شبیه توزیع پواسون است (خیلی باریک است). کوپلیمرهای دسته‌ای (Block) اصلی‌ترین کاربرد این روش هستند.

اصطلاح زنده علاوه بر پلیمر شدن آنیونی، درباره پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده نیز به کار می‌رود. پلیمر شدن زنده به پلیمر شدنی گفته می‌شود که در آن مراکز فعال بعد از اتمام واکنش باقی بمانند و با افزودن مونومر به محیط، درجه پلیمر شدن افزایش یابد. پلیمر شدن تا زمان مصرف کامل مونومر ادامه می‌یابد. متوسط عددی وزن مولکولی با تبدیل مونومر به صورت خطی افزایش می‌یابد. منحنی وزن مولکولی در برابر درجه تبدیل، حضور واکنش اختتام را نشان نمی‌دهد. هم‌چنین تعداد زنجیره‌های پلیمری در حال رشد، در طول پلیمر شدن ثابت می‌ماند.

## مراجع

- Moad G, Rizzardo E., Thang S. H., "Radical Addition-Fragmentation Chemistry in Polymer Synthesis", *Polymer*, **49**, 1079-1131, 2008.
- Macromolecular Division Commission on Macromolecular Nomenclature, "Glossary of Basic Terms In Polymer Science", *Pure & Appl. Chem*, **68**, 2287-2311., 1996.
- Szwarc M., Levy M., Milkovich R., "Polymerization Initiated by Electron Transfer to Monomer. a New Method of Formation of Block Polymers", *J. Am. Chem. Soc.*, **78** (11), 2656-2657., 1956.
- Levy M., "the Impact of the Concept of "Living Polymers" on Material Science", *Wiley Online Library*, **18** (9), 681-684, 2007.
- Kennedy J. P., "Living Cationic Polymerization of Olefins. How Did the Discovery Come About?", *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, **37**, 2285-2293, 1999.
- Penczek S., "Cationic Ring-Opening Polymerization (CROP) Major Mechanistic Phenomena", *J. Poly. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, **38** (11), 1919-1933, 2000.
- Zhang H., "Controlled/"Living" Radical Precipitation Polymerization: a Versatile Polymerization Technique for Advanced Functional Polymers", *European Polymer Journal*, **49**, 579-600, 2013.
- Goto a and Fukuda T, "Kinetics of Living Radical Polymerization", *Prog. Polym. Sci*, **29**, 329-385., 2004.
- Braunecker W. A., Matyjaszewski K., "Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives", *Prog. Polym. Sci*, **32**, 93-146, 2007.
- Webster O. W., Hertler W. R., Sogah D. Y., Farnham W. B., Rajanbabu T. V., "Group-Transfer Polymerization. 1. a New Concept for Addition Polymerization With Organosilicon Initiators", *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5706-5708, 1983.



11. Deming T. J., "Living Polymerization of A-Amino Acid-N-Carboxyanhydride", *J. Poly. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, **38** (17), 3011-3018, 2000.
12. Yilgör I., Mcgrath J. E., Van Beylen M, Bywater S, Smets G, Rempp P, Franta E, Herz J.E, Hallpap P, Bölke M, and Heublein G., Polysiloxane Copolymers/Anionic Polymerization, (*Advances In Polymer Science, Volume*), Springer, **86**, 255 Pp, 1998.
13. Harwood L. M., Moody C. J., Polymer Chemistry, Oxford University Press Inc., New York, 248 Pp, 2004.
14. Coca S., and Matyjaszewski K., "Block Copolymers by Transformation of "Living" Carbocationic Into "Living" Radical Polymerization", *Macromolecules*, **30** (9), 2808-2810, 1997.
15. Deng H., Kanaoka S., Sawamoto M, And Higashimura T., "Synthesis of Star-Shaped Poly(P-Alkoxy Styrenes) by Living Cationic Polymerization", *Macromolecules*, **29** (5), 1772-1777, 1996.
16. Kong H., Gao C., and Yan D, "Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by Atom Transfer Radical Polymerization and Defunctionalization of the Products", *Macromolecules*, **37** (11), 4022-4030, 2004.
17. I-Chun Liu., Hsuan-Ming Huang., Ching-Yu Chang., Hung-Chieh Tsai., Chuan-Hsiao Hsu., and Raymond Chien-Chao Tsiang., "Preparing a Styrenic Polymer Composite Containing Well-Dispersed Carbon Nanotubes: Anionic Polymerization of a Nanotube-Bound P-Methylstyrene", *Macromolecules*, **37**, 283-287, 2004.
18. Liu G., Qiao L., and Guo A., "Diblock Copolymer Nanofibers", *Macromolecules*, **29** (16), 5508-5510, 1996.
19. Yoshida M., Fresco Z. M., Ohnishi S, and Frechet J. M. J., "Efficient Divergent Synthesis of Dendronized Polymers With Extremely High Molecular Weight: Structural Characterization by SEC-MALLS and SFM and Novel Organic Gelation Behavior", *Macromolecules*, **38** (2), 334-344, 2005.
20. Manners I., "Polymer Science With Transition Metals and Main Group Elements: Towards Functional, Supramolecular Inorganic Polymeric Materials", *J. Poly. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, **40**, 179-191, 2002.
21. Ren Y, Wei Z., Leng X., Wang Y., and Li Y., "Boric Acid as Biocatalyst for Living Ring-Opening Polymerization of E-Caprolactone", *Polymer*, **78**, 51-58, 2015.
22. Keaton R. J., "Living Ziegler-Natta Polymerization", Department of Chemistry and Biochemistry University of Maryland, College Park, MD 20770.
23. Yamago S, Nakamura Y., "Recent Progress in the Use of Photoirradiation in Living Radical Polymerization", *Polymer*, **54**, 981-994, 2013.



## واژه‌های کلیدی:

الکتروشیمیایی  
نقره (II)  
راکتور الکتروغشایی  
اصلاح سطح  
آلیاز پلیمری

# اصلاح سطح الکتروشیمیایی پلیمرها توسط یون نقره (II)

شهرناز مختاری<sup>۱</sup>، فریدون محمدی\*<sup>۱</sup>، مهدی نکومش حقیقی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده پتروشیمی

<sup>۲</sup> تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی

## چکیده ...

در سال‌های اخیر، وجود روشی مؤثر برای اصلاح سطح پلیمرها قبل از رنگ‌آمیزی، به‌منظور استفاده در صنایع مختلف به‌ویژه صنایع خودروسازی به‌شدت احساس می‌شود. در روش‌های متداول صنعتی اصلاح سطح همچون شعله‌گیری به علت نبود استحکام چسبندگی مناسب در مناطق دارای انحنا یا خارج از دسترس، رنگ‌پذیری پلیمرها در دراز مدت با مشکلاتی روبه‌رو می‌شود. استفاده از روش الکتروشیمیایی غیر مستقیم به‌منظور اصلاح سطح پلیمرها در سال‌های اخیر مورد توجه محققان مختلفی قرار گرفته است. در این روش، سطح پلیمر با یون‌های اکسیدکننده قوی مانند نقره (II) که با اعمال جریان الکتریکی قبلاً در یک راکتور الکتروغشایی تولید شده‌اند تماس پیدا می‌کند و باعث تشکیل عوامل قطبی روی سطح پلیمر می‌شود. در این مقاله ابتدا بین روش‌های متداول صنعتی و روش الکتروشیمیایی اصلاح سطح مقایسه‌ای انجام می‌گیرد، سپس درباره مکانیسم واکنش‌های انجام شده روی سطح اصلاح شده با روش الکتروشیمیایی بحث خواهد شد. در انتها نتایج برخی آزمون‌های عملکردی سطح اصلاح شده با نقره (II) گزارش می‌شود.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

f.mohammadi@ippi.ac.ir

## ۱ مقدمه

استفاده می‌شود. در پلاستیک‌هایی مانند نایلون (۶-۶) که دارای گروه‌های عاملی مناسبی هستند روش‌های فیزیکی مانند ماسه پاشی معمولاً مطلوب‌تر است. روش ماسه پاشی در حذف عوامل رهاساز قالب (Mould Release Agents) مانند سیلیکون‌ها مؤثر است، اگرچه صدمات جدی بر سطح، میزان چسبندگی و زبری سطح وارد می‌کند [۴]. به‌طور کلی از مشکلات روش‌های متداول اصلاح سطح پلیمرها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- روش شعله‌گیری علاوه بر داشتن خطرات گازهای احتراق پذیر، برای فعال سازی سطوح با اشکال ساده مانند فیلم مناسب است. از طرفی فاصله عمودی سر شعله تا سطح مورد نظر بسیار مهم است که به دقت کارگر بستگی دارد. به علاوه، یکی از مشکلات این روش بروز رنگ‌پریدگی در مناطق دارای انحنا به علت نبود استحکام چسبندگی مناسب است [۲].

- در روش کرونا پتانسیل و فرکانس بالایی بایستی اعمال شود و این روش بیشتر برای اصلاح سطح پلی‌اولفین‌ها به شکل فیلم استفاده می‌شود [۵].

- روش پلاسما نیازمند خلأ است و برای الاستومرها به دلیل پایین بودن استحکام همچسبی (Cohesive Strength) مناسب نیست [۶].

- روش‌های فیزیکی قادر نیستند به تنهایی سطوح را اصلاح کنند. و بایستی به‌همراه روش‌های شیمیایی به‌کار روند. استفاده از محلول‌های خورنده نیز خطرناک‌اند و مشکل خروج مواد سمی به محیط زیست را دارند [۷].

- بنابراین، به‌هنگام انتخاب روش مناسب برای اصلاح سطوح، بایستی به عوامل زیر توجه کرد:

- میزان اثرگذاری (Effectiveness)
- ایمنی و سهولت روش به‌کار رفته (Safety)
- میزان تأثیر بر محیط زیست (Environmental Impact)
- هزینه تمام شده روش مورد استفاده
- ضریب تأثیر روش انتخابی در اصلاح هر سه سطح قطعه و یا تنها یک سطح آن
- پایداری سطح اصلاح شده

استفاده از روش الکتروشیمیایی (غیر مستقیم) در اصلاح سطح پلیمرها به سال ۱۹۹۷ برمی‌گردد که به‌منظور بهبود خواص سطح مانند ترشوندگی، انرژی سطحی و مورفولوژی سطح برخی پلیمرها مانند پلی‌پروپیلن، کوپلیمر استایرن بوتادین استایرن و پلی‌اتیلن از این روش استفاده شده است [۸]. به‌منظور استفاده از این روش در اصلاح سطح پلیمرها

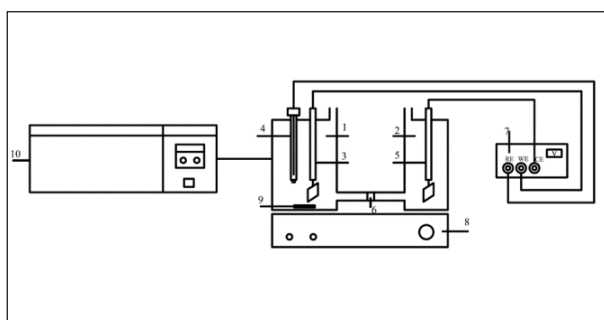
تاکنون روش‌های مختلفی برای اصلاح سطح پلیمرها به منظور بهبود خواص چسبندگی، رنگ‌پذیری و ایجاد گروه‌های عاملی قطبی روی آنها معرفی شده است که با اکسایش سطح پلیمرهای هیدروکربنی، گروه‌های عاملی روی زنجیر اصلی پلیمر ایجاد و اصلاح سطح انجام می‌شود. روش‌های متداول صنعتی اصلاح سطح پلیمرها که تاکنون مورد توجه بوده‌اند، عبارتند از [۱، ۲]:

- روش‌های مکانیکی مانند ماسه پاشی (Gritblasting)
- کرونا (Corona)
- شعله‌گیری (Flame Treatment)
- پلاسما (Plasma)
- روش‌های شیمیایی شامل سدیم در آمونیاک مایع یا سدیم نفتالینید در حلال‌هایی مانند تتراهیدروفوران (Sodium in liquid Ammonia or Sodium Naphthalenide in Solvent Such as Tetrahydrofuran Etchants Such)
- مخلوط‌های خورنده مانند اسید کرومیک (as Chromic Acid)

در روش‌های فیزیکی اصلاح سطح، مواد با استحکام چسبندگی پایین حذف می‌شود و توپوگرافی سطح با این روش تغییر می‌کند. در روش‌های شیمیایی نیز تغییراتی همچون حذف مواد با استحکام ضعیف، ایجاد زبری (Roughening) و ایجاد گروه‌های عاملی روی سطح پلیمر رخ می‌دهد. به‌طور کلی روش‌های متداول آماده‌سازی سطح در پلاستیک‌ها شامل سایش (Abrasion)، تمیزکاری با حلال و عوامل اکسیدکننده قوی مانند پرمنگنات پتاسیم و دی‌کرومات‌های اسیدی، پلاسما، کرونا، شعله‌گیری، استفاده از گازهای فعال و معرف‌های ویژه می‌شود. آنچه مسلم است این است که تمام روش‌های ذکر شده، در تمامی پلاستیک‌ها مؤثر نیستند و هر روش مزایا و معایب مربوط به خود را دارد. پلی‌اولفین‌ها از متداول‌ترین پلیمرها برای اصلاح سطح هستند و روش معمول اصلاح سطح آن‌ها کرونا است [۳]. در برخی مواد نیز مانند قطعات قالب گیری شده متقارن مانند بطری‌ها، روش شعله‌گیری مطلوب‌تر است. تحقیقات نشان می‌دهد روش‌های کرونا و شعله‌گیری در پلیمرهای به‌طور کامل فلئوردار شده (Fully Fluorinated) مؤثر نیست و در این‌گونه مواد، به‌منظور اصلاح سطح، از سدیم در آمونیاک مایع یا سدیم نفتالینید در حلال آپروتیک (Sodium Naphthalenide in an Aprotic Solvent)

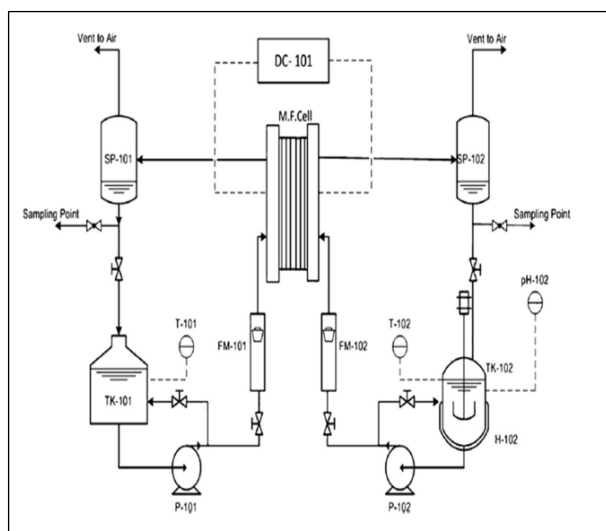
مانند اسید نیتریک به ویژه در غلظت‌های بالا است. الکتروود مرجع نیز  $Ag/AgCl$  در محلول اشباع  $KCl$  است. غشای مورد استفاده معمولاً از جنس نفیون یا فلمیون است که به منظور جلوگیری از وقوع واکنش‌های ناخواسته، بین آنود و کاتد قرار می‌گیرد [۱۷].

شکل ۱، دیاگرام سلول الکتروشیمیایی جداشونده با غشاء در مقیاس آزمایشگاهی و شکل ۲، سیستم راکتوری نیمه‌پیوسته در مقیاس رومیزی (Bench Scale) را نشان می‌دهد.



شکل (۱) نمایی از سلول الکتروغشائی [۲۲].

(۱) محلول آنولیت، (۲) محلول کاتولیت، (۳) الکتروود کار:  $O_2$ -ASD (۴) الکتروود مرجع  $Ag/AgCl$  اشباع، (۵) الکتروود کمکی تیتانیم، (۶) غشاء نفیون، (۷) سامانه پتانسیو استات/گالوانو استات، (۸) گرم کن مجهز به همزن، (۹) مغناطیسی، (۱۰) حمام آب دارای کنترل کننده دما



شکل (۲) نمایش سامانه نیمه‌پیوسته الکتروشیمیایی غیرمستقیم

(101-KT): مخزن آنولیت، (201-KT): مخزن کاتولیت، (P-101, P-201): پمپ‌های مغناطیسی، (101-MF, 201-MF): جریان سنج‌ها (T-101, T-201): نشانگرهای دما، (101-CD): تأمین کننده جریان برق CD [۲۳].

بایستی در مرحله اول یون‌های اکسند فلزات واسطه ای مانند نقره (II) در سلول (راکتور) الکتروغشائی تولید شوند و سپس این یون‌ها به عنوان عوامل اکسند قوی به زنجیر پلیمر حمله کنند و با اکسایش سطح آنها اصلاح سطح انجام گیرد.

## ۲ روش الکتروشیمیایی تولید یون نقره (II)

تولید یون‌های اکسیدکننده نقره II با استفاده از فرایند الکتروشیمیایی غیر مستقیم در سامانه سه‌الکتروودی شامل الکتروود کار، الکتروود کمکی (Counter Electrode) و الکتروود مرجع انجام می‌گیرد. انتخاب الکتروود کار که واکنش انتقال الکترون روی آن انجام می‌شود بسیار مهم است و به پتانسیل اعمال شده روی آن بستگی دارد. مقاومت الکتریکی پایین، استحکام لازم در شرایط سخت محیطی عامل تعیین کننده در انتخاب مناسب الکتروود است. در فرایند الکتروشیمیایی غیر مستقیم، الکتروودهای مختلفی از جمله طلا [۹]، پلاتین [۱۰-۱۲]، گرافیت [۱۳]، کربن [۱۴]، نیوبیم (Niobium)، الماس دوپه شده با بور روی نیوبیم (Nb/BDD) [۱۵]، الماس دوپه شده با بور (Boron Doped Diamond) [۱۶]، اکسید قلع دوپه شده با آنتیموان (Antimony Doped Tin Oxide)، تیتانیم بر پایه اکسیدهای ایریدیم ( $Ti/IrO_2$ ) و روتنیم ( $Ti/RuO_2$ ) [۱۷]، اکسید قلع دوپه شده با فلورین (Fluorine Doped Tin Oxide)، دی‌اکسید سرب

(Lead Dioxide) [۱۸, ۱۹]، هیدروکسید نیکل [۲۰]، تیتانیم پوشش داده شده با اکسیدهای کبالت [۲۱] و ... به منظور تولید یون‌های واسطه استفاده شده‌اند. الکترودهایی که در فرایند الکتروشیمیایی نقش آنود را بازی می‌کنند، بایستی بیشترین اضافه پتانسیل (Overpotential) را برای تولید گاز اکسیژن (Oxygen Evolution) داشته باشند. به عبارت دیگر، بایستی کاتالیست ضعیفی برای واکنش ناخواسته اکسایش آب باشند. از آندهای ذکر شده، دی‌اکسید سرب، الماس دوپه شده با بور و اکسید قلع دوپه شده با آنتیموان رفتار نسبتاً غیر فعالی دارند و برای تولید بهینه یون‌های اکسند و تخریب کامل آلاینده‌های آلی و تصفیه پساب‌ها مناسب‌اند. در صورتی که آندهای پلاتین، تیتانیم بر پایه اکسندهای مختلف و کربن کاتالیست مناسبی برای واکنش تولید اکسیژن‌اند و اضافه پتانسیل پایینی برای تولید گاز اکسیژن دارند؛ بنابراین، برای اکسایش انتخابی بسیار مطلوب عمل می‌کنند [۱۷]. الکتروود کمکی را می‌توان از جنس تیتانیم انتخاب کرد زیرا تیتانیم دارای مقاومت مناسبی در شرایط محیطی خورنده یا الکتروولیت‌های حاوی اسیدهای قوی

پتانسیل‌های بالای اکسایش مقاوم‌اند (مانند مخلوط‌های اسید فلئور سولفونیک با پنتا فلئورید آنتیمون آگیری شده که به‌عنوان ابر اسیدها شناخته می‌شوند) بسیار گران‌قیمت و از لحاظ فرایندی نامطلوب‌اند.

احتمال این که سطح پلیمر اصلاح شده یک هادی الکتریکی باشد بسیار بعید است و این ادعا را که فرایند اکسایش آندی که از یک نقطه تماس قطعه با الکتروود شروع شده است در کل قطعه ادامه می‌یابد می‌توان رد کرد. اگرچه با استفاده از عوامل اکسیدکننده که در محلول الکتروولیت می‌تواند تولید شود و نقش واسطه و انتقال دهنده الکترون را دارند، می‌توان بر این مشکل غلبه کرد [۱].

برای اصلاح سطح پلیمرها با اشکال پیچیده، روش الکتروشیمیایی غیر مستقیم بسیار مناسب است و می‌توان از آن در بهبود خواص سطوح پلیمرها با رویکردهای مختلفی که شامل موارد زیر می‌شود، استفاده کرد [۲۷]:

- ایجاد عوامل قطبی روی سطح و برهمکنش مناسب با گروه‌های قطبی دیگر
- افزایش انرژی سطحی
- سهولت زدودن آلاینده‌ها و لایه‌های مرزی ضعیف (Weak Boundary Layers)
- بهبود مورفولوژی سطح
- بهبود میزان هدایت‌پذیری سطح (Surface Electrical Conductivity)
- افزایش چسبندگی
- بهبود رنگ‌پذیری (Dye Ability)
- عدم نیاز به غلظت بالایی از یون‌های واسطه در صورت زمان کافی تماس پلیمر با محلول الکتروولیت
- تعداد تحقیقات انجام شده در زمینه اصلاح سطح پلیمرها به منظور بهبود چسبندگی و ایجاد گروه‌های قطبی روی آنها نسبتاً اندک است و فقط چند گروه خاص این تحقیقات را انجام داده‌اند. در تحقیقی که Brewis و همکارانش در سال ۲۰۰۰ [۲۷] انجام دادند، اصلاح سطح HDPE، PP و هگزاتریاکتین ((Hexatriacontane (HTC))، PS و SBS را در غیاب یون نقره و در حضور آن با استفاده از الکتروود پلاتین بررسی و برای شناسایی تغییرات شیمیایی رخ داده در سطح این پلیمرها استفاده کردند و نتیجه گرفتند که کوپلیمر SBS بیشترین اصلاح را داشته است زیرا حمله اساسی به بوتادین انجام گرفته و غلظت گروه‌های استر نترات بیشتر از مواد دیگر است. بنابراین، این محصولات میانی در حمله

در فرایند الکتروشیمیایی غیرمستقیم، مخزن آنولیت (Anolyte) دربردارنده محلول نترات نقره در محیط اسید نیتریک است و مخزن کاتولیت فقط محلول اسید نیتریک دارد. برای تولید بهینه یون‌های نقره (II) در مخزن آنولیت از همزن استفاده می‌شود. به منظور بررسی اثر دمای محلول آنولیت بر بازده تولید نقره (II) از یک کنترل کننده دما برای تنظیم آن استفاده می‌شود [۲۴].

طی فرایند الکتروولیز، یون‌های نقره (I) در حضور آند به نقره (II) و به کمپلکس  $[Ag(NO_3)]^+$  تبدیل می‌شود، در حالی که در مجاورت کاتد، اسید نیتریک به اسید نیتروس تبدیل می‌شود. از آنجاکه یون‌های نقره (II) به نور بسیار حساس هستند و به سرعت احیا می‌شوند، معمولاً محافظت از محلول آنولیت در مقابل نور پیشنهاد می‌شود. در مخزن کاتولیت به منظور تبدیل مجدد گازهای  $NO_x$  به اسید نیتریک نیز جریان پیوسته اکسیژن به کار گرفته می‌شود تا پیرو آن گازهای  $NO_2$  تولید شود و پس از انحلال در آب تولید مجدد اسید نیتریک انجام شود [۲۵].

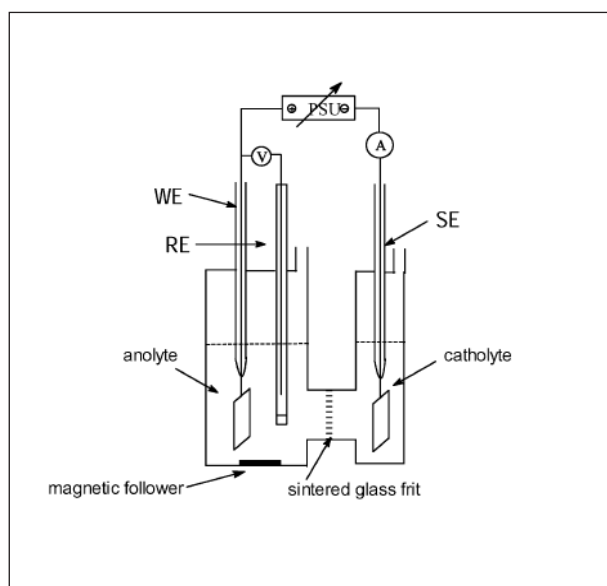
در فرایند الکتروولیز پس از اکسایش یون نقره (I)، یون نقره (II) به صورت کمپلکس  $[Ag(NO_3)]^+$  با رنگ قهوه‌ای تیره در محلول ظاهر می‌شود. به منظور تعیین غلظت یون‌های نقره (II) از روش تیتره شدن برگشتی در حضور فروسولفات آهن و پرمنگنات پتاسیم استفاده می‌شود [۲۶].

### ۳ اصلاح سطح پلیمرها با روش الکتروشیمیایی غیر مستقیم

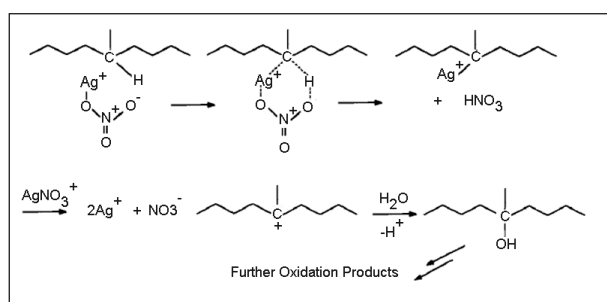
تحقیقات در زمینه استفاده از روش الکتروشیمیایی در اصلاح سطح پلیمرها در سال‌های اخیر انجام شده است و نتایج نشان می‌دهد بر خلاف روش‌های متداول شیمیایی مانند استفاده از معرف‌های قوی مثل سدیم در آمونیاک مایع که عوامل کاهنده قوی هستند، این روش به‌عنوان روشی مؤثر با خاصیت اکسیدکنندگی قوی شناخته شده است.

در روش الکتروشیمیایی اکسایش سطح به‌وسیله تماس سطح پلیمر با یک الکتروود قطبی‌شده به‌عنوان آند (روش مستقیم) یا بایک واکنش گر محلول که در آند به عنوان یک عامل اکسیدکننده تولید شده است (روش غیر مستقیم) انجام می‌گیرد. اگرچه استفاده از این فرایند پیچیدگی‌های خاص خود را دارد، مانند:

- پتانسیل‌های اکسایش هیدروکربن‌های اشباع شده بسیار بالاست، بنابراین، الکتروولیت مورد استفاده به‌جای پلیمر، تمایل دارد اکسایش شود و الکتروولیت‌هایی که در

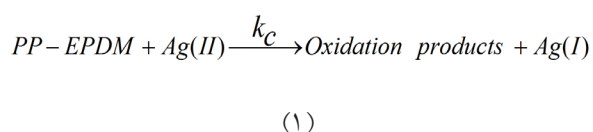


شکل (۳) نمایی از رآکتور الکتروشیمیایی الکتروغشایی به منظور اصلاح سطح پلیمرها [۱]



شکل (۴) مکانیسم تجربی در اکسایش پلی اولفین‌ها با نقره (II) [۱]

درباره PP و HDPE سطح یون‌های  $AgNO_3^+$ ، به پیوندهای هیدروژن کربن در زنجیر پلیمری، مستقیم حمله می‌کنند و موجب می‌شوند یون نقره - ماده آلی (Organo-Silver Ion) تولید شود در مرحله بعد حذف اکسایشی رخ می‌دهد که در نهایت به هیدراته شدن بسیار سریع و تولید الکل و محصولات دیگر ناشی از اکسایش منجر می‌شود. از طرفی، می‌توان سرعت واکنش یون نقره (II) با زنجیر پلیمری را با روش آمپرومتری [۲۹] نیز ارزیابی کرد. واکنش اکسایش زنجیر پلیمری با یون نقره (II) را می‌توان به صورت ساده در معادله ۱ نشان داد.



یون‌های اکسیدکننده به سایت‌های غیرفعال، متداول‌تر و پایدارترند. درباره اصلاح سطح PS حمله یون‌های نقره (II) هم به زنجیر اصلی پلیمر با تشکیل همان گروه‌ها با وزن مولکولی کمتر و هم به حلقه‌ها با تشکیل گروه‌های کینونی و فنولیکی تأیید شد. همچنین طیف‌های ATR سطوح PP و HDPE در حضور یون‌های نقره (II)، وجود گروه‌های کربوکسیل، کربونیل و هیدروکسیل را تأیید کرد که حمله به پیوند  $-CH_2$  و شکست زنجیر (Chain Scission) را نشان می‌دهد. نتیجه دیگر این تحقیق امکان‌پذیر بودن اکسایش پلیمرها هم به روش مستقیم و هم روش غیرمستقیم است ولی روش مستقیم ارزش نسبتاً کمتری دارد، زیرا سرعت فرایند تخریب از روش غیرمستقیم کمتر است. از طرفی قطعات مورد استفاده در فرایند مستقیم، بایستی فیلم یا صفحه صاف (Sheet) باشند که این امر از لحاظ عملی کمتر امکان‌پذیر است.

در مطالعه دیگری در سال ۲۰۰۰، Brewis و همکارانش [۲۸] آماده سازی سطح چند نوع پلیمر به همراه اکسایش گروهی از مواد آلی مانند دکان، دکانون، تربوتیل بنزن (-Tert butylbenzene) و ... را هم به روش مستقیم و هم غیرمستقیم با استفاده از یون نقره II و در محیط اسید نیتریک و الکتروکاتالیز با استفاده از پلاتین بررسی کردند. به منظور ارزیابی تغییرات انجام شده در شیمی سطح PP، HDPE و SBS از تحلیل XPS استفاده شد که نتایج نشان داد با اکسایش، هم به روش مستقیم و هم غیرمستقیم، چسبندگی مطلوبی در نمونه‌ها وجود دارد و نیترات نقره (II) حتی در غلظت‌های کم ( $0.001M$ ) نیز عامل اکسیدکننده مناسبی برای آماده سازی سطح پلیمرهای هیدروکربنی است. همین محققان در سال ۲۰۰۱ [۱] مقاله دیگری چاپ کردند که در آن اکسایش و اصلاح سطح پلیمرهایی از قبیل SBS، SBR، و PP با استفاده از سامانه سه الکترودی با آند و کاتدی از جنس پلاتین بررسی شد (شکل ۳) و نتایج آنالیز XPS آنها درصد مناسبی از ترکیبات اکسیژن و عوامل فعال قطبی را نشان داد و آزمون استحکام چسبندگی، میزان چسبندگی مناسب را تأیید کرد.

#### ۴ مکانیسم تجربی اکسایش سطح پلی اولفین‌ها توسط نقره (II) و بررسی سینتیک آن

مکانیسم ارائه شده در اکسایش پلی اولفین‌ها با نقره (II) مطابق شکل ۴ است.



عامل دار شدن پلیمر، اکسایش بیشتر با واکنش‌های اضافی گروه‌های عاملی اتفاق می‌افتد که درباره مواد آلی می‌توان به معدنی شدن کامل و درباره پلیمرها می‌توان به اصلاح سطح رسید. در مقایسه‌ای که بین PP و HDPE در این تحقیق انجام شده است، نتایج بهتری در آزمون شکست تحت اعمال بار (Failure Load) نشان داده است و میزان اکسیژن ایجاد شده در سطح HDPE حدود ۱۰٪ ولی در سطح PP حتی در زمان‌های طولانی الکترولیز به میزان ۵٪ بوده است. هرچه تعداد سایت‌های فعال بیشتر شود امکان عامل دار شدن بیشتر و اکسایش مطلوب بیشتر است. بنابراین، عامل دار شدن بیشتر HDPE احتمالاً به دلیل حضور مقادیر محدودی از سایت‌های واکنشگر در سطح آن و شکست بهتر زنجیرها است.

در سال ۲۰۱۱، Wieslawa و همکارانش [۷] اصلاح سطح PP را برای ایجاد لایه‌ای نازک با روش‌های مختلف شیمیایی، الکتروشیمیایی و فیزیکی (UV Method) انجام دادند و روش‌های مختلف را با یکدیگر مقایسه کردند. تأثیر فعال شدن سطح PP با ATR-IR بررسی شد، همچنین آنالیزهای تکمیلی SEM، اندازه‌گیری زاویه تماس (Contact Angle) و انرژی آزاد سطح (Surface Free Energy) نیز به‌کار گرفته شد.

سطح PP به طور عمومی غیرقطبی است و با لایه نشانی، مراکز فعال روی سطح تشکیل می‌شود که شامل گروه‌های قطبی و رادیکال‌ها می‌شوند. گروه‌های قطبی را قبل از لایه نشانی و با استفاده از اصلاح سطح Pretreatment نیز می‌توان روی سطح نشان داد که می‌تواند به صورت شیمیایی، الکتروشیمیایی یا فیزیکی (پلازما و یا UV Method) باشد. نتایج آنالیزها حضور گروه‌های کربونیل و کربوکسیل روی سطح PP را تأیید می‌کند و با اندازه‌گیری زاویه تماس نتیجه‌گیری شد که کاهش زیادی در زاویه تماس و چگالی بیشتری از مراکز فعال و ترشوندگی بیشتر در فیلم‌های اصلاحی PP قابل مشاهده است. همچنین انرژی آزاد سطح نیز افزایش یافته است. به طور کلی نتایج این تحقیق نشان می‌دهد روش الکتروشیمیایی پس از روش شیمیایی (اصلاح با مخلوط کرومیک در دمای ۷۰°C) مؤثرترین روش است که با توجه به مشکلات زیست محیطی و سمی بودن روش شیمیایی، روش الکتروشیمیایی، مطلوبیت بیشتری دارد. در سال‌های اخیر، وجود روشی مؤثر برای اصلاح سطح آلیاژ PP-EPDM که به عنوان سپر در صنعت خودروسازی استفاده می‌شود به شدت احساس می‌شود. زیرا روش‌های

با فرض این که سرعت واکنش اکسایش آندی یون نقره I روی سطح آند از اکسایش غیر مستقیم آلیاژ پلیمری با ثابت سرعت  $k_p$  در محلول سریع‌تر است [۲۹]، می‌توان واکنش ۱ را معتبر و سینتیک آن را بررسی کرد. با استفاده از معادلات ۲ الی ۳ می‌توان ثوابت سرعت در حالت پایدار جریان (Steady State Current) و در پتانسیل‌های ثابت را طی هر آزمون محاسبه کرد. با اعمال جریان الکتریکی مداوم (پتانسیل ثابت) در هر مرحله و تولید مجدد یون‌های نقره II، در مدت زمان الکترولیز چگالی جریان از مقدار اولیه به حالت پایدار می‌رسد و با محاسبه شیب اولیه هر منحنی پارامتر تجربی  $p$  محاسبه می‌شود. این پارامتر به انتقال جرم مربوط می‌شود و با اعمال شرایط تجربی از معادله ۲ به دست می‌آید [۳۰].

$$i(t) = i_0 \exp(-pt) \quad (2)$$

در معادله ۲،  $i_0$  جریان اولیه مشاهده شده پس از اعمال پتانسیل است و  $i(t)$  جریان مشاهده شده در زمان  $t$  قبل از رسیدن به حالت پایدار است. با محاسبه پارامتر  $p$ ، ثابت سرعت کاتالیستی اکسایش پلیمر از جریان در حالت پایدار با استفاده از معادله ۳ محاسبه می‌شود:

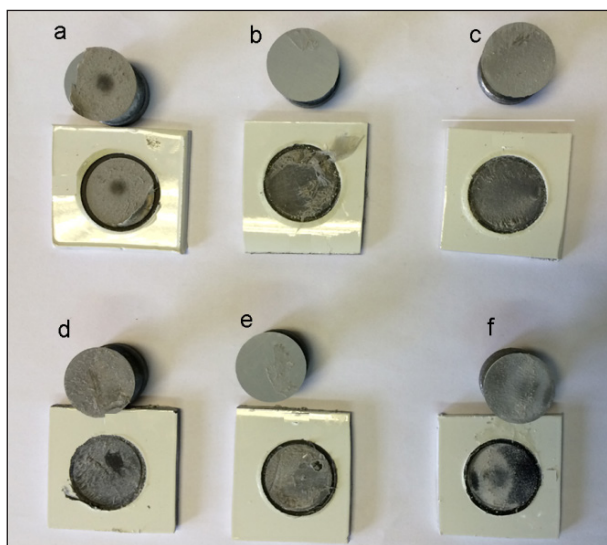
$$\frac{i_{ss}}{i_{(t=0)}} = \frac{\gamma}{1 + \gamma} \quad (3)$$

پارامتر  $i_{ss}$ ، جریان در حالت پایدار است و با محاسبه  $\gamma$  (نسبت ثابت سرعت اکسایش زنجیر پلیمری به پارامتر  $p$ ) از رابطه ۳ می‌توان مطابق معادله ۴، ثابت سرعت اکسایش زنجیر پلیمری ( $K_c$ ) را به دست آورد:

$$\gamma = k_c / p \quad (4)$$

نکته مهم این که، شیب خط تغییرات لگاریتمی جریان بر حسب زمان الکترولیز از یک طرف و مقدار جریان در حالت پایدار از طرف دیگر به شدت بر مقدار ثابت سرعت اثرگذار است و هرچه این مقادیر بیشتر باشند ثابت سرعت بیشتری به دست خواهد آمد.

آزمایش‌های انجام شده روی مواد با وزن مولکولی پایین نشان می‌دهد الکل‌های آلیفاتیک ساده، کتون‌ها و سرعت واکنش آلکن‌های دیگر با نیترات نقره (II) از هیدروکربن‌های اصلی با زنجیره‌های بلند (Parent Hydrocarbons) بیشتر است. آنچه مشخص است این است که به محض



شکل (۵) شکست چسبندگی پوشش یورتان اکریلیک از سطح آلیاژ PP- (a, b) و MDPE برای شش نمونه اصلاح شده با نقره (II)، نمونه‌های c, d, f و شکست هم‌چسبی و نمونه‌های b و e شکست چسبی و هم‌چسبی [۲۲].

## ۵ نتیجه گیری

استفاده از روش الکتروشیمیایی در اصلاح مؤثر سطح برخی پلیمرها افق روشنی را نشان می‌دهد. در این روش یون‌های اکسند برخی فلزات مانند نقره (II) با اعمال جریان الکتریکی تولید شده، به‌عنوان عوامل واسطه با سطح پلیمر واکنش می‌دهند و روی سطح عوامل قطبی ایجاد می‌کنند. اگرچه ملاحظات زیست‌محیطی نقش مهمی در انتخاب روش اصلاح سطح مواد پلیمری بازی می‌کند، به‌دلیل برخی محدودیت‌های روش‌های متداول صنعتی مانند شعله‌گیری در اصلاح سطح پلیمرها با اشکال پیچیده مانند سپر خودرو، نیاز به برخی روش‌های مؤثر مانند روش الکتروشیمیایی احساس می‌شود. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که با اصلاح سطح پلاستیک‌ها و آلیاژهای پلیمری به روش الکتروشیمیایی با یون نقره (II) می‌توان استحکام چسبندگی پوشش به سطح را به‌طور چشم‌گیری بهبود بخشید.

متداول صنعتی شامل شعله‌گیری به علت نبود استحکام چسبندگی مناسب در مناطق دارای انحنا یا خارج از دسترس رنگ‌پذیری این آلیاژ را در طولانی مدت با مشکلاتی روبه‌رو کرده‌است. بنابراین، مختاری و همکاران در سال ۲۰۱۶ [۲۲] در تحقیقی اصلاح سطح آلیاژ PP-EPDM را با روش الکتروشیمیایی غیر مستقیم با نقره (II) که در شرایط بهینه تولید شده بود [۳۱] بررسی کردند. هویت شناسی سطح آلیاژ اصلاح شده با روش الکتروشیمیایی، تشکیل گروه‌های عاملی روی سطح که شامل کربونیل، کربوکسیل و هیدروکسیل می‌شود تأیید کرد. همچنین با مطالعه ساختار ظاهری و توپوگرافی سطح مشخص شد که پس از اصلاح الکتروشیمیایی، حکاکی شیمیایی سطح رخ داده است. از طرفی با توجه به مشکلات ناشی از نبود استحکام مناسب پوشش روی سطح سپر اصلاح شده با روش شعله‌گیری به ویژه در نقاط دارای انحنا، رنگ‌پذیری سطح اصلاح شده با روش الکتروشیمیایی با آزمون‌های عملکردی مختلف مطالعه شد و نتایج نشان داد روش الکتروشیمیایی با نقره II در مقایسه با روش متداول صنعتی شعله‌گیری، آبدوستی سطح و به‌تبع آن استحکام چسبندگی پوشش به سطح را با ضریب افزایش ۲۰/۷٪ بهبود می‌بخشد. همچنین نتایج آزمون شرایط محیطی تسریع شده به مدت ۶۵۰ ساعت و عکس برداری با SEM از محل اتصال پوشش به سطح دارای انحنا که با روش‌های مختلف اصلاح سطح شده بود اثربخشی روش اصلاح سطح را با نقره II تأیید کرد. شکل ۵ نتایج آزمون شکست چسبندگی (Adhesion Failure Mode) پوشش از سطح اصلاح شده با نقره II را مطابق استاندارد ASTM D5179 و برای شش نمونه تکرار نشان می‌دهد. با مشاهده نتایج مشخص می‌شود در اغلب نمونه‌ها (a, b, d, f) استحکام هم‌چسبی (Cohesive) دیده می‌شود. این مشاهده به این معناست که خط شکست از درون لایه پوشش عبور کرده‌است. اگرچه در برخی حالت‌ها (b و e) ترکیبی از شکست هم‌چسبی از درون لایه پوشش و شکست چسبی در سطح مشترک پوشش و لایه پرایمر دیده می‌شود.

## مراجع

1. Brewis D., Dahm R., "a Review of Electrochemical Pretreatments of Polymers", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **21**, 397-409, 2001.
2. Farris S., Pozzoli S., Biagioni P., Duó L., Mancinelli S., Piergiovanni L., "the Fundamentals of Flame Treatment for the Surface Activation of Polyolefin Polymers—A Review", *Polymer*, **51**, 3591-3605, 2010.
3. Grundke K., Jacobasch H.-J., Simon F., Schneider S., "Physico-Chemical Properties of Surface-Modified Polymers", *Journal of Adhesion Science and Technology*, **9**, 327-350, 1995.
4. Liñon E., Martinu L., Wertheimer M., "Plasma Surface Modification of Polymers for Improved Adhesion: a Critical Review," *Journal of Adhesion Science and Technology*, **7**, 1091-1127, 1993.
5. Custódio J., Broughton J., Cruz H., Winfield P., "Activation of Timber Surfaces by Flame and Corona Treatments to Improve Adhesion," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **29**, 167-172, 2009.
6. Stewart R., Goodship V., Guild F., Green M., Farrow J., "Investigation and Demonstration of the Durability of Air Plasma Pre-Treatment on Polypropylene Automotive Bumpers," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **25**, 93-99, 2005.
7. Urbaniak-Domagala W., "Pretreatment of Polypropylene Films for the Creation of Thin Polymer Layers, Part 1: the Use of Chemical, Electrochemical, and UV Methods," *Journal of Applied Polymer Science*, **122**, 2071-2080, 2011.
8. Brewis D., Dahm R., Mathieson I., "a New General Method of Pretreating Polymers," *Journal of Materials Science Letters*, **16**, 93-95, 1997.
9. Lehmani A., Turq P., Simonin J. P., "Oxidation Kinetics of Water and Organic Compounds by Silver (II) Using a Potentiometric Method," *Journal of the Electrochemical Society*, **143**, 1860-1866, 1996.
10. Po H. N., Swinehart J. H., Allen T. L., "Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Water by Silver (II) In Concentrated Nitric Acid Solution," *Inorganic Chemistry*, **7**, 244-249, 1968.
11. Fleischmann M., Pletcher D., Rafinski A., "the Kinetics of the Silver (I)/Silver (II) Couple at a Platinum Electrode in Perchloric and Nitric Acids," *Journal of Applied Electrochemistry*, **1**, 1-7, 1971.
12. Denuault G., Fleischmann M., Pletcher D., "A Microelectrode Study of the Mechanism of the Reactions of Silver (II) With Manganese (II) and Chromium (III) in Sulphuric Acid," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **280**, 255-265, 1990.
13. Leung P., Ponce De León C., Low C., Walsh F., "Ce (III)/Ce (IV) in Methanesulfonic Acid as The Positive Half Cell of a Redox Flow Battery", *Electrochimica Acta*, **56**, 2145-2153, 2011.
14. Mülazımođlu A. D., Yılmaz E., Mercimek B., Mülazımođlu İ. E., "a Comparative Study of Electrochemical Behaviors of 1-Nitroso-2-Naphthol on Glassy Carbon and Platinum Electrode Surfaces by Cyclic Voltammetry", 2012.
15. Racaud C., Savall A., Rondet P., Bertrand N., "New Electrodes for Silver (II) Electrogenation: Comparison Between Ti/Pt, Nb/Pt, and Nb/BDD", *Chemical Engineering Journal*, **211**, 53-59, 2012.
16. Panizza M., Duo I., Michaud P., "Electrochemical Generation Of Silver (II) at Boron-Doped Diamond Electrodes", *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3**, 550-551, 2000.
17. Panizza M., Cerisola G., "Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants", *Chemical Reviews*, **109**, 6541, 2009.
18. Połczyński P., Jurczakowski R., Grochala W., "Strong and Long-Lived Free-Radical Oxidizer Based on Silver (II). Mechanism of Ag (I) Electrooxidation in Concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>", *the Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 20689-20696, 2013.
19. Vazquez-Gomez L., De Battisti A., Ferro S., Cerro M., Reyna S., Martínez-Huitle C. A., Quiroz M. A., "Anodic Oxidation as Green Alternative for Removing Diethyl Phthalate from Wastewater Using Pb/PbO<sub>2</sub> And Ti/SnO<sub>2</sub> Anodes", *Clean-Soil, Air, Water*, **40**, 408-415, 2012.
20. Kim J.W., Park S.M., "Electrochemical Oxidation of Ethanol at Nickel Hydroxide Electrodes in Alkaline Media Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Journal of the Korean Electrochemical Society*, **8**, 117-124, 2005.

21. Palmas S., Ferrara F., Pisu A., Cannas C., "Oxygen Evolution on Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Coated Electrodes in Alkaline Solution", *Chemical Papers*, **61**, 77-82, 2007.
22. Mokhtari S., Mohammadi F., Nekoomanesh M., "Surface Modification of PP-EPDM Used in Automotive Industry by Mediated Electrochemical Oxidation", *Iranian Polymer Journal*, **25**, 309-320, 2016.
23. Mohammadi F., Ashrafizadeh S., Sattari A., "Aqueous Hcl Electrolysis Utilizing an Oxygen Reducing Cathode", *Chemical Engineering Journal*, **155**, 757-762, 2009.
24. Mokhtari S., Mohammadi F., Nekoomanesh M., "Mediated Electrochemical Degradation of Polystyrene by Silver (II): Optimization and Kinetic Studies", *International Journal of Chemtech Research*, **5**, 2656-2671, 2013.
25. Jones C., Del Campo J., Nevins P., Legg S., "Decontamination Technology Demonstration for Organics in Transuranic Waste," AEA Technology Engineering Services, Inc.(US) 2002.
26. Vogel A. I., "a Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis-Theory and Practice", 2013.
27. Brewis D., Briggs D., Dahm R., Fletcher I., "a ToF-SIMS Study of Electrochemical Pretreatments for Polymers", *Surface and Interface Analysis*, **29**, 572-581, 2000.
28. Brewis D., Dahm R., Mathieson I., "Electrochemical Pretreatment of Polymers With Dilute Nitric Acid Either Alone or Inthe Presence of Silver Ions", *the Journal of Adhesion*, **72**, 373-386, 2000.
29. Chung Y., Park S.-M., "Destruction of Aniline by Mediated Electrochemical Oxidation With Ce (IV) and Co (III) as Mediators", *Journal of Applied Electrochemistry*, **30**, 685-691, 2000.
30. Bard A. J., Faulkner L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley New York, 1980.
31. Mokhtari S., Mohammadi F., Nekoomanesh M., "Effect of Process Parameters on the Concentration, Current Efficiency and Energy Consumption of Electro-Generated Silver (II)", *Chemical Papers*, **69**, 1219-1230, 2015.



## واژه‌های کلیدی:

رئولوژی  
ویسکوالاستیسیته خطی  
مدل‌های لوله  
پلیمرهای خطی  
مدول آسودگی

# مروری بر سازوکارهای آسودگی از تنش برای پلیمرهای خطی براساس مدل لوله

مهرداد کریمیان‌پور گروسی، نادره گلشن ابراهیمی\*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر

## چکیده ...

ویسکوالاستیسیته خطی، در بررسی رفتار رئولوژیکی پلیمرها جنبه‌ای ضروری است. از این حیث که خصوصیات ساختاری پلیمر (وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی و ...) را به خصوصیات رئولوژیکی پلیمر (توزیع زمان‌های آسودگی، مدول اتلافی، مدول ذخیره و ...) مرتبط می‌کند. در واقع مشخص شدن این خصوصیات کمک به سزایی در دستیابی به خواص مطلوب در صنعت پلیمر دارد. برای پیش‌بینی ویسکوالاستیسیته خطی از مدل‌های لوله استفاده می‌شود و مطالعه نحوه‌ی آسودگی از تنش زنجیرهای گره خورده پلیمری ضروری است. در این مقاله سازوکارهای آسودگی از تنش و برخی از مدل‌های مولکولی بر پایه مدل لوله، برای پلیمرهای خطی مرور می‌شود.

\* پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:  
ebrahimn@modares.ac.ir



## ۱ مقدمه

آسودگی از تنش مطرح کرد. این سازوکار با اشاره به حرکت‌های روبه جلو و عقب زنجیر در راستای مسیر اولیه، باعث خروج زنجیر از لوله می‌شود. علت این حرکت‌های مارگونه، نفوذ مرکز جرم زنجیر است. حرکت مارگونه، به عنوان تنها سازوکار آسودگی از تنش در مدل DE استفاده شد. دی ژن کاربرد مستقیم این سازوکار را در معادله (۱) ارائه کرد [۳]:

$$p(t) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[\frac{-(2n+1)^2 t}{\tau_{rep}}\right] \quad (1)$$

در این معادله  $p(t)$  کسر بخش‌های (Segment) آسوده نشده از تنش است که به عنوان تابع کرنل شناخته می‌شود و به زمان و وزن مولکولی وابسته است.  $T_{rep}$  زمان حرکت مارگونه است که با معادله (۲) به وزن مولکولی مرتبط می‌شود:

$$\tau_{rep} = kM^\alpha \quad (2)$$

ثابت‌های  $K$  و  $\alpha$  به صورت تجربی برای هر ماده تعیین می‌شوند. سپس مدول آسودگی برای موندیسپرس با معادله (۳-۱) بیان می‌شود:

$$G(t) = G_N^0 p(t) \quad (3)$$

در این معادله  $G_N^0$  مدول در ناحیه مسطح است. با این که مدل DE در ناحیه غیرخطی، پاسخ رئولوژیکی پلیمرهای گره خورده در کرنش‌های پله‌ای را با موفقیت پیش بینی نموده، اما اشکالاتی در هر دو ناحیه خطی و غیرخطی وجود دارد که در این مقاله به برخی از آن‌ها در محدوده ناحیه خطی اشاره می‌شود [۴].

این مدل زمان حرکت مارگونه و گرانیروی برشی صفر (Zero-Shear Viscosity) را توان سوم از وزن مولکولی پیش بینی کرده، درحالی‌که از روش تجربی مقدار توان  $3/4$  است. مدل DE، کاهش مدول اتلاف در بسامدهای بیشتر از نقطه تقاطع منحنی‌های مدول ذخیره و اتلاف را متناسب با توان  $0/5$  - از بسامد  $(\omega^{0.5})$  پیش بینی می‌کند؛ در حالی که مقادیر توان بین  $0/25$  - تا صفر مشاهده شده است. این مدل در پیش بینی رفتار بالا رفت (Upturn) در منحنی‌های مدول اتلاف و ذخیره در بسامدهای بالا ناتوان است.

بررسی رفتار مذاب‌های پلیمری به دلیل وجود زنجیرهای بلند گره خورده، پیچیده‌تر از سامانه‌های رقیق پلیمری است. برای مثال اگر زنجیری از مذاب پلیمری توسط کرنش پله‌ای کشیده شود، می‌تواند با کشیدن زنجیرهای اطرافش، باعث ایجاد اصطکاک شود. پس مهم‌ترین عامل در رهايش از تنش پلیمرها، بررسی گره خوردگی‌هاست. اولین مدل مولکولی برای پیش بینی خصوصیات رئولوژیکی سامانه‌های پلیمری گره خورده، را دی ژن (De Gennes) مطرح کرد که توسط دوی و ادوارد (Doi-Edwards (DE)) به مدل اساسی برای پیش بینی رئولوژی خطی و غیر خطی مذاب‌های پلیمری موندیسپرس بهبود یافت. آن‌ها حرکت آزادانه و بلند مقیاس در راستای جانبی زنجیر را غیر محتمل فرض کردند و زنجیرهای اطراف زنجیر اصلی را به صورت لوله تصور کردند. این مدل در رئولوژی، به مدل لوله معروف است. از پارامترهای این مدل می‌توان به قطر تیوب (a) و ضریب اصطکاک ( $\xi$ ) اشاره کرد [۱].

فرض‌های اساسی مدل لوله عبارتند از [۱، ۲]:

- زنجیر پلیمر، مستقل از میدان ناشی از زنجیرهای اطراف حرکت می‌کند و لوله ثابت است.
- مسیر اولیه (Primitive Path)، یک زنجیر آزادانه متصل شده (Freely-Jointed Chain) است.
- زنجیر به صورت تصادفی (Random) در راستای خودش حرکت می‌کند.
- تغییر شکل به صورت متناسب (Affine) است.

در این مقاله سازوکارهای آسودگی از تنش در سامانه‌های گره خورده‌ی پلیمری خطی و مدل‌های لوله ارائه شده برای پیش بینی تابع مدول آسودگی،  $G(t)$ ، بررسی می‌شود.

## ۲ سازوکارهای آسودگی از تنش

برای پیش بینی خصوصیات ویسکوالاستیسیته خطی پلیمرها (مدول اتلافی و ذخیره) به درک دینامیک مولکولی سامانه پلیمری و به عبارت دیگر اطلاع از چگونگی آسودگی از تنش گره‌خوردگی‌ها تحت کرنش پله‌ای است. در این بخش به انواع سازوکارهای آسودگی از تنش پرداخته می‌شود.

### ۲-۱ حرکت مارگونه (Reptation)

دی ژن برای اولین بار حرکت مارگونه را به عنوان سازوکار



## ۲-۲ نوسانات طول کانتور (Contour Length Fluctuation (CLF))

همان طور که در قسمت پیش ملاحظه شد مدل DE در پیش بینی مقدار توان  $3/4$  برای وزن مولکولی  $(KM^a)$  موفق نبود، بنابراین دوی با پیشنهاد سازوکار نوسانات طول کانتور، تابع کرنل مدل DE را بهبود داد و میلر و مکلیش (Milner and McLeish) آن را گسترش دادند [۵،۶]. حرکت مارگونه، حرکت مرکز جرم زنجیر است (مد صفرم زنجیر رز (Rouse)). در نظر گرفتن همه مدهای رز به نوسانات بخش‌ها در راستای مسیر اولیه (حول یک متوسط) منجر می‌شود. نوسانات سریع بخش‌ها در انتهای لوله، کمک به زنجیر برای یافتن ناحیه جدیدی در بیرون لوله می‌کند؛ بنابراین سازوکار CLF آسودگی انتهای زنجیر را قبل از اتمام سازوکار حرکت مارگونه (مرکز جرم زنجیر) رقم می‌زند. دوی برای بررسی تأثیر CLF روی آسودگی زنجیر، مسأله را به دو ناحیه زمانی اولیه (مربوط به دو انتهای زنجیر) و دیرین (مربوط به بخش‌های میانی زنجیر) تقسیم کرد. برای زمان‌های دیرین، تابع کرنل از معادله (۴) محاسبه می‌شود [۷]:

$$\mu(t > \tau_R) = G_f(Z) \sum_{p=odd}^{\infty} \frac{8}{\pi^2 p^2} \exp\left[\frac{-p^2 t}{\tau_{df}(Z)}\right] \quad (4)$$

در این معادله،  $T_R$  زمان آسودگی رز،  $Z$  تعداد بخش‌ها،  $(Z)$  و  $G_f$  و  $T_{df}(Z)$  پارامترهای نرمالیزه شده و بدون بعد هستند که با تأثیر CLF به صورت معادله (۵) بیان می‌شوند:

$$\tau_{df}(Z) = \tau_d^{(0)} \left(1 - \frac{2C_1}{\sqrt{Z}} + \frac{C_2}{Z} + \dots\right); G_f(Z) = 1 - \frac{C_3}{\sqrt{Z}} + \dots \quad (5)$$

ثابت‌های  $C_1$  و  $C_3$  برابرند و مقدار بزرگتر از  $1/47$  دارند.  $T_d^{(0)}$  زمان حرکت مارگونه (بدون CLF) است. دوی برای پیش بینی آسودگی در زمان‌های اولیه، تابع کرنل را برای بخش‌هایی از لوله، که در فاصله  $x$  از انتهای لوله و در زمان  $t=0$  قرار دارند، به صورت تابع نمایی ساده (Single-Exponential) فرض کرد:

$$\tau(x) = \tau_{early}(x) \approx \frac{9\pi^3}{16} \tau_e \frac{x^4}{a^4} (4-2) \mu(t, x) = \exp\left(-\frac{t}{\tau(x)}\right) \quad (6)$$

در این معادله  $T(x)$  زمان عمر متوسط بخش  $x$ ،  $T_e$  زمان آسودگی تعادلی و  $a$  طول پایسته (Persistence Length) است و تابع کرنل کلی با معادله (۷) محاسبه می‌شود:

$$\mu(t < \tau_R) = \frac{1}{L} \int_0^L \mu(t, x) dx \quad (7)$$

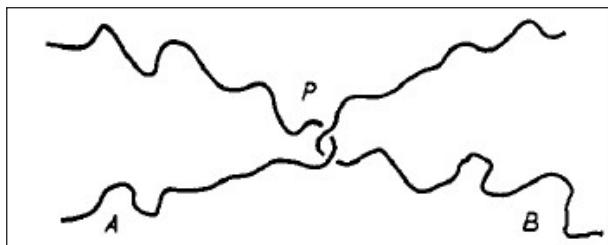
طبق گزارش ارائه شده [۵]، سازوکار CLF در مقایسه با مدل حرکت مارگونه ساده، سرعت فرایند آسودگی را افزایش می‌دهد و در پیش بینی مقدار توان  $3/4$  برای وزن مولکولی موفق است.

## ۲-۳ رهایش از قید (Constraint Release (CR))

لوله که بیانگر قید از زنجیرهای ماتریس است، خود نیز طبق حرکت زنجیرهای ماتریس حرکت می‌کند. این حرکت لوله که در مدل DE ناچیز فرض شده است، به خصوص در سامانه‌های پلی دسپرس (مانند آمیخته‌ها)، بسیار اهمیت دارد. حرکت لوله، باعث ایجاد دو سازوکار جدید برای آسودگی زنجیر می‌شود. در اولین مورد حرکت‌های آرام لوله، به حرکت‌های جانبی نسبتاً زیاد بخش‌های لوله منجر و به عنوان سازوکار رهایش از قید شناخته می‌شود. حرکت‌های سریع لوله، افزایش قطر لوله را در پی دارد که به آن رقیق شونده‌گی دینامیکی لوله ((Dynamic Tube Dilution (DTD) می‌گویند. شکل ۱ نشانگر تصویری مولکولی از زنجیر اصلی است که به وسیله نفوذ زنجیرهای ماتریس، رهایش می‌کند. هنگام نفوذ زنجیرهای ماتریس، بخش‌های زنجیر اصلی آزادی لازم برای پرش محلی (Local Jump) را به دست می‌آورند، زنجیرهای ماتریس پس از این پرش موضعی، نزدیک زنجیر اصلی می‌شوند و برای بخش‌های آن قید ایجاد می‌کنند. تجمع پرش‌های موضعی بخش‌ها، به سازوکار CR در سراسر زنجیر اصلی منجر می‌شود [۸]. سازوکار CR، همچنین به عنوان فرایند تجدید لوله (Tube Renewal) یا سازماندهی مجدد لوله (Tube Reorganization) شناخته می‌شود که اثری چند زنجیری است. در واقع CR با اشاره به تخریب قیدهای توپولوژیکی (در اثر آسودگی زنجیرهای ماتریس حول زنجیر اصلی)، دینامیک زنجیر را نیز سرعت می‌بخشد [۹].

## ۲-۵ حرکت مارگونه دوگانه ((Double Reptation (DR))

مدل DR اولین بار توسط سَنگلو (Tsenoglou) و دس کلازیوس (Des Cloizeaux) پیشنهاد شد که بر پایه مدل DE همراه با سازوکار CR است. سنگلو دینامیک مولکولی سامانه‌های پلیمری پلی دیسپرس با طول زنجیرهای متفاوت را بررسی و فرض کرد جفت شدن زنجیر با زنجیرهای دیگر، برای ایجاد گره‌خوردگی به صورت تصادفی و متناسب با کسر حجمی اجزا در اختلاط است [۵]. دس کلازیوس بر این باور بود که اگر یکی از دو زنجیر A و B آسوده شود، نقطه تنش تشکیل شده (P) به وسیله گره‌خوردگی‌ها از بین می‌رود (شکل ۲).



شکل (۲) زنجیر A و B که در نقطه تنش P، گره خورده اند [۳]

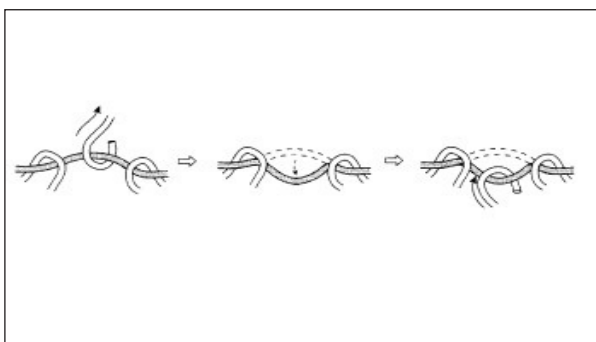
برای محاسبه مدول آسودگی با استفاده از مدل DR دس کلازیوس معادله (۱۱)، که قانون اختلاط نام دارد، را پیشنهاد کرد [۳]:

$$G(t) = G_N^0 \sum_{A,B} \phi_A \phi_B p_A(t) p_B(t) = G_N^0 \left( \sum_A \phi_A p_A(t) \right)^2 \quad (11)$$

در این معادله  $\phi_A$  و  $\phi_B$  کسر حجمی زنجیر A و B،  $p_A(t)$  و  $p_B(t)$  کسر آسوده نشده از زنجیر A و B است. شکل دیگری از قانون اختلاط که از آن برای پیش بینی مدول آسودگی استفاده می‌شود، با معادله (۱۲) بیان می‌شود [۱۲]:

$$G(t) = G_N^0 \left( \int_{\log M_e}^{\infty} [F(t, M)]^{\frac{1}{\beta}} w(M) d \log M \right)^{\beta} \quad (12)$$

در این معادله  $w(M) d \log M$  کسر وزنی زنجیرها،  $F(t, M)$  تابع کرنل،  $M_e$  وزن مولکولی بین گره خوردگی‌ها و  $\beta$  توان اختلاط است. مقدار  $\beta$  برای مدل حرکت مارگونه ساده برابر ۱، برای حرکت مارگونه دوگانه برابر ۲ و به طور کلی مقدار آن بیشتر از ۲ است که دربرگیرنده سازوکار DTD در سامانه است.



شکل (۱) سازوکار CR [۸]

## ۲-۴ رقیق شوندگی دینامیکی لوله

ماروسی (Marrucci) بر پایه مفهوم بزرگ‌تر شدن لوله اطراف زنجیر، به همان اندازه که فرایند آسودگی پیش می‌رود، سازوکار DTD را پیشنهاد کرد و بال و مکلیش (Ball and Mcleish) آن را برای پلیمرهای ستاره ای گسترش دادند [۵]. تحرک زنجیرهای اطراف لوله به طور پیوسته باعث از بین رفتن و تشکیل دوباره قید در زنجیر می‌شود. بنابراین زنجیر قادر به حرکت جانبی و پیدا کردن نواحی بیشتر با گذشت زمان است. به عبارت دیگر قطر لوله در فرایند آسودگی، تابع افزایشی از زمان است. ماروسی بخش‌های آسوده شده از زنجیرهای اطراف را به عنوان حلال برای زنجیر آسوده نشده فرض کرد. پس غلظت حلال نیز با پیشرفت فرایند آسودگی به تدریج افزایش می‌یابد [۹، ۱۰]. قطر لوله بزرگ شده با معادله (۸) به کسر آسوده نشده زنجیر مرتبط می‌شود [۵]:

$$a(t) = a_0 (\varphi(t))^{-\frac{\alpha}{2}} \quad (8)$$

در این معادله  $a_0$  قطر لوله در زمان صفر،  $\varphi(t)$  کسر آسوده نشده از زنجیر و  $\alpha$  توان رقیق شوندگی است.  $G(t)$  را می‌توان با معادله (۹) محاسبه کرد:

$$G(t) = \frac{\rho RT}{M_e(t)} \varphi(t) = G_N^0 (\varphi(t))^{\alpha+1} \quad (9)$$

که در آن  $p$  چگالی پلیمر،  $R$  ثابت جهانی گازها،  $T$  دمای مطلق و  $M_e(t)$  وزن مولکولی بین گره خوردگی‌ها در زمان  $t$  است و با معادله (۱۰) محاسبه می‌شود:

$$M_e(t) = M_e(0) (\varphi(t))^{-\alpha} \quad (10)$$

## ۲-۶ آسودگی رز بسامد بالا (High-Frequency Rouse Relaxation)

در این معادله  $N$  تعداد بخش‌ها و  $T_{Rouse}(M)$  زمان حرکت رز است که با رابطه (۱۴) بیان می‌شود:

$$\tau_{Rouse}(M) = kM^2 \quad (14)$$

### ۷ نتیجه گیری

مدل لوله، در پیش بینی رئولوژی خطی پلیمرها نقش مهمی دارد و سازوکارهای CLF، CR و DTD باعث سریع‌تر شدن فرایند آسودگی و بهبود پیش بینی مدول آسودگی برای نواحی مختلف بسامد نیز می‌شوند. البته باید با توجه به ساختار پلیمر (خطی یا شاخه ای) و نوع سامانه (مونودیسپرس یا پلی دیسپرس)، از بهترین مدل برای پیش بینی رفتار ویسکوالاستیسیته خطی استفاده کرد. مدل DR توزیع وزن مولکولی را با ویسکوالاستیسیته خطی مرتبط کرده و برای سامانه های پلی دیسپرس از مدل‌های کاربردی است. در این مقاله ضمن برشماری انواع سازوکارهای آسودگی، مدل‌های مولکولی برای پیش‌بینی مدول آسودگی به خصوص برای پلیمرهای خطی بررسی شد.

برای پلیمرهای گره خورده، در زمان‌های بسیار کوچک تر از زمان حرکت مارگونه (بسامد بالا)، سازوکار رز حاکم بر فرایند آسودگی است که به عنوان سازوکار آسودگی رز بسامد بالا شناخته می‌شود. این سازوکار شامل آسودگی از تنش بخش‌هایی از زنجیر اصلی، در زمان‌های کوچک‌تر و بزرگ‌تر از  $T_e$  است. بخش‌های زنجیر، در زمان‌های کوچک‌تر از  $T_e$ ، قید اعمال شده از لوله را برای اولین بار احساس می‌کنند. از طرف دیگر برای زمان‌های بزرگ‌تر از  $T_e$ ، فقط مدهای طولی (Longitudinal Rouse Modes) رز در لوله موجود است. بنابراین با استفاده از تقسیم زمانی فوق، مدول آسودگی رز با معادله (۱۳) محاسبه می‌شود [۴، ۱۲]:

$$G_{Rouse}(t) = G_N^0 \sum_{p=N}^{\infty} \frac{1}{N} \exp\left[\frac{-p^2 t}{\tau_{Rouse}(M)}\right] + \frac{1}{3} G_N^0 \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{N} \exp\left[\frac{-p^2 t}{\tau_{Rouse}(M)}\right] \quad (13)$$

## مراجع

1. Doi M and Edwards S. F., "Dynamics of Concentrated Polymer Systems .1. Brownian-Motion in Equilibrium State," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **74**, 1789–1801, 1978.
2. Edwards S. F., and Doi M., "Concentrated Polymer Systems," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.*, **74**, 1818–1832, 1978.
3. Des Cloizeaux J., "Double Reptation Vs. Simple Reptation in Polymer Melts," *Europhys. Lett.*, **5**, 437–442, 1988.
4. Pattamaprom C, Larson R. G., and Van Dyke T. J., "Quantitative Predictions of Linear Viscoelastic Rheological Properties of Entangled Polymers," *Rheol. Acta*, **39**, 517–531, 2000.
5. Van Ruymbeke E., Liu C., and Bailly C., "Quantitative Tube Model Predictions for The Linear Viscoelasticity of Linear Polymers," *Rheology Reviews*, 53–134, 2007.
6. Milner S. T., and Mcleish T. C. B., "Reptation and Contour-Length Fluctuations In Melts of Linear Polymers," *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 725–728, 1998.
7. Likhtman A. E., and Mcleish T. C. B., "Quantitative Theory for Linear Dynamics of Linear Entangled Polymers," *Macromolecules*, **35**, 6332–6343, 2002.
8. Watanabe H., "Viscoelasticity and Dynamics of Entangled Polymers," *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 1253–1403, 1999.
9. Stephanou P. S., and Mavrantzas V. G., "Accurate Prediction of the Linear Viscoelastic Properties of Highly Entangled Mono and Bidisperse Polymer Melts.," *J. Chem. Phys.*, **140**, 214903, 2014.
10. Park S. J., and Larson R. G., "Tube Dilation and Reptation in Binary Blends of Monodisperse Linear Polymers," *Macromolecules*, **37**, 597–604, 2004.
11. Marrucci G., "Relaxation by Reptation and Tube Enlargement : a Model for Polydisperse Polymers," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **23**, 159–177, 1985.
12. Van Ruymbeke E., Keunings R., Stéphenne V., Hagenars A., and Bailly C., "Evaluation of Reptation Models for Predicting the Linear Viscoelastic Properties of Entangled Linear Polymers," *Macromolecules*, **35**, 2689–2699, 2002.

## واژه‌های کلیدی:

لایه-نشانی  
 رشته-پیچی  
 پلیمر زمینه  
 الیاف  
 پلیمرهای گرماسخت  
 و گرمانرم

# بررسی نقش کامپوزیت‌های پلیمری رشته‌پیچی شده در سازه‌های هوافضایی

یاسین کیخا\*<sup>۱</sup>، عباس کبریت چی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده مهندسی، مرکز علم و فناوری موسم

<sup>۲</sup> تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

## چکیده ...

امروزه به استفاده از کامپوزیت‌های پلیمری در صنایع هوافضا به دلیل وزن بسیار کم و استحکام سازه‌ای مطلوب، توجه بسیاری شده است. همچنین این مواد، در برابر عوامل تحریک بیرونی، ایمنی بالاتری دارند و به خوبی از محتوای پوشانده شده خود، محافظت می‌کنند. یکی از روش‌های تهیه کامپوزیت‌های پلیمری، فرایند رشته پیچی است. در این روش می‌توان پوسته‌های کامپوزیتی با خصوصیات مورد نظر را تهیه کرد. این امر با انتخاب الیاف (نظیر کربن، شیشه و کولار) و انتخاب پلیمر زمینه (گرماسخت، نظیر اپوکسی یا گرمانرم، نظیر پلی‌اتراترکتون)، میسر می‌شود. انتخاب الیاف بر اساس حداکثر دمای هواگرمایی و انتخاب پلیمر زمینه بر مبنای حداکثر دمای کاربردی آن انجام می‌شود. تعیین مقدار الیاف نیز به حجم پلیمر زمینه استفاده شده، نوع الیاف و نوع پلیمر زمینه بستگی دارد. ضخامت کامپوزیت نیز بر اساس کاربرد نهایی و با انتخاب الیاف، پلیمر زمینه و لایه نشانی آن‌ها تعیین می‌شود. این مواد در اجزای هواپیما (نظیر بدنه، دم، پره و غیره)، هلی کوپتر و سازه‌های موتور موشک کاربرد فراوانی یافته‌اند.

\* پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

ykaykha@ihu.ac.ir

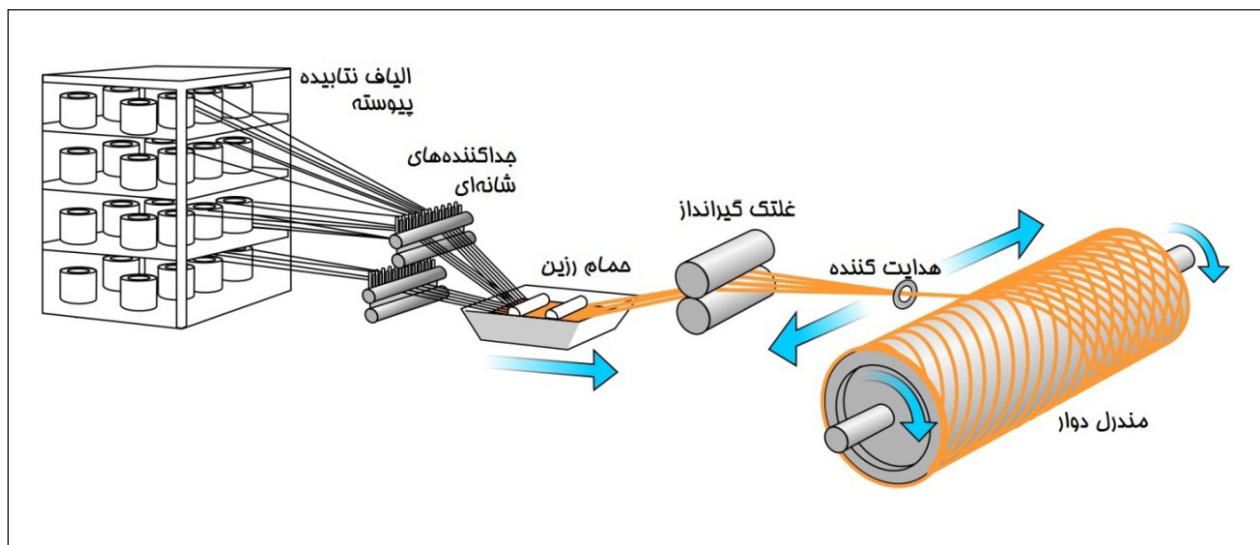
## ۱ مقدمه

ساخت کامپوزیت‌هاست. در این فرایند دسته‌ای از الیاف پیوسته پس از آغشته شدن به پلیمر زمینه یا رزین، به طور منظم و با آرایش از قبل تعیین شده به دور یک مندرل (Mandrel) دوار پیچیده می‌شوند. پس از پخت پلیمر زمینه، معمولاً محور مذکور از آن خارج می‌شود و پس از پرداخت کاری، محصول آماده استفاده است. نمایشی از این فرایند در شکل ۱ نشان داده شده است. همان گونه که دیده می‌شود، در این فرایند، الیاف پس از باز شدن از روی قرقره‌ها، به قسمت آغشته سازی یا حمام پلیمر زمینه وارد می‌شوند که حاوی مخلوطی از رزین یا پلیمر زمینه، کاتالیزور یا عامل پخت، مواد افزودنی (نظیر مواد جاذب UV و مواد کاهش دهنده اشتعال)، رنگ و غیره است. پس از آغشته شدن الیاف، میزان پلیمر زمینه با عبور از یک وسیله کنترل کننده رزین تنظیم می‌شود. بعد از عبور از این قسمت، الیاف در کنار هم گرفته و با زاویه معینی روی محور پیچیده می‌شوند [۱]. با این روش می‌توان با به کارگیری تقویت کننده‌ها از طریق آغشته سازی (Impregnation) با رزین‌هایی همچون اپوکسی‌ها و با به کار بردن ابزار دقیق، قطعاتی را که دارای شکل‌های پیچیده و مناسب نیازمندی‌های آیرودینامیکی دشوار هستند تولید کرد. جدول ۱ بیانگر محاسن و محدودیت‌های این روش است.

در سال‌های اخیر استفاده از کامپوزیت‌ها در صنایع هوافضا، به ویژه کاربردهای موشکی گسترش زیادی یافته است. ویژگی‌های مواد کامپوزیتی در مقایسه با پوشش‌ها و پوسته‌های فلزی موجب شده‌است این مواد بسیار با اهمیت تلقی شوند. از این رو، کاربرد مواد کامپوزیتی در صنعت هوافضا از سال ۲۰۰۵ تا ۲۰۱۰، سالیانه بیش از ۱۰٪ رشد داشته است [۱]. اپوکسی‌ها، استرهای سیاناتی، بیسمال ایمیدها، پلی اترکتون‌ها و غیره ماتریس‌های انتخابی هستند؛ در حالی که الیاف پلی آرامید و کولپلیمر آکریلونیتریل بر پایه الیاف کربن بیشترین کاربرد را به عنوان تقویت کننده در این صنعت دارند [۲]. به طور کلی محصولات کامپوزیتی برای کاربردهای موشکی، به ۳ دسته گسترده تقسیم می‌شوند: الف) محصولات ساختاری؛ ب) محصولات الکترومغناطیسی؛ ج) محصولات فداشونده (Ablative) [۳]. امروزه ساخت سازه‌های کامپوزیتی ایمن در برابر عوامل تحریک بیرونی، به منظور محافظت از مواد پرنرژ قرار گرفته در بدنه موشک و تولید سازه‌های مستحکم و سبک برای سازه‌های به کار رفته در صنایع هوافضا، با فرایند رشته پیچی بسیار مورد توجه است [۴].

## ۲ فرایند رشته پیچی

فرایند رشته پیچی (Filament Winding) یکی از فرایندهای



شکل (۱) مراحل تهیه پوسته‌های رشته پیچی شده [۵]

جدول ۱ مزایا و معایب فرایند رشته‌پیچی [۱]

مزایا	معایب و محدودیت‌ها
امکان استفاده از الیاف پیوسته در تمام طول قطعه و جهت دهی ساده الیاف برای بارگذاری	سطح خارجی نسبتاً ناهموار قطعه
قابلیت تکرارپذیری بسیار بالای الگوی پیچش از یک لایه به لایه دیگر و از یک قطعه به قطعه دیگر	شکل سازه باید به گونه‌ای باشد که عمدتاً بتوان مندرل را از آن خارج کرد
امکان ساخت قطعات بسیار بزرگ	نبود امکان پیچش روی سطوح با انحنای معکوس (Reverse Curvature)
امکان دستیابی به محصولی با کسر حجمی بالای الیاف	-
امکان خودکار کردن کامل سیستم	-
هزینه کم مواد و نیروی انسانی	-

### ۳ اجزای سازنده کامپوزیت‌های رشته پیچی شده

#### ۳-۱ الیاف

الیاف معمولی که برای افزایش استحکام کامپوزیت‌ها به کار می‌روند، شیشه، آرامید (کولار) و کربن هستند. این الیاف تنوع خواص و قیمت دارند و بر اساس نوع کاربرد انتخاب می‌شوند. هر چند جرم بی اثر (Inert Mass) پوسته ساخته شده از الیاف کربن تقریباً ۵۰٪ پوسته ساخته شده با الیاف شیشه و حدود ۶۷٪ جرم پوسته ساخته شده با الیاف کولار است [۶]، قیمت الیاف کربن نیز از الیاف دیگر بالاتر است. این امر موجب می‌شود بسته به نوع کاربرد و خواص نهایی، الیاف بررسی و انتخاب شوند.

معمولاً الیاف مختلف را بر اساس پایداری ابعادی (Dimensional Stability)، مقاومت در برابر رطوبت، استحکام بالا، مقاومت به شعله، مقاومت شیمیایی، خواص الکتریکی و رسانش الکتریکی بررسی می‌کنند [۷].

عموماً مقاومت‌های کششی الیاف، به یکی از دلایل زیر، از مقاومت‌های کششی همان مواد در شکل توده‌ای بیشتر است [۸]:

الف) نبود نقص‌های (Defects) با اندازه بحرانی

ب) ساختارهای غیر تعادلی (Non-Equilibrium) به دست آمده در تهیه الیاف

ج) آرایش یافتگی (Orientation) مولکول‌ها در امتداد

جهت الیاف، در باره مواد از لحاظ مولکولی ناهمسانگرد (Anisotropic) همچون پلیمرها

د) تنش‌های باقی مانده مطلوب (Favourable Residual Stresses) وارد شده طی فرایند ساخت الیاف

از دلایل ذکر شده در بالا، در زمانی که ماده به الیاف تبدیل می‌شود، مورد "الف" و "ب" مهم‌ترین ادله برای استحکام بالاتر به دست آمده هستند. مقاومت الیاف شیشه به تعداد نقص‌های با اندازه‌های بحرانی که معمولاً در مقایسه با توده شیشه کمتر است، بستگی دارد. در کربن و همه الیاف پلیمری، مقاومت بالاتر به دلیل صف بندی (Alignment) صفحات گرافیتی یا مولکول‌های پلیمری در امتداد جهت الیاف است. هنگامی که با یک فرایند آرایش یافتگی (همچون در کربن و الیاف پلیمری)، مقاومت‌های کششی بالا مشتق می‌شود (Derived)، افزایش در مدول یانگ الیاف نیز واقع می‌شود. در الیاف همسانگرد (Isotropic) همچون الیاف شیشه، مدول یانگ به طور ضروری هم در شکل‌های الیاف و هم توده یکسان است. به طور کلی مقاومت بالاتر مواد هنگامی که به الیاف تبدیل می‌شوند، عامل اصلی برای توسعه کامپوزیت‌ها است [۸].

#### ۳-۱-۱ الیاف شیشه

الیاف شیشه رایج‌ترین و پر مصرف‌ترین الیاف مورد استفاده در صنعت کامپوزیت است. بر حسب نوع و ترکیب مواد



ازالیاف بر پایه قیر آسان تر به دست می‌آید. حقیقت امر آن است که با انتخاب صحیح پیش ماده و شرایط ذغالی کردن، تهیه الیاف کربن از پیش ماده PAN که دارای تعدادی از مجموعه‌ای از مقاومت کششی و مدول کششی هستند امکان پذیر است. در مجموع، سه دسته الیاف به صورت تجاری در دسترس است [۸]:

الیاف کربن با مدول پایین: مقاومت کششی ۳/۵ GPa، مدول کششی ۲۳۰ GPa.

الیاف با مدول متوسط: مقاومت کششی ۵/۵ GPa، مدول کششی ۳۰۰ GPa.

الیاف با مدول بالا: مقاومت کششی ۲/۵ GPa، مدول کششی ۳۵۰ GPa.

### ۳-۱-۳ الیاف آرامید

الیاف آرامید، الیاف آلی مصنوعی (Synthetic) هستند که از پلی آمیدهای آروماتیک تهیه می‌شوند. این الیاف با مقاومت بالا و مدول بالا، خواص مناسبی برای به کارگیری در مواد کامپوزیتی دارند. سه دسته الیاف آرامید در اینجا وجود دارد [۸]:

الیاف با مدول پایین با مقاومت کششی ۳/۲ GPa و مدول کششی ۶۰ GPa. این الیاف عموماً به عنوان تقویت کننده لاستیک استفاده می‌شوند.

الیاف با مدول متوسط با مقاومت کششی ۳/۲ GPa و مدول کششی ۱۳۰ GPa این الیاف در پلاستیک‌های تقویت شده استفاده می‌شوند.

الیاف با مدول بالا با مقاومت کششی ۲/۲ GPa و مدول کششی ۱۷۰ GPa. این الیاف در پلاستیک‌های تقویت شده استفاده می‌شوند.

الیاف آرامید با ریسندگی (Spinning) پلیمر پلی (p-فنیلن-ترفثال آمید) ((Poly(p-phenylene Terephthalamide)(PPTA)) تهیه می‌شود. پلیمر PPTA از طریق پلیمریزاسیون تراکمی (Polycondensation) دما پایین p-فنیلن دی آمین و ترفثالویل کلراید سنتز می‌شود [۸].

### ۳-۱-۴ مقایسه الیاف

برای مقایسه مواد منتخب به کار رفته در پوسته موتورهای جامد موشک‌ها و راکت‌ها، ویژگی‌ها و خواص فیزیکی برخی از آن‌ها در جدول ۲ و شکل ۲ ارائه شده‌است. جدول ۲ مقایسه چند نوع ماده را نشان داده و برای مواد

به کار رفته در تهیه آن‌ها، الیاف شیشه به انواع مختلف تقسیم بندی می‌شوند. ماده اصلی تشکیل دهنده الیاف شیشه همانند شیشه‌های معمولی سیلیکا است [۱، ۹]. به طور اساسی در کامپوزیت‌ها ۵ نوع الیاف شیشه به کار می‌رود که عبارتند از: الیاف شیشه-E، شیشه-S، شیشه-R، شیشه-AR و شیشه-Z (زیرکونیا حاوی الیاف شیشه). الیاف شیشه-E، بیشترین الیاف شیشه به کار رفته است. آن‌ها در ماتریس رزین کامپوزیت برای کاربردهای ساختاری و الکتریکی استفاده می‌شوند. الیاف شیشه-S و شیشه-R خواص مکانیکی بالاتری (Superior) از الیاف شیشه-E دارند و عموماً در کاربردهای هوانوردی (Aeronautical) و دفاعی استفاده می‌شوند. الیاف شیشه-AR و شیشه-Z مقاومت خوبی در برابر محیط‌های قلیایی (Alkaline) نشان می‌دهند و عموماً به عنوان تقویت کننده در کامپوزیت‌های با ماتریس سیمانی استفاده می‌شوند [۸].

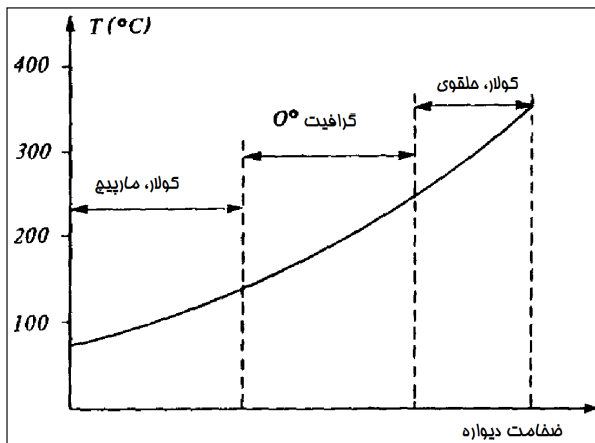
### ۳-۱-۲ الیاف کربن

الیاف کربن با ذغالی کردن (Carbonisation) الیاف پیش ماده (Precursor) در اتمسفر خنثی در دماهای بالا (۱۶۰۰ C°) تا (۲۲۰۰) تهیه می‌شود. پیش ماده می‌تواند الیاف پلیمری آلی همچون ریون (Rayon) یا پلی‌آکریلونیتریل (Pol yacrylonitrile) است یا می‌تواند الیاف پتروشیمی یا قیر ذغال سنگ (Coal-tar Pitch) باشد. ساختار و خواص الیاف کربن به طبیعت پیش ماده و شرایط کربنی کردن بستگی دارد [۸].

پیش ماده پلی‌آکریلونیتریل با عمل آوری گرمایی (Heat Treatment) باقی مانده کربنی می‌دهند که این کربن، ساختاری مابین کربن مشتق شده از ریون و قیر دارد. برخلاف الیاف کربن مشتق شده از ریون‌ها، الیاف کربن حاصل از پیش ماده PAN، دارای ورقه‌های (Sheets) گرافیتی توسعه یافته نسبتاً خوبی هستند اما این ورقه‌های گرافیتی خمش‌هایی (Bends) با تعداد زیاد دارد که فشردگی منظمی همچون الیاف بر پایه قیر ندارند. در نتیجه، الیاف کربن بر پایه PAN مقاومت بالاتری از الیاف بر پایه ریون دارند. ساختار نسبتاً ناتمام گرافیت الیاف بر پایه PAN، آن‌ها را نسبت به نقایص، در مقایسه با الیاف کربن بر پایه قیر، کمتر حساس می‌کند. اندازه نقیصه بحرانی الیاف بر پایه PAN در بازه ۵۰۰ تا ۶۰۰ nm است و با الیاف بر پایه قیر، که اندازه ۱۲۵ تا ۱۵۰ nm دارند، مقایسه شدنی است. از این رو، مقاومت‌های کششی بالاتر از الیاف کربن بر پایه PAN

### ۳-۱-۵ انتخاب الیاف براساس تحلیل دمایی

در سال ۱۹۷۹، SEP (Société Européenne de Propulsion) موتور موشک تاکتیکی هوا به هوا Super 530D را با به کارگیری پوسته‌های کامپوزیتی توسعه دادند. تحلیل‌های هوا گرمایی (Aeroheating Analyses) نشان می‌دهد که در پایان پرواز آزاد (Free Flight) ممکن است دما در پوسته استوانه‌ای به  $190^{\circ}\text{C}$  برسد (شکل ۳). بنابراین، برای رسیدن به سفتی مورد نیاز، دو دامنه (Skirts) مجزا تولید می‌شود که از لایه‌های گرافیتی تک جهته با سامانه اپوکسی پخت شده بسیار داغ استفاده می‌کنند. ورقه‌های حلقوی اپوکسی کولار خارجی به‌عنوان عایق گرمایی به کار می‌روند [۱۱].



شکل (۳) حداکثر دمای هوا گرمایی [۱۱]

### ۳-۲ پلیمر های زمینه

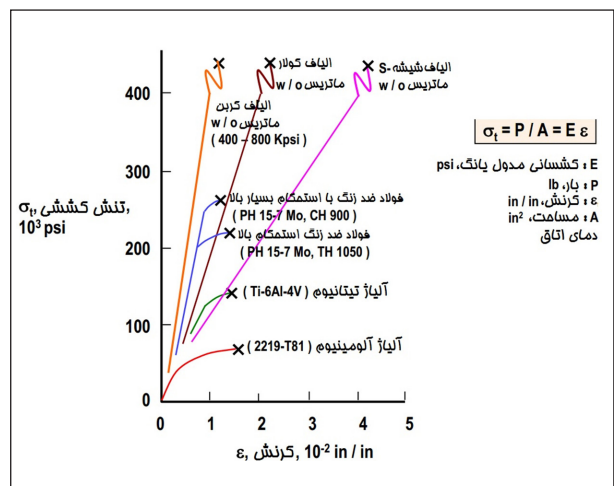
دومین جزء اصلی یک کامپوزیت، پلیمر زمینه است. در اینجا منظور از پلیمر زمینه یا رزین هر نوع پلیمری است که به عنوان ماتریس یا فاز پیوسته کامپوزیت استفاده می‌شود. ماتریس در مواد کامپوزیتی به عنوان نگه دارنده الیاف و متصل کننده آن‌ها به یکدیگر به کار می‌رود. این جزء بارهای اعمال شده را به الیاف منتقل و آن‌ها را در جای خود و برای مد نظر قرار دادن حفظ می‌کند. همچنین ماتریس، از سطح الیاف در مقابل سایش و عوامل محیطی نظیر رطوبت محافظت می‌کند [۱].

انواع ماتریس‌های پلیمری مورد استفاده در صنعت کامپوزیت به دو دسته گرمانرم و گرماسخت تقسیم می‌شوند که هر دوی آن‌ها در صنعت هوا فضا کاربرد بسیاری یافته‌اند [۱۲]. از جمله ماتریس‌های مهم به کار رفته در این صنعت، می‌توان به اپوکسی‌ها، استرهای سیاناتی، بیسمال ایمیدها پلی اتر کتون‌ها و غیره اشاره کرد [۲].

تقویت شده با الیاف اطلاعاتی ارائه کرده‌است. این جدول نه تنها برای مواد کامپوزیتی بلکه برای چند رشته قوی و یک حامل معمول نیز داده‌هایی نمایش می‌دهد. نسبت استحکام به چگالی برای مواد کامپوزیتی بالاتر بوده که این به معنی جرم خشی کمتر است. در شکل ۲ نیز، نمودار تنش- کرنش برخی مواد به کار رفته در ساخت پوسته نشان داده شده‌است. به طور کلی، استحکام کششی الیاف به کار رفته در پوسته‌های کامپوزیتی از آلیاژهای فلزی بیشتر است.

جدول ۲ خواص فیزیکی مواد منتخب به کار رفته در پوسته موتور پیش‌ران‌های جامد موشک‌ها و راکت‌ها [۶]

استمکاه کششی N/mm <sup>2</sup> (10 <sup>3</sup> psi)	مدول الاستیسیته N/mm <sup>2</sup> (10 <sup>6</sup> psi)	دانسیته g/cm <sup>3</sup> (lbm/in. <sup>3</sup> )	نسبت استمکاه به دانسیته (1000)	مواد
الیاف				
1930-3100 (280-450)	72,000 (10.4)	2.5 (0.090)	1040	شیشه- E
3050-3760 (370-540)	124,000 (18.0)	1.44 (0.052)	2300	آرامید (کولار ۴۹)
3500-6900 (500-1000)	230,000-300,000 (33-43)	1.53-1.80 (0.055-0.065)	2800	الیاف کربن یا الیاف گرافیت
83 (12)	2800 (0.4)	1.19 (0.043)	70	اپوکسی
مواد کامپوزیتی تقویت شده با الیاف				
1030 (150-170)	35,000 (4.6-5.0)	1.94 (0.070)	500	شیشه- E
1310 (190)	58,000 (8.4)	1.38 (0.050)	950	(کولار ۴۹)
2300 (250-340)	102,000 (14.8)	1.55 (0.056)	1400	گرافیت IM
فلزات				
1240 (155-160)	110,000 (16)	4.60 (0.166)	270	آلیاژ تیتانیوم
1400-2000 (200-280)	207,000 (30)	7.84 (0.289)	205	آلیاژ فولاد (با انعام عملیات حرارتی)
455 (66)	72,000 (10.4)	2.79 (0.101)	165	آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ (با انعام عملیات حرارتی)



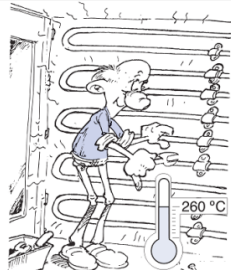


شکل (۲) منحنی تنش-کرنش مواد به کار رفته در پوسته‌ها [۱۰]

### ۳-۲-۱ پلیمرهای گرما سخت به عنوان ماتریس کامپوزیت

در برخی پوسته‌های تانک‌های مایع کرایوژنیک نیز استفاده می‌شود. برای مثال، رزین اپوکسی-۸۵۵۲ (اپوکسی مقاوم به آسیب) به همراه الیاف کربن IM7 در تولید تانک مایع کرایوژنیک DC-XA به طور موفق استفاده شد. هر چند، پس از آن وقتی در ابعاد بزرگ‌تر همچون تانک مایع کرایوژنیک X-33 استفاده شد با شکست روبه رو شد [۱۳]. سه دسته مهم از پلیمر زمینه‌های مورد استفاده به همراه خواص عمومی و کاربرد آن‌ها در جدول ۳ و شکل ۴ نشان داده شده است. در این بین مراحل پخت‌های اپوکسی در شکل ۵ به صورت نمایشی نشان داده شده است.

به طور کلی پلیمرهای مهم گرما سخت عبارتند از: رزین‌های پلی استر، رزین‌های وینیل استر، رزین‌های اپوکسی، رزین‌های فنولی، رزین‌های اپوکسی نووالاک، رزین‌های ایمید، رزین‌های سیلیکون و رزین‌های اوره و ملامین فرمالدئید [۱]. پر مصرف‌ترین رزین در ساخت پوسته موتور موشک، اپوکسی است. این ماده، حداکثر دما را بین  $100^{\circ}\text{C}$  و  $180^{\circ}\text{C}$  محدود می‌کند. اگر چه، رزین‌های با محدوده‌های دمایی بالاتر ( $295^{\circ}\text{C}$ ) در دسترس است، چسبندگی آن‌ها به الیاف محکم نیست [۶]. رزین اپوکسی

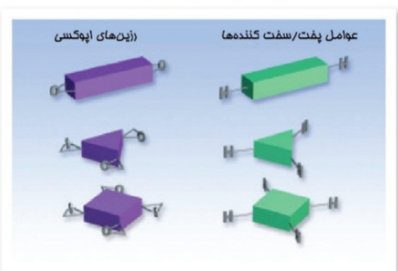
اپوکسی	مماسن	کاربردها
	عملکرد مکانیکی عالی *مقاومت ممیطی خوب و پقرمگی بالا *فرآیندپذیری آسان	$180^{\circ}\text{C}$ پخت هوافضا نظامی صنعت فودروسازی ریل حمل و نقل انرژی بادی
	مقاومت به اشتعال عالی *مقاومت به دمای خوب *دود و انتشارات سمی کم *پخت سریع *فرآیندپذیری اقتصادی	هوافضا (اجزاء داخلی) دریایی ریل
	مقاومت عالی به دماهای بالا *دمای سرویس دهی تا $260^{\circ}\text{C}$ *مخصوصیات مکانیکی خوب *مقاومت خوب به عوامل شیمیایی، اشتعال و تابش	موتورهای هواپیما اجزاء دما بالا

شکل (۴) سه دسته اصلی از رزین‌های گرما سخت به کار رفته در تهیه کامپوزیت‌ها [۴۱]

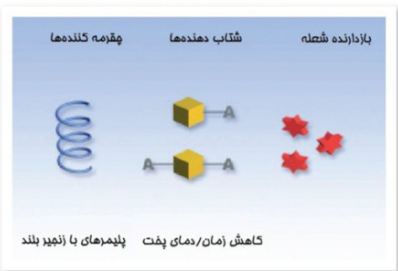
جدول ۳ مقایسه رزین‌های گرماسخت از لحاظ حداکثر دمای کاربردی و برخی از ویژگی‌های آنها [۱۴]

نوع	حداکثر دمای سرویس دهی	خصوصیات
فنولی	۸۰°C تا ۱۰۰°C	خواص اشتعالی، دود و سمی بودن عالی
اپوکسی با دمای پخت ۱۲۰°C	۱۰۰°C	سامانه‌های اپوکسی بسیار چقرمه شده معمولاً چسبندگی خوبی را برای اتصالات لانه زنبوری نشان می‌دهند.
اپوکسی با دمای پخت ۱۸۰°C	۱۳۰°C تا ۱۵۵°C	سامانه‌های اپوکسی چقرمه شده با هدف حداکثر خواص رطوبتی داغ (Maximum Hot Wet Properties)
بیسمال ایمیدها و پلی ایمیدها	۲۶۰°C	برای حصول بهترین خواص، چرخه‌های پخت طولانی مورد نیاز است. مقاومت دما اولویت اصلی است مادامیکه کیفیت جابه جایی و چقرمگی حفظ شود.

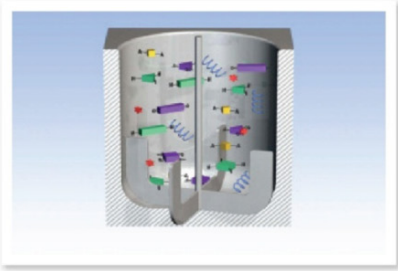
**۱. اجزاء فعال**  
انواع متفاوت بسیاری در دسترس است



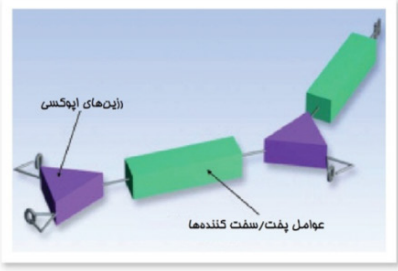
**۲. افزودنی‌ها (فعال و غیر فعال)**



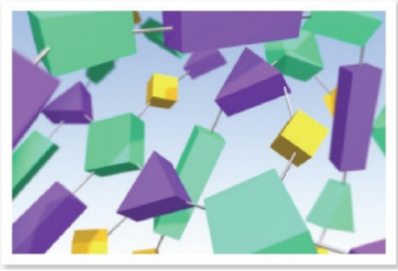
**۳. انتخاب فرمولاسیون و اختلاط با گرما و/یا ملال**




**۴. شروع واکنش با گرما، فشار و زمان**



**۵. ژل شدن ماتریس و سپس سفت شدن**



**۶. مواد افزودنی در شبکه سه بعدی قرار گرفتند**  
فواصل نهایی به دستورالعمل فرمولاسیون بستگی دارد



شکل (۵) مراحل پخت رزین‌های گرماسخت [۴۱]

## ۲-۲-۳ پلیمرهای گرمانرم به عنوان ماتریس کامپوزیت

از نظر ساخت، پلیمرهای گرمانرم بسیار امیدوارکننده هستند، زیرا گرم کردن و سرد کردن مواد، سریع‌تر و آسان‌تر از پخت آن‌هاست. اخیراً پلیمرهای گرمانرم تقویت شده با الیاف ناپیوسته همچون الیاف شیشه بریده شده (Chopped) یا کربن/گرافیت استفاده می‌شوند. با این حال، پتانسیل زیادی برای پلیمرهای گرمانرم با عملکرد بالا که با الیاف پیوسته تقویت شده‌اند، وجود دارد. برای مثال، این پلیمرها می‌توانند در نسل آینده جنگنده‌ها، جایگزین اپوکسی‌ها در ساختارهای پلیمری شوند [۱۵]. پلیمرهای زمینه گرمانرم (همچون PEEK) به همراه الیاف (الیاف کربن) در ساخت مخزن‌های فشار رشته پیچی شده تانک‌های پیش‌رانه مایع ( $O_2$  یا  $H_2$ ) نیز استفاده می‌شود [۱۶].

کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف با ماتریس گرمانرم (TPMCs) (Composites Fiber Reinforced Thermoplastic Matrix) ترانس خسارت بهبود یافته، فرایندپذیری و سرهم بندی (Assembly) سریع‌تر، کاهش وزن اتصالات، عمر نگه‌داشت واقعاً نامحدود با کمینه الزامات انبارش و گزینه‌های بازیافت (Recycling Options) را فراهم می‌کنند که کامپوزیت‌های گرما سخت به صورت نوعی نمی‌توانند این ویژگی‌ها را ارائه کنند. با فراورش خودکار، TPMCs، پتانسیل تولید انبوه (Mass Production) کامپوزیت‌های گرمانرم با سفتی/مقاومت بالا در قیمت‌های پایین‌تر را ایجاد می‌کند. با وجود ویژگی‌های بالا، مزایای حقیقی (True Benefits) TPMC ساختارهای موشک با موانع (Constraints) (مثال، اتوکلاو (Autoclave) و روش‌های قالب‌گیری فشاری (Compression Molding Techniques)) می‌توانند الیاف پیوسته پیش ساخته‌ای (Continuous Fiber) Preforms را که مقاومت و سفتی بالایی عرضه می‌کنند فراورش کند، اما این روش‌ها عموماً بیشتر مناسب تولید ساختارهای هندسی ساده (مانند ورقه‌ها، مخروطی شکل‌ها (Cones) و ساختارهای جعبه‌ای (Box-Structures)) هستند. از سوی دیگر، روش‌های قالب‌گیری تزریقی، قابلیت تولید هندسه‌های بسیار پیچیده را عرضه می‌کنند اما حتی پیشرفته‌ترین مواد قالب‌گیری شده، عملکرد ساختاری (Structural Performance of Continuous Preforms) را عرضه نمی‌کنند [۱۷].

یک ساختار ایده‌آل TPMC، ترکیبی (Combine) از عناصر سازنده قالب‌گیری شده تزریقی و قالب‌گیری فشاری درون

یک ساختار منفرد برای حفظ مزایای عملکردی و قیمت است. این فرایند ایده‌آل ساخت TPMC می‌بایست حداقل ۲۰٪ کاهش قیمت از روش‌های اتوکلاو و ساخت قالب‌گیری فشاری را داشته باشد [۱۷].

## ۳-۲-۳ نمونه کامپوزیت‌ها به کار رفته در صنعت هوافضا

در حال حاضر پلیمر زمینه ماتریس کامپوزیت‌های مورد استفاده در صنایع هوافضای چین به صورت زیر است [۱۸]:

- کامپوزیت‌های با ماتریس پلیمر زمینه بر پایه اپوکسی همچون HT3/5222.
- کامپوزیت‌های با ماتریس پلیمر زمینه اپوکسی اصلاح شده با دمای پخت متوسط همچون HT3/HD58، مورد استفاده در دم Y-7 (هواپیمای ترابری تاکتیکی نظامی چین)
- کامپوزیت‌های با ماتریس پلیمر زمینه اپوکسی اصلاح شده با دمای پخت بالا همچون HT3، G803، G827 و G823/5224، مورد استفاده در اجزاء هلی کوپتر.
- کامپوزیت‌های با ماتریس پلیمر زمینه اپوکسی با چقرمگی بالا و دمای پخت بالا همچون HT3، HT7/5228، مورد استفاده در آنتن (Antenna) و پره (Vane).
- کامپوزیت‌های با ماتریس بیسمال امید اصلاح شده (Modified Bismaleimide Resin) همچون HT3/5405، HT3/QY8911، مورد استفاده در ایروفویل (شکلی از باله است که از مقطع آیرودی نام یکی دیده می‌شود)، دماغه جلویی (Front Fuselage)، دم عمودی و غیره.
- کامپوزیت‌های با ماتریس پلیمر زمینه بیسمال امید با چقرمگی بالا همچون HT3، HT8/QY9511، HT7/5429.
- کامپوزیت‌های با ماتریس پلیمر زمینه بیسمال امید برای RTM همچون HT3/QY8911-IV، HT3/6421.
- کامپوزیت‌های با ماتریس پلیمر زمینه پلی امید دما بالا همچون HT3/BMP316، HT3/KH-304 مورد استفاده در مجرای فرعی هواکش موتور هواپیما (By-pass Air Duct of Aeroengine).

## ۴ لایه نشانی الیاف و رزین‌ها در فرایند رشته پیچی

پوسته استوانه‌ای کامپوزیتی رشته‌پیچی شده طی عملیات، به علت آیرودینامیک و فشار محوری (Axial Compression) حاصل از تراست، در معرض گشتاور است. اگر این بارها از مقدار معینی تجاوز کنند، پوسته تاب خواهد برداشت (Buckle) و راکت شکست خواهد خورد (Fail). ضروری است برای حصول اطمینان از پوسته،



بهینه کردن وزن و قیمت آن‌ها، براساس مولفه بار خمشی انجام می‌شود [۱۹]. در جدول ۴، لایه نشانی‌های مختلف به منظور دست یافتن به وزن و قیمت مناسب برای مولفه بار کمانش معین با الگوریتم ژنتیک ارائه شده است.

بار بحرانی کمانش (Critical Buckling Load) از بار واقعی (Actual load) پوسته استوانه‌ای کامپوزیت رشته پیچی شده بزرگ تر باشد. طراحی پوسته‌های کامپوزیتی موتور راکت با الگوریتم‌های مختلف همچون الگوریتم ژنتیک، برای

جدول ۴ وزن و قیمت متناظر با لایه نشانی‌های انجام شده توسط الیاف گوناگون [۱۹]

ضریب بار کمانش	ترتیب قرار گیری	تعداد لایه‌ها	وزن (N)	قیمت	ردیف
50.24	$[(90_2(\text{gl}), 0_2(\text{gl}))_2, \pm 45_2(\text{gl}), (0_2(\text{gl}), 90_2(\text{gl}), )_2, 0_2(\text{gl})]_s$	44	76.05	77.50	1
50.00	$[\pm 45(\text{gl}), 90_2(\text{gl}), 0_2(\text{gl}), \pm 45_4(\text{gl}), 0_2(\text{gl}), \pm 45(\text{gl})]_s$	36	60.87	101.70	2
50.03	$[0_2(\text{gl}), \pm 45(\text{gl}), \pm 45(\text{gl}), 0_2(\text{gl}), 90_4(\text{gl}), 0_4(\text{gl}), 90_2(\text{gl})]_s$	36	59.51	139.90	3
50.01	$[90_2(\text{gl}), \pm 45(\text{gl}), 90_2(\text{gl}), \pm 45(\text{gl}), 90_2(\text{gl}), 0_2(\text{gl}), 90_2(\text{gl}), \pm 45(\text{gl})]_s$	32	51.23	171.20	4
50.00	$[90_4(\text{gl}), \pm 45(\text{gl}), 0_2(\text{gl}), 90_2(\text{gl}), 0_2(\text{gl}), \pm 45_2(\text{gl})]_s$	32	49.88	209.40	5
50.00	$[0_2(\text{gl}), \pm 45(\text{gl}), 90_4(\text{gl}), \pm 45(\text{gl}), \pm 45(\text{gl}), 0_2(\text{gl}), 90_2(\text{gl})]_s$	32	48.52	247.70	6
50.62	$[\pm 45(\text{gl}), 0_2(\text{gl}), 90_2(\text{gl}), 0_2(\text{gl}), \pm 45(\text{gl}), 0_2(\text{gl}), 0_2(\text{gl}), 90_2(\text{gl})]_s$	32	47.16	285.59	7
50.00	$[0_2(\text{gl}), \pm 45(\text{gl}), 90_2(\text{gl}), \pm 45(\text{gl}), \pm 45(\text{gl}), 90_2(\text{gl}), 0_4(\text{gl})]_s$	32	45.81	324.20	8
50.68	$[0_2(\text{gl}), 90_2(\text{gl}), \pm 45(\text{gl}), 90_2(\text{gl}), 0_2(\text{gl}), 90_4(\text{gl}), 0_2(\text{gl})]_s$	32	44.45	362.50	9

در گزارش ارائه شده در سال ۲۰۱۲، لایه نشانی کامپوزیت به صورت  $[\pm 45/45/0_4/90_4]_s$  است. هر لایه ضخامت  $0.006 \text{ in}$  دارد. زیر چند لایه (Sublamine) ۱۲ لایه وجود دارد و ۷ بار لایه نشانی شده است. پوسته موتور ضخامت  $0.05 \text{ in}$  دارد و در مجموعاً از ۸۴ لایه ساخته شده است. آرایش یافتگی ۰ درجه در جهت محور پوسته استف اما خط واصل جداره از بالا به پایین را دنبال می‌کند و آرایش یافتگی ۹۰ درجه در جهت حلقوی (Hoop Direction) است. این لایه نشانی با الیاف ۹۰ درجه برای بارهای فشاری، در جهت حلقوی استحکام خواهد بخشید. الیاف ۰ و ۴۵ درجه، به چند لایه برای خمیدگی (Bending) در هندسی منحنی شده بالا و پایین پوسته در واکنش به بار تراست (Thrust Load) استحکام می‌بخشد [۲۱].

در پروژه دلتا (II)، پوسته به کار رفته، کامپوزیتی با قطر تقریبی  $1.02 \text{ m}$  شامل رشته پیچی الیاف گرافیت IM7 آغشته شده با رزین اپوکسی HBRF55A است. فرمول بندی این رزین از اجزای مختلفی تشکیل می‌شود که در شکل ۶ ارائه شده است.

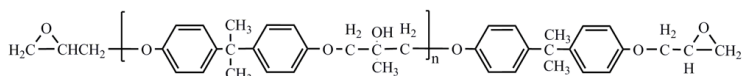
همان طور که پیش از این نیز ذکر شد ضخامت جداره بر اساس ضریب ایمنی طراحی و فشار عملیاتی به دست می‌آید. در گزارش ارائه شده در سال ۲۰۱۴، ضریب ایمنی طراحی (Design Factor of Safety) برای استحکام کششی نهایی  $1/25$  و برای استحکام تسلیم  $1/125$  در نظر گرفته شده است. ضخامت کل جداره کامپوزیتی پوسته با ترکیب لایه‌های مارپیچ، حلقوی و در جهت محور عمودی حاصل می‌شود. ضخامت هر لایه  $0.5 \text{ mm}$  بوده و برای حصول  $36 \text{ mm}$  ضخامت مورد نیاز جداره پوسته، تعداد ۷۲ لایه لازم است. کد چند لایه  $[0_{18}/90_{18}/45_{18}/45_{18}]_s$  بوده و آرایش یافتگی ورقه‌ها (Ply orientation) برای تمامی چند لایه جداره پوسته، متقارن است.

ضریب عملکرد پوسته که در فرمول ۱ نشان داده شده است برای پوسته کامپوزیتی موتور راکت، در مقایسه با موتور راکت فلزی بالاتر است ( $370/37 > 666/66$ ). بنابراین، پیشنهاد می‌شود جداره پوسته فلزی با پوسته کامپوزیتی الیاف کربن با کد چند لایه متقارن  $[0_{18}/90_{18}/45_{18}/45_{18}]_s$  جایگزین شود [۲۰].

$$N = \frac{\text{حجم} \cdot \text{فشار}}{\text{وزن}} \text{ ضریب عملکرد}$$

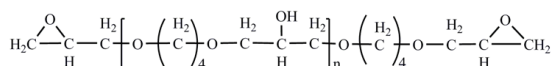
## رزین های اپوکسی:

Epon 826, Epon 828 (Diglycidyl Ether of Bisphenol A)



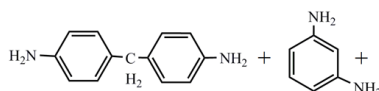
## رقیق کننده های اپوکسی:

EpiRez 5022, RD-2 (Diglycidyl Ether of 1,4 butanediol)



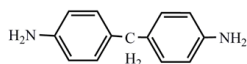
## عوامل پخت:

Tonox 60/40



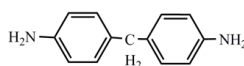
2,4 bis(aminobenzyl) aniline + oligomers

Tonox



2,4 bis(aminobenzyl) aniline + oligomers

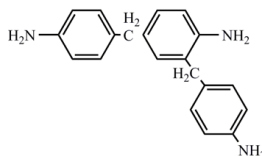
4,4'-Methylenedianiline (MDA)



m-Phenylenediamine (m-PDA)



2,4-bis(aminobenzyle) aniline



شکل (۶) فرمول بندی رزین اپوکسی HBRF55A [۲۲]

عایق داخلی) پیچانده می شود. بعد از کامل شدن فرایند رشته پیچی کامپوزیت، کامپوزیت و لاستیک با یکدیگر پخت می شوند [۲۳].

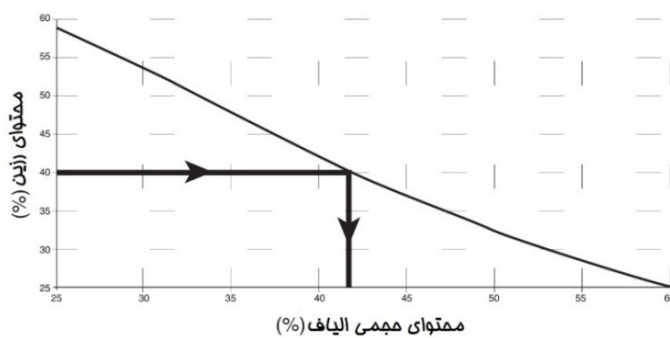
مقدار الیاف مورد نیاز به ازای حجم معینی از رزین، برای الیاف مختلف متفاوت است. همچنین براساس حجم و سطح الیاف و پلیمر زمینه به کار رفته، ضخامت کامپوزیت نهایی متفاوت است. بر این اساس، نمودارهایی برای طراحی پوسته های کامپوزیتی ارائه می شود که نمونه هایی از آنها در شکل های ۷ و ۸ ارائه شده است. در واقع، برای انتخاب الیاف و ماتریس برای کاربرد مد نظر، می توان به کمک نمودارهای زیر و با انتخاب محتوای رزین و وزن الیاف در مرحله پیش آغشته سازی، حجم الیاف مناسب و ضخامت لایه پخت شده را به دست آورد.

ساختار اصلی پوسته، در بردارنده ماریچی است که از اتصال عقبی (Aft Joint) تا گنبد جلویی (Forward Dome) گسترده می شود و لایه های حلقوی بین لایه های ماریچی قرار می گیرند. دامنه جلویی (Forward Skirt) و اتصال عقبی با الیاف گرافیت IM7 پیش آغشته / رزین HBRF1915 تقویت می شوند. الیاف در جهت ۰ و ۴۵ درجه به منظور بهینه سازی مقاومت اتصال آرایش می یابند و با لایه های حلقوی کوتاه فشرده می شوند. الیاف کربن AS4 پیش آغشته / رزین اپوکسی پارچه بافته شده (Weave) (90~0 Cloth) به منظور کاهش آسیب دیدگی کامپوزیت طی عملیات های ایجاد حفره (Hole Drilling Operations)، روی اتصال عقبی و دامنه جلویی استفاده می شود. کامپوزیت روی لاستیک EPDM پر شده با الیاف آرامید (به عنوان



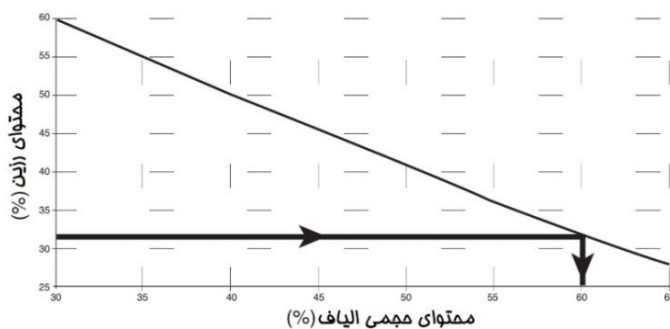
حجم الیاف

اپوکسی / E- شیشه



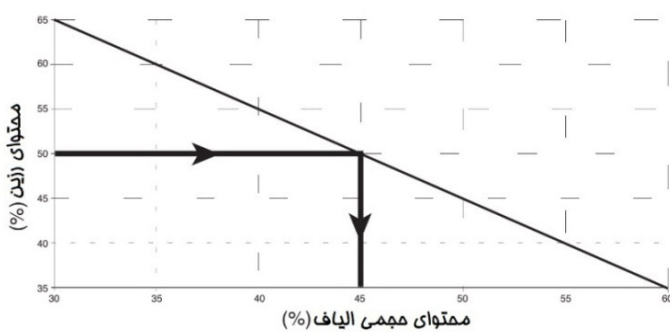
دانسیتة ماتریس  $\Rightarrow 1.2 \text{ g/cm}^3$   
دانسیتة الیاف  $\Rightarrow 2.6 \text{ g/cm}^3$

اپوکسی / کربن با استمکام بالا



دانسیتة ماتریس  $\Rightarrow 1.2 \text{ g/cm}^3$   
دانسیتة الیاف  $\Rightarrow 1.8 \text{ g/cm}^3$

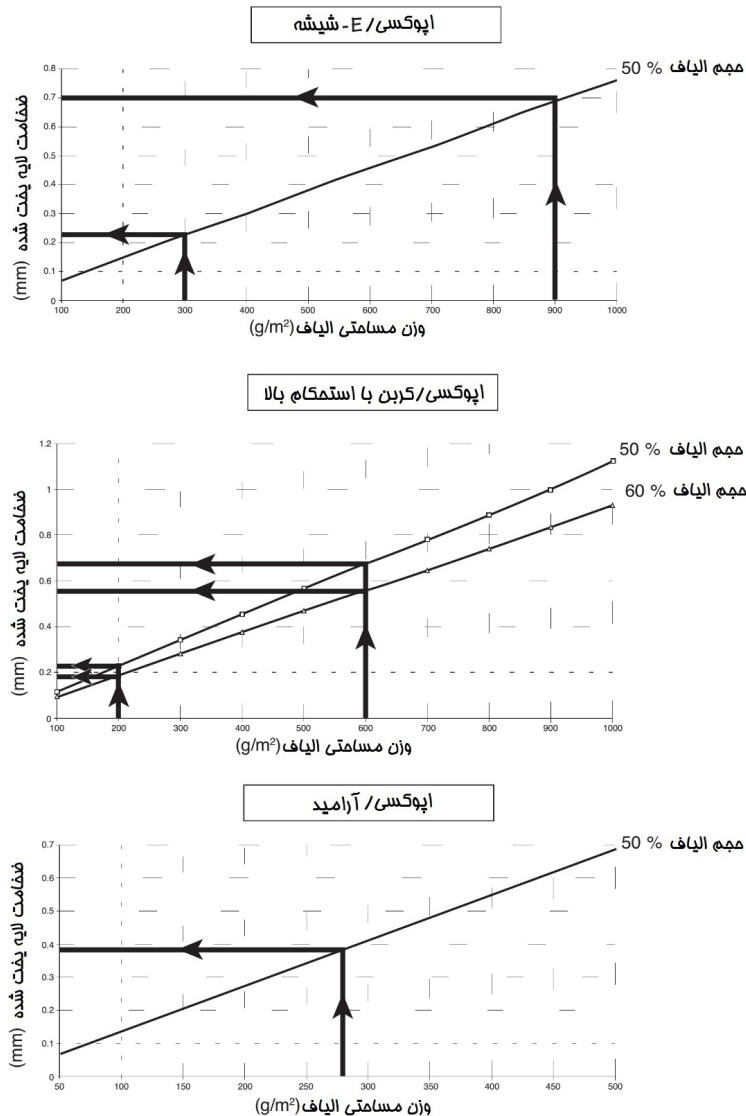
اپوکسی / آرامید



دانسیتة ماتریس  $\Rightarrow 1.2 \text{ g/cm}^3$   
دانسیتة الیاف  $\Rightarrow 1.45 \text{ g/cm}^3$

شکل (۷) تعیین مقدار الیاف مورد نیاز به ازای حجم معینی از پلیمر زمینه [۴۱]

## ضخامت لایه پخت شده



شکل (۸) تخمین ضخامت کامپوزیت نهایی با انتخاب حجم و جنس الیاف و نوع پلیمر زمینه [۴۱]

تحریک برنامه ریزی نشده، گرمای بیرونی و مکانیکی است. در سامانه موشک (سرجنگی و پیشرانه)، این الزامات برای ارزیابی پاسخ ناشی از ضربه (ترکش (Fragment)، گلوله (Bullet) و جت خرج گود (Shaped-Charge Jet) و عوامل تحریک گرمایی (کوک آف (Cookoff) آرام و سریع) حاصل شده از سوخت‌های هیدروکربنی مایع، سوزش

## ۵ عملکرد پوسته های کامپوزیتی در افزایش ایمنی

پوسته های کامپوزیتی نسبت به پوسته های فلزی، می توانند عملکرد مهمات غیر حساس (Insensitive Munitions (IM Response) را بهبود بخشند. الزامات مهمات غیر حساس با در نظر گرفتن آغازش سهوی مهمات به دلیل عوامل

## ۶ نتیجه گیری

یکی از روش‌های تولید مواد کامپوزیتی، فرایند رشته پیچی است. با این فرایند می‌توان قطعات بزرگی را با استحکام بسیار بالا، ایمنی مناسب و وزن کم به عنوان سازه‌های هوافضایی تهیه کرد که حصول این ویژگی‌ها از دیدگاه پدافند غیر عامل اهمیت بسیار زیادی دارد. خواص این کامپوزیت‌ها با انتخاب اجزا و چینش بهینه آن‌ها (لایه نشانی) تعیین می‌شود. غالباً براساس تحلیل دمایی طی ضخامت کامپوزیت، الیاف انتخاب می‌شوند. اما به طور کلی برای قطعات با استحکام بالا و سبک از الیاف کربن استفاده می‌شود و برای کاربردهایی که قیمت تمام شده، اهمیت بیشتری دارد، از الیاف دیگر استفاده می‌شود. در مقیاس صنعتی نیز اغلب از رزین‌های گرماسخت از جمله رزین اپوکسی به عنوان زمینه این کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود. اما امروزه استفاده از پلیمرهای گرمانرم به دلیل محاسنی که نسبت به پلیمرهای گرماسخت ایجاد می‌کنند با توجه بیشتری رویه رو شده است. به هر صورت به دلیل آن که پوسته‌های کامپوزیتی پلیمری در برابر محیط‌های خوردنده مقاومت خوبی دارند و عملکرد مناسب‌تری در کوک آف سریع و آهسته ایجاد می‌کنند، در مقایسه با پوسته‌های فلزی نیز ایمنی بالاتری را موجب می‌شوند.

تجهیزات (Burning Ordnance)، یا سایر منابع حرارتی برنامه ریزی نشده، توسعه داده می‌شوند. همچنین خطر انفجار القایبی (Sympathetic Detonation) یا همان انتشار انفجار به مهمات مجاور نیز مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. یکی از جنبه‌های سیستمی که می‌تواند عملکرد مهمات غیر حساس را بهبود بخشد استفاده از پوسته‌های کامپوزیتی است. در جدول ۴ عملکرد پوسته‌های کامپوزیتی و فلزی در آزمون‌های مختلف مهمات غیر حساس بررسی شده است. پاسخ‌های بدست آمده بر اساس پروتکل AOP-39 ناتو بوده و نوع این پاسخ‌ها بر اساس شدت واکنش، بصورت شماره‌هایی در جدول ۴ نشان داده شده است [۲۴].

جدول ۴ مقایسه پاسخ‌های IM برای پوسته‌های موتور ۶ in [۴]

پوسته فولادی یک تکه با قطر ۶ in (۱۵۲ mm)	پوسته کامپوزیتی با قطر ۶ in (۱۵۲ mm)	آزمون IM (بوسیله MIL-STD-2105)
انفجار (III)	سوزش (V)	کوک آف سریع
انفجار (III)	انفجار (III)	کوک آف آرام
پیش‌رانش (IV)	سوزش (V)	ضربه گلوله
سوزش شدید (Deflagration) (IV)	سوزش (V)	ضربه ترکش

## مراجع

1. Beheshty M.H., and Rezadoost A.M., Reinforced Plastics (Polymer Composites) (Persian), Chapter 4, *Iran Polymer and Petrochemical Institute*, Tehran, 2012.
2. Ninan, K.N., Polymers for Space Applications, *International Conference on Advances in Polymer Technology*, Indian, 2008-09-25.
3. Biswas P.K., Manufacturing Processes of Polymer Matrix Composite Material for Aerospace Application, *CSIR-National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur*, 288-291, 1998.
4. Fisher M. and Moore T., Composite Motor Cases for Tactical Missile Propulsion Systems, in *41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, Tucson, Arizona, 1-8, 2005.
5. Filament Winding, Available from: <http://www.Nuplex.Com/Composites/Processes/Filament-Winding>.
6. Sutton G.P. and Biblarz O., Rocket Propulsion Elements, *John Wiley & Sons, Inc.*, Hoboken, New Jersey, Chapter 15, 2010.
7. Reinforcements for Composites: Manufacturing,

- Sales and Customer Service, *Technical Fabrics Handbook*, www.Hexcel.Co, 2010.
8. Sridhar, M.K., Fibre Reinforcements for Composites, *Defence Science Journal*, **43**(4), 365-368, 1993.
  9. Composite Materials Handbook: Polymer Matrix Composites; Materials Usage, Design, and Analysis, *MIL-HDBK-173-F*, **3**, 2013.
  10. Fleeman, E.L., Tactical Missile Design-Integration, *Applied Technology Institute (ATI)*, 2009.
  11. Tricot J.C., Wrap-on Composite Case Technology Super 530 D-Tactical Motor Application, *24th Joint Propulsion Conference*, Boston, 1988.
  12. Kumar Sardiwal M., Sami A., Anoop B. S., Susmita G., & Lahari Vooturi Syed Arsha S., Advanced Composite Materials in Typical Aerospace Applications, *Global Journal of Researches in Engineering: D Chemical Engineering*, **14**(1), 2014.
  13. Njuguna J. and Pielichowski K., the Role of Advanced Polymer Materials in Aerospace, 1-38, London, 2013.
  14. Hexply Prepreg Technology, *Hexcel Corporation*, Publication No. FGU 017c, 2013.
  15. Nichols R.W., Advanced Materials by Design Advisory Panel, *U.S. Congress, Office of Technology Assessment*, OTAE-351, 1988.
  16. Pilato L.A. and Michno M.J., Advanced Composite Materials, *Springer Science & Business Media*, Heidelberg, 1994.
  17. Carter D., Hybrid Thermoplastic Matrix Fabrication Methods for Missile Structures, *SBIR/Phase I*, Topic Number:A15-106, 2015.
  18. Du S., Meng S. and Chen S., Research and Development of Advanced Composite Materials For Aerospace Industry in China, in *13th International Conference on Composite Materials*, Beijing, 1-4, 2001.
  19. Lakshmi K. and Rao A.R.M., Multi-Objective Optimal Design of Laminated Composite Skirt Using Hybrid NSGA, *Meccanica*, **48**(6), 1431-1450, 2013.
  20. Avinash G., Rama Krishna S., Kumar Shrivastava N., Design and Analysis of Composite Rocket Motor Casing, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, **4**(6), 231-236, 2014.
  21. Cowles D.K., Design of a Rocket Motor Casing, Doctoral Dissertation, *Rensselaer Polytechnic Institute*, 2012.
  22. Pearce E.M. and Mijovic J., Characterization-Curing-Property Studies of HBRF 55A Resin Formulations, *NASA-CR-175836*, Polytechnic Inst. of New York, Brooklyn, NY, United States 1985 ...
  23. VLAHAKIS N., Graphite Epoxy Motors (GEM) for the Delta II Launch Vehicle, In *AIAA/ASME/SAE/ASEE 25th Joint Propulsion Conference*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Monterey, CA, U.S.A., (P. 2313), 1989.
  24. Guidance on the Assessment and Development of Insensitive Munitions (IM), *NATO International Staff - Defence Investment Division*, AOP 39, 2010.

## انجمن مهندسان پلاستیک در آمریکا

### Society of Plastics Engineers (SPE)

هدف انجمن مذکور، گسترش دانش مهندسی پلاستیک‌ها در سطح جهان است. این انجمن که در آمریکای شمالی، در ایالت کانکتیکات واقع است، از بزرگ‌ترین و شناخته‌شده‌ترین انجمن‌های حرفه‌ای در دنیاست، که منزلگاه تقریباً ۲۰۰۰۰ متخصص پلاستیک در سراسر گیتی است. آن‌ها بیش از ۷۰ سال است که به نشر اطلاعات فنی، تعلیم و آموزش، ایجاد شبکه و به اشتراک گذاری منابع دانش برای متخصصان پلاستیک مشغولند و اعضای آن که خواهان پیشرفت در دانش و حرفه خود هستند، با هرجایگاهی در حرفه پلاستیک، از دانشجو تا استاد دانشگاه و صنعتگران حرفه‌ای را در بر می‌گیرد.

### اهمیت رسالت انجمن در چیست؟

انجمن تریبون آزادی است که افراد صنعتی را گرد هم آورده و به مباحث مختلف می‌پردازد تا تبادل نظر در علوم و فناوری که محرکه صنعت پلاستیک است، فراهم شود. نقش انجمن مهندسان پلاستیک در ایجاد ارتباط بین افراد و نشر دانش برای سلامت صنعت جهانی از اهمیت خاصی برخوردار است، زیرا که ابداعات فنی و پیشرفت در بخشی از صنعت یا دادوستد تجاری در سطح جهانی اثر فوری دارد. این پیشرفت‌ها در قلمرو صنعت به ایجاد تغییر و تحول در سبک زندگی، هم‌گام با رشد اقتصادی کمک می‌کنند. در عین حال با پیشرفت محصولات پزشکی و غذای سالم به سلامت و با کاهش ضایعات، مقابله با مشکلات انرژی (به طور مثال پلیمرهای با پایه نشاسته، سلول‌های سوختی، مواد عایق) و گرم شدن کره زمین (به عنوان مثال با وسایل حمل و نقل سبک‌تر) و نیز توسعه اقتصادی کمک می‌کند. این انجمن با تشکیل جلسات بحث آزاد، فناوری‌ها و نحوه عمل با آنها را تقویت می‌کند و مسئولیت تک تک افراد و همکاری‌های دسته‌جمعی را عمیق‌تر می‌سازد.

### رسالت و اهداف

انجمن مهندسان پلاستیک (SPE) در سطح جهانی، انجمن پیشگامی برای صنعت پلاستیک است. این انجمن متشکل از افرادی است که در جوانب مختلف فنی و تجاری پلاستیک‌ها و صنعت پلاستیک درگیر هستند. اینجا جایی است که افراد با هم آشنا می‌شوند، مهارت‌های مختلف را فرا گرفته و توسعه می‌دهند تا به اهداف شخصی و حرفه‌ای خود دست یابند. این گروه از افراد نوآوری فنی را متحقق ساخته و با توسعه علمی و تجاری‌سازی، رقابت صنعتی را موجب می‌شوند. با بیش از ۲۰۰۰۰ نفر عضو از ۸۴ کشور مختلف جهان بزرگ‌ترین و در مقیاس جهانی شناخته‌شده‌ترین انجمن حرفه‌ای پلاستیک‌ها به شمار می‌رود. این انجمن ۷۵ سالگی خود را در سال ۲۰۱۷ جشن می‌گیرد.

### رسالت انجمن مهندسان پلاستیک

این انجمن نماینده همه متخصصانی است که در حوزه پلاستیک از سطح دانشجویی تا بازنشستگی فعال‌اند.

## اهداف اصلی انجمن مهندسان پلاستیک چیست؟

به عنوان انجمنی فراگیر با شهرت فنی جهانی در زمینه پلاستیک‌ها در هر قسمتی از دنیا مطرح باشد. منبع ترجیحی برای دانش مهندسی، علمی و تجاری اعضا باشد. تلاش دائمی افراد شاغل در فناوری پلاستیک را در سطح جهانی تداوم بخشد. از منابع مالی و سایر منابع لازم برای تداوم فعالیت‌های انجمن در مقیاس جهانی برخوردار باشد.

## چرا اعضای انجمن از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند

تک تک اعضا این انجمن در مرکز فعالیت‌های آن قرار دارند. تقریباً همه مصادیق فنی این انجمن هم توسط خود اعضا و هم خود آن‌ها مصرف می‌شود. با عضویت‌پذیری نیرومند، ارتباط مستقیم انجمن با صنعت و توانایی در انجام رسالت آن امکان‌پذیر می‌شود. حمایت این انجمن از عضویت با بهره‌گیری از فعالیت‌هایی است که به دانش یک عضو و اعضا متخصص غنا می‌بخشد که بتوانند هم در صنعت منطقه ای و هم جهانی سهم باشند. فعالیت‌ها معمولاً ماهیتی فنی دارند و شامل ایجاد فرصت‌هایی است که شکل‌گیری رهبری، ارتباط جمعی و سایر مهارت‌های تجاری را موجب شود.

اعضا انجمن مهندسان پلاستیک با درک بیشتری از صنعت انجمن را یاری می‌کنند که در نتیجه می‌تواند با برنامه‌ها، محصولات و خدمات بهتری در خدمت صنعت و گروه‌های مرتبط قرار گیرد.

## انجمن چگونه آموزش می‌دهد؟

این انجمن با ارائه تجارب با کیفیت آموزشی به اعضا و سایر متخصصان صنعت خدمت می‌کند. این تجارب با ایجاد فرصت‌هایی برای شبکه‌ای کردن، بهتر از انتقال اطلاعات مهم عمل می‌کنند.

هدف این انجمن ارائه اطلاعات عملی و نیز نظریه‌پردازی پیشرفته است تا به مباحث مختلف دامن زند و ارتباط بین تک تک اعضا را با سایر اعضای جامعه پلاستیک فراهم کند. انجمن مهندسان پلاستیک دارای شخصیت حقوقی است که آیین‌نامه آن در هر سال میلادی مرور شده و در صورت تغییر در نقطه‌ای از این آیین‌نامه ۳۲ صفحه‌ای به اطلاع عموم رسانده می‌شود. این آیین‌نامه ۲۰ ماده‌ای شامل مواد کلی زیر است.

نام و مکان، اهداف وجودی آن، سیاست‌ها و تشکیلات و سلسله مراتب سازمانی، تاریخ شروع و پایان فعالیت سالیانه، عضوپذیری و مرتبه عضویت که خود شامل چندین درجه می‌شود، مثلاً عضویت الکترونی و افتخاری آن الزاماً در همه فعالیت‌های تصمیم‌گیری شرکت نمی‌کنند و رای دهنده نیز نیستند. فعالیت‌های انجمن شامل گردهمایی‌ها و کنفرانس‌هاست که بخش‌های تجاری و علمی سالیانه در تاریخ‌های مشخصی انجام می‌شود.

اعضا تشکیل دهنده هیئت مدیره شامل دبیر، دبیر منتخب اعضا، معاونت دبیری که شامل سه نفر برگزیده طریق انتخابات و سه نفر از طریق انتصاب، منشی و خزانه‌دار است. حدود و اختیارات حوزه فعالیت هر یک به طور دقیق در این آیین‌نامه آدرس آمده است.

تمام انتخابات با نظارت کمیته ناظر انجام می‌شود.

بخش انتشارات این انجمن سابقه ۳۰ ساله انتشار نشریه‌ای به نام Polymer Engineering & Science دارد. نشریه دیگری با عنوان Polymer Composites در زمینه پلاستیک‌های تقویت شده، کامپوزیت‌های پلیمری در امر تحقیق، تولید، فراورش و کاربرد اطلاعات جامعی را در بر دارد که در بسیاری موارد جزئیات یک فرایند توسعه‌ای را پیش از تجاری شدن آن طرح می‌کند.

عنوان شاخص دیگر به نام Journal of Vinyl and Additive Technology است که از فعالیت پژوهشی پایه به سطح کاربردی و توسعه می‌پردازد.

شرکت در کنفرانس‌های SPE و Webinars فرصتی برای دستیابی به آخرین پیشرفت‌های جاری در فناوری پلاستیک و آشنایی با دستاوردهای علوم پلیمر است. سمپوزیوم و سمینار سالیانه ANTEC از مهم‌ترین وقایع در فعالیت‌های SPE است که دارای زیر شاخه‌های متعددی بوده و شاخص‌ترین زمینه‌های فعال علوم و فناوری پلیمرها را با شرکت اندیشمندان جهانی به معرفی و بحث و نظر می‌پردازد.

با توجه به تعدد سفرها و هزینه‌های ناشی از آن و عدم امکان آموزش و استفاده بهینه از آشنایی با آخرین پیشرفت‌ها روش Webinars پاسخگوی بسیاری از محدودیت‌های موجود بر سر را پژوهشگران است. هر یک از این آموزش‌ها معمولاً یک ساعت به طول می‌انجامد که اعضا با هزینه کمتری به آنها دست می‌یابند.

## تهیه و تنظیم: هوری میوه‌چی

انجمن پلیمر ایران / خرداد ماه ۱۳۹۵