



مجله علمی و فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال اول، شماره ۳
شماره پیاپی ۳، پاییز ۱۳۹۵، بهار ۲۵۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



فهرست مطالب:

شناسنامه:

۳ ... یادداشت سردبیر «

... مقالات علمی «

۵ ... مروری بر مدل‌سازی و شبیه‌سازی رهایش دارو

حمیدرضا غفوری طالقانی، حامد سلیمی‌کناری

۱۷ ... اثر نانو ساختارهای کربنی بر خواص حرارتی

مجید حقیرمددی، احمدرضا بهرامیان

۲۷ ... آشنایی با فوم‌های ترکیبی و خواص آن‌ها

بهروز جعفری، احمدرضا فرمانی، امیر ارشاد لنگرودی، حمید صالحی مبارکه

۴۳ ... مروری بر تهیه، خواص و کاربردهای پلی‌اوره‌ها

سحر شجاعی، شهرام مهدی پور عطائی

۵۳ ... پلیمرهای قالب مولکولی به‌عنوان شناساگر مواد منفجره

عباس کبریت‌چی

۶۷ ... دندریمرها و پلیمرهای دندریتیک

سمانه السادات سجادی

۷۵ ... پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی بر پایه

فرهاد علیزادگان، سید مجتبی میرعابدینی، شهلا پاک‌کی‌فرد

... معرفی انجمن‌ها «

۸۳ ... انجمن علوم پلیمر هندوستان

هوری میوه‌چی

... تبلیغات «

۸۵ ...

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوبکی

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 . . .

نبايد غافل از اين واقعيت باشيم كه علم و دانش ثروت امروز بشر است و در يك نگاه واقع بينانه اگر بگوئيم امروزه علم سلاح هر كشوري است پر بيراه ننگفته ايم چرا كه اين علم است كه هم نشان از پويايي يك جامعه مي دهد و هم ثمره اي از جنس بي نيازي را بدنبال دارد.

در اين ميان علم پليمر علمي است كه در تمامي زمينه ها شاخه دو انيده است. با نظر به وجود نشریات مختلف و متنوع و اين كه در عصر ارتباطات آشنائي و دسترسي به اطلاعات در دنياي مجازي به سرعت غير قابل باوري رسيده است، منتشر كردن، نشریه اي كه فصل نامه است با اما و اگرهای فراوان روبرو بود. از اهداف اين فصل نامه مشاركت هدف مند در توسعه مرزهای دانش و توليد جهاني آن است كه يكي از راهبردهای اين هدف گسترش و توسعه كمی و کیفی مقالات علمي - ترویجی است. حمايت بيكران شما با ارسال مقالات با ارزشتان ما را در اين راه بيش از بيش ثابت قدم كرد. بر خود لازم می دانيم تا با بكار بستن تمام تلاش خودمان اين حمايت را ارج نهميم.

از كلييه صاحب نظران محترم دعوت به عمل می آوريم كه ضمن همكاري با اين مجله با پيشنهادات سازنده خود، ما را در هر چه بهتر شدن كيفيت نشریه " پژوهش و توسعه فناوری پليمر ايران " ياری دهند.

مروری بر مدل سازی و شبیه سازی رهایش دارو از هیدروژل

حمیدرضا غفوری طالقانی، حامد سلیمی کناری*
مازندران، دانشگاه مازندران، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده ...

امروزه پیشرفت های فراوانی در ارتباط با فناوری های انتقال و رهایش کنترل شده دارو صورت گرفته است. حامل های نوین رهایش دارو بر پایه پلیمر، با هدف تأمین نیازهای روزافزون در زمینه های دارویی و پزشکی، طراحی و ساخته شده اند. هدف از این مطالعه ارائه دید کلی از اصول بنیادی و روش های مدل سازی رهایش دارو از سامانه های هیدروژلی است. مدل سازی ریاضی با شناسایی عامل های کلیدی و سازوکارهای مولکولی رهایش، نقش مهمی در تسهیل طراحی سامانه های دارورسانی، ایفا می کند. در این مقاله، ابتدا به نقش برجسته هیدروژل ها در رهایش کنترل شده، سازوکار رهایش مولکولی و معیارهای طراحی هیدروژل برای کاربردهای رهایش کنترل شده، پرداخته می شود. سپس چندین سازوکار برای توصیف رهایش مولکولی از سامانه های پلیمری هیدروژل از جمله رهایش کنترل شده با نفوذ، تورم و رهایش کنترل شده شیمیایی توضیح داده می شود. همچنین هندسه دستگاه، مفروضات و محدودیت ها و معادلات به دست آمده برای هر کدام از سامانه ها آورده شده است. بخش پایانی مقاله بر سامانه های هیدروژلی در حال ظهور و چالش های مرتبط با مدل سازی این سامانه ها متمرکز شده است.

واژه های کلیدی:

هیدروژل
رهایش دارو
مدل سازی
رهایش کنترل شده

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

h.Salimi@umz.ac.ir

۱ مقدمه

زمینه تولید شده است [۳]. هیدروژل را می‌توان از پلیمرهای طبیعی نظیر کیتوسان، آلژینات، فیبرین و ... یا پلیمرهای مصنوعی مانند وینیل استات، آکرلیک اسید، هیدروکسی اتیل متاکریلات و ... تهیه کرد. هیدروژل‌هایی که از پلیمرهای طبیعی ساخته می‌شوند زیست‌سازگار هستند اما ممکن است خواص مکانیکی خوبی نداشته باشند [۴].

۳ انواع هیدروژل

هیدروژل‌ها بر اساس ویژگی‌ها و خواص فیزیکی و کاربردی که دارند طبقه‌بندی می‌شوند. از نظر نوع کاربرد، هیدروژل‌ها را می‌توان به سه دسته کلی: هیدروژل‌های هوشمند، هیدروژل‌های زیست‌سازگار و هیدروژل‌های بالینی تقسیم‌بندی کرد.

هیدروژل‌های هوشمند، هیدروژل‌های پاسخ‌گو به تحریک‌های خارجی مانند pH، دما و ... هستند. پاسخ هیدروژل‌های هوشمند عموماً از طریق افزایش یا کاهش میزان تورم و در نتیجه تغییر حجم هیدروژل صورت می‌گیرد. این خصوصیت در صنایع پزشکی و دارویی بسیار کاربردی و تأثیرگذار است.

هیدروژل‌های زیست‌تخریب‌پذیر، زمانی که تحت شرایط محیطی قرار می‌گیرند، به تدریج تخریب می‌شوند. این نوع هیدروژل‌ها در مهندسی بافت و طراحی جایگزین‌های بافت‌ها کاربرد فراوانی داشته، نیاز به جراحی‌های اضافی برای بازبازی ژل کاشته شده را از بین می‌برند. سازوکار تخریب این هیدروژل‌ها متفاوت است. برخی از آن‌ها از طریق آبکافت و برخی دیگر به وسیله آنزیم تخریب می‌شوند [۵].

یکی از ضعف‌های استفاده از هیدروژل‌های مصنوعی و برخی از هیدروژل‌های طبیعی برای کاربردهای بالینی، این است که این هیدروژل‌ها دارای بخش‌های زیستی تشخیصی نیستند و نمی‌توانند در فعالیت‌های سلولی تأثیرگذار باشند. برای رفع این مشکل، می‌توان از بخش‌های زیستی مانند آرژنین-گلیسین-آسپارتیک اسید (Arginine-Glycine-Aspartic Acid) و تری پتید برگرفته شده از فیبرونکتین (Fibronectin) در زنجیره‌های پلیمری منفعل استفاده کرد تا هیدروژل‌های زیست‌فعال برای کاربردهای مهندسی بافت ساخته شود [۶]. حضور این لیگاندهای زیست‌فعال در زنجیره اصلی هیدروژل می‌تواند باعث افزایش کارایی آن، به خصوص در زمینه زیست‌پزشکی شود.

روش‌های گوناگونی از گذشته تا کنون برای دارورسانی به نقاط مختلف بدن ارائه شده است. دارورسانی از طریق سامانه گوارشی، مخاط، انتقال دارو از طریق بینی و سامانه‌های تزریقی و تنفسی و ... از جمله این روش‌ها است. هر کدام از این روش‌ها مزایا و معایبی دارند. امروزه سامانه‌های دارورسانی هوشمند کاربردهای زیادی در زمینه علوم و مهندسی داروسازی دارند. در تهیه این سامانه‌ها اغلب از مواد پلیمری و هیدروژل‌های هوشمند استفاده می‌شود. به منظور دستیابی به رهایش دقیق و کنترل‌شده دارو، طراحی هوشمند شبکه پلیمری و مدل‌سازی دقیق الگوی رهایش دارو بسیار لازم و ضروری است. در این مقاله پیشرفت‌های اخیر در توسعه مدل‌های ریاضی برای پیش‌بینی کمی رهایش دارو از سامانه‌های پلیمری از جمله هیدروژل و نقش اساسی این مدل‌ها، در طراحی سامانه‌های دارورسانی جدید مورد بررسی قرار می‌گیرد.

بر اساس مشخصات فیزیکی یا شیمیایی پلیمر، انواع مختلف فرآیندهای انتقال جرم می‌تواند در کنترل رهایش دارو نقش داشته باشد که ممکن است شامل نفوذ آب به سامانه، نفوذ دارو به خارج از سامانه، انحلال دارو، تورم پلیمر، فرسایش ماتریس اولیه، اثرات اسمزی و پدیده‌های مختلف دیگر باشد [۱]. اگر چند مورد از این فرآیندها به ترتیب رخ دهد، فرایندی که بسیار آهسته‌تر از بقیه باشد، مرحله محدودکننده سرعت برای کل توالی محسوب می‌شود. بنابراین، شرح ریاضی سرعت یا نرخ رهایش دارو را می‌توان بسیار ساده‌تر بیان کرد و تنها آهسته‌ترین مرحله انتقال جرم در نظر گرفته شود. انتقال جرم به وسیله نفوذ تقریباً همیشه در کنترل رهایش دارو نقش دارد. در موارد مختلف، نفوذ دارو، مرحله غالب است و در دیگر موارد دارای نقش اندکی است [۲].

۲ تعریف هیدروژل

هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری سه بعدی هستند که توانایی جذب مقدار زیادی از آب را داشته و به دلیل اتصال عرضی شیمیایی یا فیزیکی، در محلول‌های آبی، نامحلول هستند. هیدروژل‌ها کاربردهای زیادی در صنایع غذایی، دارویی، پزشکی، مهندسی بافت و ... دارند. از میان کاربردهای ذکر شده، سامانه‌های هیدروژلی رهایش دارو بیشتر مورد توجه قرار گرفته و تاکنون چندین محصول تجاری نیز در این

۴ سازوکارهای رهایش دارو از هیدروژل

بر اساس مشخصات فیزیکی یا شیمیایی هیدروژل، سازوکار رهایش دارو می‌تواند مطابق با سه فرآیند اصلی دسته بندی شود، که عبارتند از:

۱- نفوذ دارو از پلیمر تخریب ناپذیر (سامانه نفوذ-کنترلی)

۲- نفوذ افزایش یافته به دلیل تورم پلیمر (سامانه تورم-کنترلی)

۳- رهایش دارو به دلیل تخریب و فرسایش پلیمر (سامانه فرسایش-کنترلی)

در همه این سامانه‌ها، پدیده نفوذ همواره وجود دارد. به همین دلیل، مدل کنترل شده با نفوذ، کاربردی‌ترین مدل برای توصیف سازوکار رهایش دارو از هیدروژل است. در مدل رهایش کنترل شده با نفوذ، معمولاً از قانون نفوذ فیک با ضرایب نفوذ ثابت یا متغیر استفاده می‌شود. به طور کلی، نفوذپذیری دارو یا به صورت تجربی تعیین می‌شود یا با استفاده از نظری حجم آزاد (Free Volume Theory)، هیدرودینامیک، یا نظریه‌های مبتنی بر انسداد تخمین زده می‌شود [7]. سازوکارهای کنترل شده با تورم، زمانی رخ می‌دهد که نفوذپذیری دارو سریع‌تر از تورم هیدروژل است. رهایش کنترل شده شیمیایی، برای توصیف سامانه‌هایی به کار می‌رود که به همراه انجام واکنش در هیدروژل حامل دارو باشند. معمول‌ترین این واکنش‌ها در سامانه‌های انتقال هیدروژلی، واکنش شکست زنجیره‌های پلیمر از طریق تخریب به وسیله آنزیم یا از طریق آبکافت یا دیگر واکنش‌های برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر شبکه پلیمر با داروی قابل رهایش است [8].

برای شبکه پلیمری زیست‌تخریب ناپذیر، رهایش دارو به دلیل اختلاف غلظت ایجاد شده از طریق نفوذ یا تورم شبکه انجام می‌شود (نفوذ افزایش یافته). برای شبکه پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر، رهایش معمولاً با آبکافت زنجیره‌های پلیمری که منجر به فرسایش شبکه می‌شود کنترل خواهد شد. البته ممکن است هنگامی که فرسایش کند باشد پدیده نفوذ همچنان کنترل کننده باشد. در هر صورت این دسته بندی‌ها به مدل‌های ریاضی این امکان را می‌دهد تا به طرق مختلف برای سامانه‌های گوناگون توسعه داده شوند.

۵ سامانه‌های رهایش کنترل شده توسط نفوذ

نفوذ دارو به داخل هیدروژل‌های بسیار متورم به بهترین شکل به وسیله‌ی قانون نفوذ فیک یا معادله‌های استفان - ماکسول توصیف شده است [9]. سامانه‌های

رهایش کنترل شده توسط نفوذ، به دو دسته مخزنی و ماتریسی طبقه‌بندی می‌شوند. در سامانه مخزنی که به آن سامانه هسته-پوسته (Core-Shell System) نیز گفته می‌شود، دارو در هسته مخزن قرار گرفته و پلیمر، پوسته را تشکیل می‌دهد و این دو از لحاظ فیزیکی کاملاً مجزا هستند. در سامانه ماتریسی که سامانه یکپارچه (Monolithic System) نیز نامیده می‌شود، دارو و پلیمر به طور یکنواخت در سراسر سامانه توزیع شده‌اند. علاوه بر این، سامانه‌های مخزنی خود به دو دسته تقسیم‌بندی می‌شود: سامانه‌های مخزنی با منبع متغیر و سامانه‌های مخزنی با منبع ثابت [10].

در سامانه‌های مخزنی با منبع متغیر، غلظت اولیه دارو کمتر از مقدار انحلال پذیری دارو است. این بدین معنی است که دارو به صورت مولکولی در ماده تشکیل دهنده هسته پخش شده است و به محض نفوذ آب در سامانه، بخش‌هایی از دارو به سرعت حل می‌شوند. هنگامی که این سامانه‌ها با جریان آبی بدن تماس پیدا می‌کنند، آب به درون سامانه نفوذ پیدا کرده، دارو حل می‌شود و مولکول‌های حل شده دارو از طریق غشایی که دارو را احاطه کرده، از سامانه خارج می‌شوند. از آنجا که هیچ داروی مازادی در هسته وجود ندارد، مولکول‌های منتشر شده دارو جایگزین نمی‌شوند، بنابراین غلظت دارو در داخل سامانه با گذشت زمان کاهش می‌یابد. به همین دلیل این نوع سامانه «سامانه مخزنی با منبع متغیر» نامیده می‌شود. در سامانه‌های مخزنی با منبع ثابت، برعکس حالت قبل، غلظت ابتدایی دارو بیشتر از میزان حلالیت دارو است. این بدان معنی است که با نفوذ آب به درون سامانه تمام دارو حل نمی‌شود. بنابراین، محلول داروی اشباع در هسته تشکیل شده، مولکول‌های رها شده دارو توسط داروی اضافی باقی مانده جایگزین می‌شوند. در نتیجه، غلظت دارو در داخل سامانه ثابت باقی می‌ماند.

با توجه به توضیحات ارائه شده، برای سامانه‌های مخزنی، قانون اول نفوذ فیک می‌تواند برای توصیف رهایش دارو از طریق غشا، مورد استفاده قرار گیرد:

اولین قانون نفوذ فیک:

$$F = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

که در آن F نرخ انتقال در واحد سطح (شار)، C غلظت دارو و D نشان دهنده ضریب نفوذ است.

تحت شرایط پایدار، رابطه (۴) را نتیجه می‌دهد:

$$J = \frac{(c_1^m - c_2^m)D}{L} \quad (4)$$

که L ضخامت غشا است، اگر چه غلظت بخش‌های بالادست و پایین‌دست در داخل غشا معلوم نیستند، معادله (۴) را می‌توان برای مقادیر معلوم غلظت دارو در بخش‌های بالادست و پایین‌دست به صورت زیر نوشت:

$$J = \frac{K(c_1 - c_2)D}{L} \quad (5)$$

که K ضریب تفکیک بین مایع و پلیمر است. این ضریب مستقل از غلظت مکانی در نظر گرفته شده، به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$K = \frac{\text{غلظت در پلیمر}}{\text{غلظت در مایع}} \quad (6)$$

با توجه به $J = \frac{dM_t/dt}{S}$ ، معادله (۵) را می‌توان به شکل زیر بازنویسی کرد:

$$\frac{dM_t}{dt} = \frac{K(c_1 - c_2)SD}{L} \quad (7)$$

که M_t مقدار داروی نفوذ یافته از طریق غشا در زمان t ، $\frac{dM_t}{dt}$ نرخ رهایش دارو و S سطح مقطع غشا است. با انتگرال‌گیری از معادله (۷) داریم:

$$M_t = \frac{K(c_1 - c_2)SDt}{L} \quad (8)$$

اگر چه ضخامت غشا معلوم نیست اما با جای‌گذاری عوامل دیگر داریم:

$$M_t = P(c_1 - c_2)S_t \quad (9)$$

اگر شرایط را سینک کامل فرض کنیم (یعنی $c_2=0$)

$$M_t = P c_1 S_t \quad (10)$$

$$M_t = \frac{K c_1 SDt}{L} \quad \text{یا}$$

برای سایر هندسه‌ها (استوانه‌ای یا کروی) روش مشابهی برای به دست آوردن نرخ رهایش و میزان تجمعی نرخ رهایش در زمان، می‌توان اعمال کرد.

قانون دوم نفوذ فیک (که می‌تواند از قانون اول فیک و ملاحظات موازنه جرم استخراج شود) به شکل زیر است:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (2)$$

که در آن C غلظت دارو، t نشان دهنده زمان و D ضریب نفوذ است. چنانچه ضریب نفوذ ثابت باشد، حل ریاضی ساده‌تر است. اگر به دلایلی از جمله فرسایش ماتریس، تورم پلیمر و یا تخریب، ضریب نفوذ وابسته به مکان و زمان باشد در این صورت، به طور کلی هیچ راه حل تحلیلی از قانون فیک نمی‌توان به دست آورد و باید راه حل‌های عددی و تقریبی مورد استفاده قرار گیرند [۱۱].

شرایط اولیه و مرزی، برای سامانه‌ها و شرایط مختلف رهایش دارو متفاوت خواهد بود. شرایط اولیه، بیان‌کننده توزیع اولیه گونه‌های نفوذ کرده در سامانه است. اگر این توزیع همگن باشد، طبیعتاً حل ریاضی ساده خواهد بود. شرایط مرزی، بیان‌کننده شرایط نفوذ در مرزهای سامانه رهایش دارو است. اگر اندازه ابعاد سامانه با زمان ثابت باشد، مرزها، ایستا نامیده می‌شوند. در مقابل، در مورد اندازه وابسته به زمان ابعاد سامانه، شرایط مرزی، متحرک نامیده می‌شود. اگر سامانه به طور قابل توجهی متورم شود، مرزها در حال حرکت به سمت خارج هستند. اگر سامانه به طور قابل توجهی حل یا نابود شود، مرزها به داخل حرکت می‌کنند. در مورد شرایط کامل سینک غلظت دارو در اطراف بالک مایع، می‌تواند نادیده گرفته شود. علاوه بر این، اگر رهایش به خوبی هم زده شده، لایه مرزی هم زده نشده باشد، مایع اطراف سامانه عموماً نازک خواهد بود. اگر مقاومت انتقال جرم درون سامانه رهایش دارو برای نفوذ دارو بسیار بالاتر از مقاومت انتقال جرم در لایه مرزی مایع باشد، می‌توان مورد دوم را نادیده گرفت [۱۲].

قانون اول فیک در شرایطی که نفوذ، کنترل‌کننده باشد، مقدار مولکول‌های داروی عبور کننده از غشا به شرح زیر است:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3)$$

که J جریان مولکول‌های دارو، c غلظت دارو در غشا فاصله انتقال بین غشا و D ضریب نفوذ دارو در غشا است. علامت منفی در معادله نشان می‌دهد که حرکت دارو از ناحیه با غلظت بالا به سمت ناحیه با غلظت پایین اتفاق می‌افتد. انتگرال‌گیری از معادله (۳) بر روی ضخامت غشا،

۵-۱ سامانه مخزنی با منبع فعالیت ثابت

جدول ۲ رهایش کسری و نرخ رهایش از سامانه‌های مخزنی با منبع متغیر

هندسه	مقدار داروی رهاشده	نرخ رهایش دارو
۱ تیغه	$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - e^{-SDKt/v_i L}$	$\frac{dM_t}{dt} = \frac{SDK C_i}{L} e^{-SDKt/v_i L}$
۲ استوانه	$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - e^{-2DKt/a^2 \ln(b/a)}$	$\frac{dM_t}{dt} = \frac{2\pi hDKC_i}{Ln(b/a)} e^{-2DKt/a^2 \ln(b/a)}$
۳ کره	$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - e^{-3bDKt/a^2(b-a)}$	$\frac{dM_t}{dt} = \frac{4\pi abDKC_i r_i}{b-a} e^{-3bDKt/a^2(b-a)}$

که M_t و M_∞ به ترتیب مجموع مقدار داروی رهایش یافته در زمان t و زمان بی نهایت، S سطح مقطع و D ضریب نفوذ دارو در داخل غشا، V حجم مخزن، K ضریب تفکیک دارو بین غشا و مخزن را نشان می‌دهد [۱۲].

۵-۳ سامانه‌های ماتریسی (یکپارچه)

برخلاف سامانه‌های مخزنی، در سامانه‌های یکپارچه، دارو به طور کامل از غشای پلیمری جدا نشده و کم و بیش در داخل آن به صورت همگن توزیع شده است. برای سامانه ماتریسی که در آن دارو به طور یکنواخت در سراسر ماتریس پراکنده شده، نفوذ دارو در حالت ناپایدار در ماتریس یک‌بعدی را می‌توان با استفاده از قانون دوم فیک توصیف کرد [۱۳]، جدول ۳.

جدول ۳ رهایش دارو از سامانه‌های یکپارچه

هندسه	مقدار داروی رهاشده
۱ تیغه	$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp[-D(2n+1)^2 \pi^2 t]}{(2n+1)^2}$
۲ استوانه	$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{32}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{q_n^2} \exp\left(-\frac{q_n^2}{R^2} Dt\right) \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(2p+1)^2} \exp\left(-\frac{(2p+1)^2 \pi^2}{H^2} Dt\right)$
۳ کره	$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{n^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp[-Dn^2 \pi^2 t / R^2]}{n^2}$

همان‌طور که اشاره شد، به محض اینکه این سامانه‌ها در تماس با مایعات آبی بدن قرار گیرند، آب به درون سامانه نفوذ کرده، به سرعت قسمت‌هایی از دارو را حل می‌کند و داروی حل شده از مسیر غشا به بیرون نفوذ می‌کند. با فرض این‌که در مرحله بعد، نرخ آزاد سازی، مرحله محدود کننده باشد، معادلات زیر را می‌توان به دست آورد، جدول ۱. این معادلات تا زمانی که داروی حل نشده اضافی در مرکز قرص وجود داشته باشد، معتبر هستند:

جدول ۱ مقدار رهایش دارو و نرخ رهایش در سامانه‌های مخزنی با منبع ثابت

هندسه	مقدار داروی رهاشده	نرخ رهایش دارو
۱ تیغه	$M_t = \frac{SDK C_s}{L} t$	$\frac{dM_t}{dt} = \frac{SDK C_s}{L}$
۲ استوانه	$M_t = \frac{2\pi hDKC_s}{Ln(r_o/r_i)} t$	$\frac{dM_t}{dt} = \frac{2\pi hDKC_s}{Ln(r_o/r_i)}$
۳ کره	$M_t = \frac{4\pi DKC_s r_o r_i}{r_o - r_i} t$	$\frac{dM_t}{dt} = \frac{4\pi DKC_s r_o r_i}{r_o - r_i}$

در این روابط، M_t مقدار داروی نفوذ یافته از طریق غشا در زمان t ، $\frac{dM_t}{dt}$ نرخ رهایش دارو، S سطح مقطع غشا، K ضریب تفکیک دارو بین غشا و مخزن، D ضریب نفوذ، C غلظت دارو در غشا و r_i و r_o شعاع داخلی و بیرونی و H طول استوانه را نشان می‌دهد [۱۲].

۵-۲ سامانه مخزنی با منبع فعالیت متغیر

در این سامانه‌ها، به محض نفوذ آب بخش‌هایی از دارو به سرعت حل می‌شوند. از آنجا که انحلال دارو نسبت به نفوذ دارو سریع‌تر است، در مدل‌سازی ریاضی از این مرحله می‌توان چشم‌پوشی کرد و تنها نیاز است که مرحله نفوذ دارو از غشا در تجزیه تحلیل‌های ریاضی در نظر گرفته شود. با در نظر گرفتن این فرضیات، قانون نفوذ فیک را با توجه به هندسه مورد نظر می‌توان اعمال کرد. تحت این شرایط معادلات مندرج در جدول ۲ برای هندسه‌های مختلف به دست آمده است.

جدول ۴ رهایش دارو از سامانه‌های یکپارچه با استفاده از تقریب زمان‌های کوتاه و بلند

\hat{M}_t	هندسه	تقریب	مقدار داروی ره‌اشده
۱	تیغه	زمان‌های کوتاه	$\frac{M_t}{M_\infty} = 4\left(\frac{Dt}{\pi L^2}\right)^{1/2}$
		زمان‌های بلند	$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{L^2}\right)^{1/2}$
۲	استوانه	زمان‌های کوتاه	$\frac{M_t}{M_\infty} = 4\left(\frac{Dt}{\pi R^2}\right)^{1/2} - \frac{Dt}{R^2}$
		زمان‌های بلند	$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{4}{(2.405)^2} \exp\left(-\frac{(2.405)^2 Dt}{R^2}\right)$
۳	کره	زمان‌های کوتاه	$\frac{M_t}{M_\infty} = 6\left(\frac{Dt}{\pi R^2}\right)^{1/2} - \frac{3Dt}{R^2}$
		زمان‌های بلند	$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{R^2}\right)$

سلولز (HPMC) است. قرص‌های HPMC که در آن‌ها دارو بارگذاری شده است، ماتریس‌های سه بعدی آب‌دوستی هستند که در حالت خشک، به صورت شیشه‌ای هستند. پس از مصرف از طریق دهان، پلیمر HPMC مایع را جذب می‌کند، با رسیدن به دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)، انتقال فاز سریعی از حالت شیشه‌ای به حالت کشسان اتفاق می‌افتد که موجب رهایش منظم داروهای بارگذاری شده می‌شود. نرخ رهایش دارو به وسیله‌ی نرخ انتقال آب و ضخامت لایه ژل، مدل شده‌اند.

قانون توانی تجربی که برای توصیف رهایش کنترل شده دارو توسط نفوذ از ماتریس‌های هیدروژل استفاده شده است، می‌تواند به طور جامع در سامانه‌های رهایش کنترل شده توسط تورم نیز استفاده شود [۱۴]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_1 t^m + k_2 t^{2m} \quad (11)$$

در اینجا، k_1 و k_2 و m ثابت هستند. عبارات موجود در طرف راست معادله ۱۱، به ترتیب سهم نفوذ و آسودگی پلیمر را در الگوی رهایش بیان می‌کنند. این رابطه‌ی

در این روابط، M_t و M_∞ مقادیر داروی رها شده به ترتیب در زمان t و زمان بی نهایت، D ضریب نفوذ دارو در داخل سامانه، L ضخامت کل فیلم، R شعاع کره یا استوانه و H ارتفاع استوانه را نشان می‌دهد [۱۲]. سری‌های نامحدود توابع نمایی در این معادلات استفاده شده‌اند. برای اجتناب از ظهور آن‌ها، جایگذاری تقریب‌های کوتاه مدت و بلند مدت مندرج در جدول ۴ ممکن است به کار روند.

۶ سامانه‌های رهایش کنترل شده توسط تورم

سازوکار دیگر برای رهایش دارو، رهایش کنترل شده توسط تورم است. هیدروژل‌ها ممکن است در حالت تورم، دستخوش انتقال فاز از حالت شیشه‌ای، به حالت کشسان شوند. در حالت شیشه‌ای مولکول‌های گیر افتاده بی حرکت باقی می‌مانند و در حالت کشسان، مولکول‌ها به سرعت نفوذ می‌کنند. در این سامانه‌ها نرخ رهایش مولکول به نرخ تورم ژل وابسته است. مثالی از سامانه‌های رهایش کنترل شده دارو توسط تورم، هیدروکسی پروپیل متیل

تخریب‌پذیر متصل شده‌اند، سینتیک تخریب ژل ممکن است نقش قابل توجهی در تعیین الگوی رهایش دارو ایفا کند [۱۹].

دیگر سامانه‌های کنترل‌شونده توسط سینتیک هنگامی رخ می‌دهند که رهایش دارو به وسیله‌ی فرسایش سطحی ماتریس پلیمری صورت گیرد. برای شبکه‌های پلیمری آب‌گریز، فرسایش سطحی هنگامی اتفاق می‌افتد که نرخ انتقال آب به داخل پلیمر بسیار آرام‌تر از نرخ آبکافت پیوند باشد. آب زیاد موجود در هیدروژل‌ها موجب می‌شود فرسایش سطحی فقط در سامانه‌هایی با تخریب آنزیمی اتفاق افتد که در آن انتقال آنزیم به داخل ژل آرام‌تر از نرخ تخریب آنزیمی است.

اکثر مدل‌هایی که سامانه‌های فرسایش سطحی را مورد بررسی قرار داده‌اند، براساس پلیمرهای با قابلیت تخریب آبکافتی هستند. با این وجود، این رابطه‌ها را می‌توان برای سامانه‌های هیدروژل فرسایش سطحی با قابلیت تخریب آنزیمی نیز به کار برد. ماتریس‌های فرسایش سطحی، برای کاربردهای رهایش دارو، بسیار مفید هستند، زیرا یکپارچگی ساختاری حامل در زمان رهایش دارو حفظ شده، با انتخاب هندسه مناسب برای حامل، می‌توان به رهایش مرتبه صفر مولکول‌های کپسوله شده دست یافت [۲۰].

هافنبرگ مدل رهایش دارو یی را توسعه داد که در آن رهایش تنها به نرخ‌های فرسایش ماتریس بستگی دارد. این مدل رهایش از حامل‌هایی با فرسایش سطحی، با اندازه اولیه a (شعاع هندسه کروی یا استوانه‌ای و نصف ضخامت ورقه) و غلظت دارو را c_0 توصیف می‌کند:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \left[1 - \frac{k_0 t}{C_0 a} \right]^n \quad (12)$$

در این معادله k_0 ثابت آسودگی پلیمر، c_0 غلظت تعادلی نفوذ کننده در ماتریس پلیمر، a شعاع کره (یا استوانه یا نصف ضخامت ورقه) و n فاکتور هندسی (برای ورقه، $n=1$ ، برای استوانه، $n=2$ ، برای کره، $n=3$) است.

۷-۲ رهایش کنترل‌شده توسط واکنش و نفوذ

اکثر مدل‌های ارائه شده برای رهایش دارو از شبکه‌های هیدروژلی، تنها یکی از سازوکارهای نفوذ، تورم یا تخریب را در نظر می‌گیرند. این موضوع اگرچه در اکثر

تجربی برای شرایط مرزی متحرک که در آن ژل به صورت ناهمگن با نفوذ متورم شده، به کار نمی‌رود و برای توصیف این شرایط معادلات دیگری توسعه یافته‌اند [۱۵].

۷ سامانه‌های رهایش کنترل‌شده شیمیایی

علاوه بر سامانه‌های رهایش کنترل‌شده توسط نفوذ و تورم که قبلاً بحث شد، نوع سوم سازوکار رهایش مولکولی، رهایش کنترل‌شده شیمیایی است. این سازوکار به دو دسته تقسیم می‌شود: (۱) رهایش کنترل‌شده توسط سینتیک، که در آن تخریب پلیمر، مرحله تعیین‌کننده سرعت بوده، عامل نفوذ ناچیز فرض شده است و (۲) رهایش کنترل‌شده توسط نفوذ و واکنش که در آن، علاوه بر واکنش (به عنوان مثال تخریب پلیمر و برهم‌کنش پروتئین و دارو) نفوذ نیز باید در نظر گرفته شود [۱۶].

۷-۱ رهایش کنترل‌شده توسط سینتیک

دو نوع سامانه رهایش کنترل‌شده توسط سینتیک وجود دارد: سامانه‌هایی با زنجیره آویزان (پرودراگ‌ها) و سامانه‌های فرسایش سطحی (Surface Eroding). در سامانه‌های با زنجیره آویزان، داروها به صورت کووالانسی به وسیله جداکننده‌های قابل شکست به شبکه هیدروژلی، متصل شده‌اند و رهایش دارو به وسیله نرخ شکست پیوند این جداکننده‌ها کنترل می‌شود. در سامانه‌های فرسایش سطحی، رهایش دارو به وسیله نرخ فرسایش سطح کنترل می‌شود. پرودراگ‌ها یا اتصال پلیمر - دارو برای افزایش اثربخشی درمانی دارو، طراحی شده‌اند [۱۷].

به طور کلی، رهایش پرودراگ‌هایی که اتصال‌های کووالانسی دارند، با نرخ تخریب اتصال پلیمر - دارو تعیین می‌شود. اکثر این اتصال‌ها به گونه‌ای طراحی شده‌اند که از طریق آب‌کافت تخریب شوند. در نتیجه می‌توان نرخ‌های تخریب و رهایش را به وسیله رابطه‌های سینتیکی نسبتاً ساده مرتبه اول مشخص کرد [۱۸]. با این وجود، در کاربردهای ویژه، بهتر است پیوندهای جداکننده به گونه‌ای طراحی شوند که بطور آنزیمی نیز قابل شکست باشند. عموماً سینتیک رهایش این گونه مواد بسیار پیچیده است. به علاوه، در بعضی موارد که پرودراگ‌ها به ماتریس‌های هیدروژلی

ظهور و همچنین چالش‌های مرتبط با این سامانه‌ها بحث شده است.

۸ هیدروژل‌های تخریب‌پذیر

برای اغلب کاربردهای زیست پزشکی، هیدروژل‌های زیست‌تخریب‌پذیر، بیش از ژل‌های غیر قابل تخریب، مطلوب هستند. چرا که آن‌ها در مدت زمان اقامت بالینی، تحت شرایط نسبتاً معتدلی تخریب می‌شوند. مدل‌سازی ریاضی رهایش مولکول، اطلاعات زیادی را برای تسهیل طراحی هیدروژل‌های تخریب‌پذیر و شناسایی عامل‌های کلیدی الگوهای رهایش مولکول، فراهم کرده است. با این حال، به منظور پیش‌بینی دقیق الگوهای خاص رهایش مولکول که با بسیاری از هیدروژل‌های تخریب‌پذیر آنزیمی در کاربردهای رهایش قبلی موجود نیستند، باید گنجانده شوند. به عنوان مثال هیدروژل‌های تخریب‌پذیر آنزیمی در کاربردهای رهایش کنترل شده اهمیت زیادی دارند. یکی از چالش‌های مربوط به این دسته جدید از هیدروژل‌ها این است که چگونه میزان تولید آنزیم (مثلاً MMP ها) را به وسیله سلول‌های مهاجمی مدل‌سازی کنیم. غلظت آنزیم تعیین می‌کند که آیا تخریب ژل از طریق فرسایش سطح (نرخ واکنش آنزیم/بستر بیشتر از نرخ انتقال آنزیم) رخ می‌دهد یا تخریب توده (نرخ انتقال آنزیم بیشتر از نرخ واکنش آنزیم/سوبسترا). بنابراین، پیش‌بینی دقیق تخریب ژل و رهایش مولکول از هیدروژل‌های قابل تخریب آنزیمی تا حد زیادی به درستی درک فیزیولوژی سلولی و برهمکنش مواد - سلول و درستی ترکیب این پدیده‌ها در مدل کمی همراه با انتقال مولکول و سینتیک آنزیم-سوبسترا بستگی دارد [۲۲].

۹ هیدروژل‌های هوشمند

هیدروژل‌های حساس به عامل تحریک، سامانه‌های هیدروژلی پیشرفته دیگری هستند که تحت طراحی هوشمند، می‌توانند تغییرات را در محیط بدن موجود زنده احساس کرده، از این تحریک‌ها برای اصلاح نرخ رهایش دارو استفاده کنند. این هیدروژل‌ها بسیار متفاوت از هیدروژل‌های منفعل بوده، قادر هستند تغییر در خواص محیطی مانند pH و درجه حرارت را تشخیص داده، به این تغییرات پاسخ دهند. این قابلیت

موارد واقع بینانه نیست، اما روشی برای ساده‌سازی مدل است و در اکثر مواقع، راهی برای به دست آوردن تناسب منطقی با نتایج تجربی به شمار می‌رود. با طراحی سامانه‌های بسیار پیچیده رهایش دارو، برای تأمین نیازهای روزافزون برای رهایش پیشرفته دارو و مهندسی بافت، فرض سازوکار غالب رهایش، چندان مناسب نخواهد بود. چشم‌پوشی از اثرات توأمان نفوذ و تخریب در داخل ماتریس‌های هیدروژل، به انحراف‌های قابل توجه در هنگام مقایسه نتایج مدل‌سازی و تجربی منجر خواهد شد. برای پیش‌بینی رهایش پروتئین از شبکه‌های پلیمری تخریب‌پذیر در سطح میکروسکوپی، روش‌های مدل‌سازی آماری که تغییرات همگنی را در ویژگی‌های ژل فرض می‌کند و شبیه‌سازی‌های مونت کارلو مورد استفاده قرار گرفته است. به عنوان نمونه لانگر و همکارانش شبیه‌سازی‌های مونت کارلو را برای پیش‌بینی فرسایش پلیمر و رهایش مونومر توسعه داده‌اند. اگرچه این کار برای سامانه‌های هیدروژلی نبوده اما محاسبه توزیع‌های تخلخل در داخل پلیمر را ممکن ساخته و در پیش‌بینی دارو و رهایش مونومر تخریب شده، مفید بوده است. شبیه‌سازی مونت کارلو برای توصیف تغییرات ریخت‌شناسی شبکه خوب است، با این وجود این شبیه‌سازی هیچ اطلاعاتی در زمینه‌ی رهایش مولکولی ارائه نمی‌کند [۲۱].

اگر چه شبیه‌سازی ریاضی به طور گسترده برای پیش‌بینی و طراحی بهتر سامانه‌های هیدروژل انجام شده است، هنوز چالش‌های بسیاری در ارتباط با مدل‌سازی پدیده‌های رهایش دارو و پیش‌بینی دقیق الگوهای رهایش از سامانه‌های هیدروژل پیچیده وجود دارد. درک بنیادی از فرآیندهای رهایش دارو، اولین قدم به سوی توسعه مدل ریاضی مناسب است. انتقال جرم، رهایش دارو را از داخل هیدروژل به محیط اطراف کنترل می‌کند. عوامل متعددی از جمله چگالی اتصالات عرضی شبکه، میزان تورم، اندازه و بار مولکول‌های کپسوله شده و برهمکنش‌های فیزیکی بین این مولکول‌ها با یکدیگر و با ماتریس پلیمری، انتقال جرم مولکول‌های کپسوله شده را تحت تأثیر قرار می‌دهد. سینتیک یا ترمودینامیک لیگاند متصل به دارو را نیز باید دانسته و برای پیش‌بینی رهایش کنترل شده مولکول‌های کپسوله شده تعیین شود. در این بخش، طراحی شبکه و مدل‌سازی ریاضی تعدادی از هیدروژل‌های در حال

نفوذ فیک هستند. اندازه و هندسه ذرات همانند مساحت سطح، مهمترین عامل‌ها در این نوع مدل‌سازی هستند. علاوه بر این، قابلیت نفوذ مولکول، باید به دقت تعیین شود. همانند دیگر سامانه‌های رهایش کنترل شده با نفوذ، روابط تجربی ساده‌ای برای برآورد قابلیت نفوذ مولکول استفاده شده‌اند [۳۰].

روش دیگر مدل‌سازی رهایش مولکول از میکروکره‌های هیدروژل، شبیه‌سازی مونت کارلو است. اعتبار این روش برای توصیف رفتار رهایش مولکول‌ها در سامانه‌های میکروکره‌های قابل تخریب ثابت شده است و به طور گسترده در شبکه‌های پلیمری آب‌گریز مانند PLGA به کار گرفته می‌شود [۳۱]. ونسینک و همکارانش شبیه‌سازی مونت کارلو را برای پیش‌بینی رهایش پروتئین از میکروکره‌های قابل تخریب دکستران استفاده کرده‌اند [۳۲].

۱۱ تشکیل در جای هیدروژل‌ها

پیشرفت‌های اخیر در شیمی پلیمر و مهندسی هیدروژل، توسعه تشکیل در جای هیدروژل را برای کاربردهای دارو ترویج داده‌اند. از طریق طراحی هوشمند مونومرها/ماکرومرها با ویژگی‌های مورد نظر، محلول‌های پیش ساخته شده هیدروژل می‌توانند تزریق شوند و پس از آن در جا پلیمره شوند. این رهایش سل-ژل در جا، موجب می‌شود جراحی یا روش کاشت با کمترین حالت تهاجمی انجام شود. چند سازوکار با اتصال عرضی فیزیکی یا شیمیایی برای تشکیل شبکه در جا استفاده شده‌اند. از لحاظ فیزیکی، تشکیل در جای ژل‌ها توسط یکی از سازوکارهای زیر انجام شده است: اتصال هیدروژن، برهمکنش آب‌گریز-آب‌گریز، یا برهمکنش الکترواستاتیک. نقطه ضعف معمول اتصالات عرضی فیزیکی، این است که ژل‌هایی که به این گونه تشکیل شده‌اند ناپایدار هستند و ممکن است به سرعت و به طور غیرقابل پیش‌بینی متلاشی شوند. برای کاربردهای رهایش طولانی مدت دارو، روش‌های اتصال عرضی کووالانسی که تحت شرایط فیزیولوژیکی انجام شده‌اند، مانند پلیمره شدن نوری وینیل ماکرومرهای چندگانه، به دلیل تولید شبکه‌های هیدروژل نسبتاً با ثبات با قابلیت پیش‌بینی رفتارهای عمل تخریب در مقایسه با روش‌های اتصال عرضی فیزیکی مطلوب‌تر هستند [۳۳]. مدل‌سازی رهایش دارو از هیدروژل در جا

تشخیص، در بسیاری از کاربردهای زیست‌پزشکی جذاب بوده، چندین مقاله مروری در این زمینه منتشر شده است [۲۳، ۲۴]. از آنجا که حالت تورمی و غیر تورمی این هیدروژل‌ها توسط عامل تحریک خارجی کنترل می‌شود، بسیار مهم است که دینامیک تورم به منظور پیش‌بینی رهایش ماده حل شده، مدل‌سازی شود. چندین مقاله مروری منتشر شده است که به تفصیل، ساخت و کاربرد هیدروژل‌های حساس به تحریک را شرح می‌دهد [۲۵]. هیدروژل‌های حساس به یون یا به pH بیشترین ژل‌های حساس به تحریک هستند که مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

۱۰ سامانه‌های هیدروژلی رهایش دارو با ابعاد میکرو/نانو

در طول چند دهه گذشته، میکروکره‌های پلیمری و اخیراً نانوذرات، به طور گسترده‌ای برای رهایش هدفمند و تدریجی دارو همانند کپسوله کردن سلول، مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۶]. مطالعات متعددی به سمت استفاده از PLGA به عنوان ماتریس برای کپسوله کردن پروتئین‌ها، پپتیدها، DNA و داروهای با وزن مولکولی کوچک صورت گرفته است. با این حال، آب‌گریز بودن PLGA، به وجود آمدن محصولات تخریب اسیدی و همچنین فرآیندهای دشوار ساخت و کپسوله کردن میکرو/نانو ذرات PLGA، آن‌ها را به عنوان حامل برای زیست‌ماکرومولکول‌هایی مانند پروتئین و DNA نامطلوب می‌سازد [۲۷]. برای رفع این مشکلات، استفاده از میکرو/نانو ذرات ساخته شده از هیدروژل‌های آب‌دوست برای کپسوله کردن این زیست‌ماکرومولکول‌ها پیشنهاد شده است. این حامل‌ها می‌توانند در شرایط آزمایشگاهی ساخته شوند و سپس از طریق دهانی یا از مسیر بینی، مصرف شوند یا با حداقل حالت تهاجمی برای افزایش سازگاری به بیمار تزریق شوند [۲۸]. بحث کامل در مورد ساخت و کاربرد میکرو/نانو ذرات فراتر از محدوده این بررسی است و به خوانندگان توصیه می‌شود که برای کسب اطلاعات بیشتر به مراجع مربوط مراجعه کنند [۲۹].

دو مدل از انواع مدل‌های ریاضی برای پیش‌بینی رهایش مولکول از میکروکره‌های هیدروژل، مورد استفاده قرار گرفته است: (۱) مدل‌های نفوذ ماکروسکوپی و (۲) شبیه‌سازی میکروسکوپی مونت کارلو. برای مدل‌سازی ماکروسکوپی، کاربردی ترین مدل‌ها بر اساس قانون دوم

برای تشریح عددی رهایش دارو از سامانه‌های رهایش استفاده شوند و در برخی موارد، معادلات ساده پاسخگو نیستند. اگرچه مطالعات زیادی بر روی سازوکارهای رهایش مولکول انجام شده است، اما همچنان بسیاری از عامل‌ها در مدل‌های اخیر ناشناخته هستند یا با زمان و مکان تغییر می‌کنند. به منظور دقت پیش‌بینی الگوی رهایش دارو، باید همه این عامل‌ها مشخص باشند. کاهش بازده رهایش، اثرات انفجار، هندسه پیچیده و همبستگی ناشناخته بین رهایش در محیط آزمایشگاهی و محیط طبیعی، از جمله عواملی هستند که چالش‌های بزرگی برای توسعه مدل‌های ریاضی دقیق ایجاد می‌کنند. علاوه بر این، هر چقدر ابزارهای پیشرفته رهایش از جمله شبه هیدروژل‌ها، سامانه‌های میکروذرات و تشکیل ژل درجا توسعه یابند، روش‌های مدل‌سازی ریاضی دقیق‌تری نیز برای توصیف سازوکارهای حاکم بر رهایش مولکول از این سامانه‌ها مورد نیاز است. انتظار می‌رود با پیشرفت در فرمول‌بندی و فناوری رایانه، در آینده بهینه‌سازهای رایانه‌ای سامانه‌های رهایش کنترل‌شده دارو، قدرتمندتر و کاربردی‌تر شوند.

پیچیدگی‌های زیادی دارد. هندسه نامنظم، رهایش ناقص، توزیع غیریکنواخت دارو در ژل و سایر عوامل باعث می‌شود کار مدل‌سازی این سامانه‌ها مشکل‌تر از سایر سامانه‌ها باشد. از آنجا که اندازه‌گیری تجربی الگوهای رهایش، معمولاً از طریق مطالعات رهایش در محیط آزمایشگاهی به انجام می‌رسد، این سامانه‌های آزمایشگاهی باید طوری طراحی شوند تا شامل بسیاری از پیچیدگی‌های محیط طبیعی باشند تا بتوان نتایج این آزمایش‌ها را برای نمایش دقیق آنچه در طول کاربرد بالینی رخ می‌دهد، به کار برد.

۱۲ نتیجه گیری

امروزه هیدروژل‌ها نقش بسیار مهمی در کاربردهای زیست‌پزشکی ایفا می‌کنند و از آن‌ها به عنوان حامل‌های نوین دارو یاد می‌شود. مدل‌سازی و شبیه‌سازی دقیق ریاضی، می‌تواند باعث تسهیل طراحی سامانه‌های دارورسانی و در نهایت کاهش هزینه‌ها و افزایش بازده تولید شود. در برخی موارد، معادلات نسبتاً ساده ریاضی می‌توانند

مراجع

1. Yin C., Li X., "Anomalous Diffusion of Drug Release from a Slab Matrix: Fractional Diffusion Models", *International Journal of Pharmaceutics*, 418, 78-87, **2011**.
2. Siepmann J., Siepmann F., "Mathematical Modeling of Drug Release from Lipid Dosage forms", *International Journal of Pharmaceutics*, 418, 42-53, **2011**.
3. Ashley G.W., Henise J., Reid R., Santi D.V., "Hydro-Gel Drug Delivery System With Predictable and Tunable Drug Release and Degradation Rates", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110, 2318-2323, **2013**.
4. Oliveira M.A.M., Boyer C., Nele M., Pinto J.C., Zetterlund P.B., Davis T.P., "Synthesis of Biodegradable Hydrogel Nanoparticles for Bioapplications Using Inverse Miniemulsion RAFT Polymerization", *Macromolecules*, 44, 7167-7175, **2011**.
5. Lutolf M.P., Raeber G.P., Zisch A.H., Tirelli N., Hubbell J.A., "Cell-Responsive Synthetic Hydrogels", *Advanced Materials*, 15, 888-892, **2003**.
6. Burdick J.A., Anseth K.S., "Photoencapsulation of Osteoblasts in Injectable RGD-Modified PEG Hydrogels for Bone Tissue Engineering", *Biomaterials*, 23, 4315-4323, **2002**.
7. Amsden B., "Solute Diffusion Within Hydrogels. Mechanisms and Models", *Macromolecules*, 31, 8382-8395, **1998**.
8. Kanjickal D.G., Lopina S.T., "Modeling of Drug Release from Polymeric Delivery Systems a Review", *Critical Reviews™ in Therapeutic Drug Carrier Systems*, 21, **2004**.
9. Peppas N., Huang Y., Torres-Lugo M., Ward J., Zhang J., "Physicochemical Foundations and Structural Design of Hydrogels in Medicine and Biology", *Annual Review of Biomedical Engineering*, 2, 9-29, **2000**.
10. Lowman A., Peppas N., "Solute Transport Analysis in pH-Responsive, Complexing Hydrogels of Poly (Methacrylic Acid-g-Ethylene Glycol)", *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 10, 999-1009, **1999**.
11. Perale G., Arosio P., Moscatelli D., Barri V., Müller

- M., Maccagnan S., Masi M., "A new Model of Resorbable Device Degradation and Drug Release: Transient 1-Dimension Diffusional Model", *Journal of Controlled Release*, 136, 196-205, **2009**.
12. Siepmann J., Siepmann F., "Modeling of Diffusion Controlled Drug Delivery", *Journal of Controlled Release*, 161, 351-362, **2012**.
13. Vergnaud J. M., *Controlled Drug Release of Oral Dosage forms*, CRC Press, **1993**.
14. Peppas N.A., Sahlin J.J., "A Simple Equation for the Description of Solute Release. III. Coupling of Diffusion and Relaxation", *International Journal of Pharmaceutics*, 57, 169-172, **1989**.
15. Siepmann J., Kranz H., Peppas N., Bodmeier R., "Calculation of the Required Size and Shape of Hydroxypropyl Methylcellulose Matrices to Achieve Desired Drug Release Profiles", *International Journal of Pharmaceutics*, 201, 151-164, **2000**.
16. Sakiyama-Elbert S.E., Hubbell J.A., "Controlled Release of Nerve Growth Factor from a Heparin-Containing Fibrin-Based Cell Ingrowth Matrix", *Journal of Controlled Release*, 69, 149-158, **2000**.
17. Khandare J., Minko T., "Polymer-Drug Conjugates: Progress in Polymeric Prodrugs", *Progress in Polymer Science*, 31, 359-397, **2006**.
18. Lutolf M., Lauer-Fields J., Schmoekel H., Metters A., Weber F., Fields G., Hubbell J., "Synthetic Matrix Metalloproteinase-Sensitive Hydrogels for the Conduction of Tissue Regeneration: Engineering Cell-Invasion Characteristics", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100, 5413-5418, **2003**.
19. DuBose J.W., Cutshall C., Metters A.T., "Controlled Release of Tethered Molecules Via Engineered Hydrogel Degradation: Model Development and Validation", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 74, 104-116, **2005**.
20. Davis K.A., Anseth K.S., "Controlled Release from Crosslinked Degradable Networks", *Critical Reviews™ in Therapeutic Drug Carrier Systems*, 19, **2002**.
21. Go A., Langer R., "Modeling Monomer Release from Bioerodible Polymers", *Journal of Controlled Release*, 33, 55-69, **1995**.
22. Metters A.T., Bowman C.N., Anseth K.S., "A Statistical Kinetic Model for the Bulk Degradation of PLA-b-PEG-b-PLA hydrogel networks", *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 7043-7049, **2000**.
23. Qiu Y., Park K., "Environment-Sensitive Hydrogels for Drug Delivery", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 49-60, **2012**.
24. Ruel-Gariepy E., Leroux J.-C., "In Situ-Forming Hydrogels-Review of Temperature-Sensitive Systems", *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 58, 409-426, **2004**.
25. Soppimath K., Aminabhavi T., Dave A., Kumbar S., Rudzinski W., "Stimulus-Responsive "Smart" Hydrogels as Novel Drug Delivery Systems", *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 28, 957-974, **2002**.
26. Chang S.C., Rowley J.A., Tobias G., Genes N.G., Roy A.K., Mooney D.J., Vacanti C.A., Bonassar L.J., "Injection Molding of Chondrocyte/Alginate Constructs in the Shape of Facial Implants", *Journal of Biomedical Materials Research*, 55, 503-511, **2001**.
27. Crotts G., Park T.G., "Protein Delivery from Poly (Lactic-Co-Glycolic Acid) Biodegradable Microspheres: Release Kinetics and Stability Issues", *Journal of Microencapsulation*, 15, 699-713, **1998**.
28. Brooking J., Davis S., Illum L., "Transport of Nanoparticles Across the Rat Nasal Mucosa", *Journal of Drug Targeting*, 9, 267-279, **2001**.
29. Sinha V., Trehan A., "Biodegradable Microspheres for Protein Delivery", *Journal of Controlled Release*, 90, 261-280, **2003**.
30. Van Tomme S.R., De Geest B.G., Braeckmans K., De Smedt S.C., Siepmann F., Siepmann J., Van Nostrum C.F., Hennink W.E., "Mobility of Model Proteins in Hydrogels Composed of Oppositely Charged Dextran Microspheres Studied by Protein Release and Fluorescence Recovery After Photobleaching", *Journal of Controlled Release*, 110, 67-78, **2005**.
31. Siepmann J., Faisant N., Benoit J.-P., "A New Mathematical Model Quantifying Drug Release from Bioerodible Microparticles Using Monte Carlo Simulations", *Pharmaceutical Research*, 19, 1885-1893, **2002**.
32. Vlugt-Wensink K.D., Vlugt T.J., Jiskoot W., Crommelin D.J., Verrijck R., Hennink W.E., "Modeling the Release of Proteins From Degrading Crosslinked Dextran Microspheres Using Kinetic Monte Carlo Simulations", *Journal of Controlled Release*, 111, 117-127, **2006**.
33. Sabnis A., Rahimi M., Chapman C., Nguyen K.T., "Cytocompatibility Studies of an in Situ Photopolymerized Thermoresponsive Hydrogel Nanoparticle System Using Human Aortic Smooth Muscle Cells", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 91, 52-59, **2009**.

واژه‌های کلیدی:

مواد تغییر فازی پلیمری
نانوذرات کربنی
آنتالپی تغییر فازی
پایداری شکلی

اثر نانوساختارهای کربنی بر خواص حرارتی و پایداری شکلی سامانه‌های تغییر فازی

مجید حقیرمددی، احمدرضا بهرامیان*

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

چکیده ...

جلوگیری از هدررفت انرژی، یکی از روش‌های افزایش بازده سامانه‌های حرارتی است. در سال‌های اخیر استفاده از مواد تغییر فازی به عنوان یکی از راه‌کارهای حفظ و ذخیره انرژی مطرح شده است. مواد تغییر فازی جامد-مایع به دلیل خواص حرارتی مناسب و امکان طراحی متنوع، نسبت به سایر انواع مواد تغییر فازی مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. مهمترین چالش در استفاده از این مواد، هدایت حرارتی پایین سامانه و نشت مذاب در هنگام تغییر فاز است. برای رفع این مشکل، ساختارهای کربنی به مواد تغییر فازی افزوده می‌شوند تا نشت و هدایت حرارتی مواد تغییر فازی را بهبود بخشند.

حضور ساختارهای کربنی موجب کاهش سهم ماده تغییر فازی، تغییرات بلورینگی و افت آنتالپی سامانه می‌شود. با توجه به نوع ساختار کربنی افزوده شده و درصد آن در سامانه، میزان این تغییرات متفاوت خواهد بود. به همین دلیل مهمترین چالش در این سامانه‌ها، دستیابی به بیشترین آنتالپی در کمترین نشتی و کاهش پدیده فوق سرد است.

بر اساس نتایج پژوهش‌های اخیر، با افزودن کمترین مقدار از نانوساختارهای کربنی صفحه‌ای، به ویژه گرافن اکساید، سامانه تغییر فازی می‌تواند به پایداری شکلی برسد. همچنین این نانوصفحات در فرآیند جامد شدن مذاب مواد تغییر فازی، به عنوان هسته اولیه برای بلورینگی ناهمگن عمل کرده، درصد بلورینگی و به تبع آن آنتالپی مذاب را افزایش می‌دهند. از طرفی، وجود هسته‌های ناهمگن باعث افزایش سرعت بلورگذاری در تغییر فاز مایع به جامد شده، پدیده فوق سرد را کاهش می‌دهد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

abahramian@modares.ac.ir

۱ مقدمه

همزمان بلور و آمورف در ساختار سامانه به ویژه در سامانه‌های پلیمری، پدیده فوق سرد (Super Cooling) اتفاق می‌افتد [۱]. پدیده فوق سرد ناشی از اختلاف دمای ذوب و انجماد PCM در چرخه حرارتی است. هرچه اختلاف بین دو دما بیشتر شود، هسته‌گذاری و تشکیل بلور در سامانه دشوارتر می‌شود [۲ و ۳].

برای رفع نشتی، از کپسولی‌شدن (Encapsulation) یا پایداری شکل (Shape Stabilize) استفاده می‌شود. در کپسولی‌شدن، موادی از جنس آلی یا غیرآلی در اطراف ماده تغییر فازی قرار می‌گیرند و به دلیل ذوب یا تخریب نشدن در خلال عملیات حرارت‌دهی، مانع نشتی PCM می‌شوند. کپسول‌ها در سامانه پلیمری به شکل کروی و لانه‌زنبوری گزارش شده‌اند [۱ و ۲ و ۶]. در پایداری شکل، برهم‌کنش فیزیکی ایجاد شده میان PCM و ماده افزوده شده مانع خروج ماده تغییر فازی از سامانه در خلال تغییر فاز می‌شود [۷-۹].

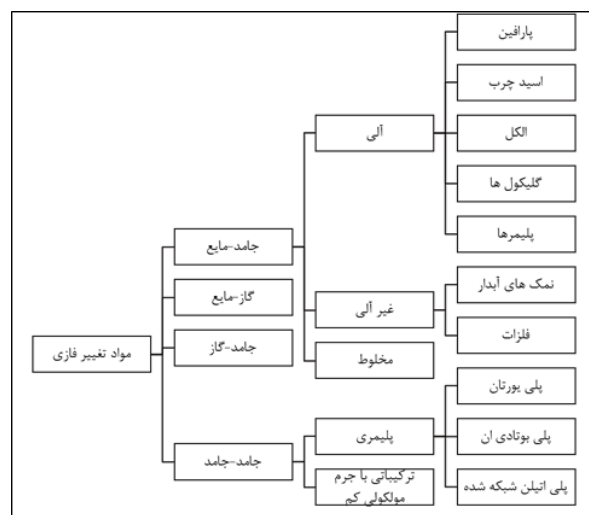
کپسولی‌شدن مواد تغییر فازی می‌تواند توسط انواع مواد پلیمری مانند پلی‌اتیلن، پلی‌پیرول، پلی‌متیل متاکریلات، پلی-یورتان، پلی‌وینیل کلراید، پلی‌وینیل استات [۲ و ۱۰] و پلی-آنیلین [۱۱] انجام شود. برای پایداری شکلی PCM پلیمری می‌توان از سیلیکا، کربن فعال، گرافن انبساط یافته، گرافن اکساید، ایروزل گرافنی، ایروزل کربنی، نانولوله کربنی، صفحات گرافیت و خاک رس استفاده کرد [۱۲]. حضور مواد کپسولی‌کننده و پایدارکننده شکل، ضمن رفع مشکل نشتی، می‌تواند به بهبود هدایت حرارتی و هسته‌گذاری بلورها کمک کند. البته باید در نظر داشت که افزودن هر ماده‌ای به PCM، سبب کاهش سهم ماده تغییر فازی و در نتیجه کاهش آنتالپی تغییر فازی و جذب انرژی می‌شود [۴]. در سال‌های اخیر برای دستیابی به بیشترین آنتالپی با کمترین نشتی در سامانه‌های تغییر فازی تلاش‌های زیادی شده است. در این بین، ساختارهای کربنی به دلیل بهبود هدایت حرارتی، چگالی کمتر نسبت به سایر ساختارها و کنترل نشتی سامانه‌های تغییر فازی، مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند [۸]. ساختارهای کربنی به دو صورت در مواد PCM قابل استفاده هستند: (۱) می‌توانند به تنهایی به ماده تغییر فازی پلیمری اضافه شده و نقش پایدارکننده شکل را در کنار بهبود هدایت حرارتی ایفا کنند [۴ و ۸ و ۱۲]. (۲) در کنار کپسولی‌کننده پلیمری، هدایت حرارتی و الکتریکی سامانه را افزایش دهند [۵ و ۶ و ۱۰ و ۱۱].

در سال‌های اخیر بیش از ۱۰۰ سامانه PCM مختلف مورد بررسی قرار گرفته است [۱۳]. مهمترین چالش در تمام

مواد تغییر فازی (PCM) (Phase Change Materials) به عنوان سامانه‌های ذخیره انرژی حرارتی (Thermal Energy Storage) شناخته می‌شوند. مواد PCM با جذب انرژی، تغییر فاز داده، پس از اتلاف انرژی جذب شده، دوباره به حالت اولیه خود برمی‌گردند [۱]. به دلیل برگشت پذیر بودن جذب و ذخیره انرژی، این مواد در عایق‌کاری ساختمان، بسته‌بندی مواد غذایی، سامانه‌های ذخیره انرژی، صنایع پزشکی، خودروسازی، الکترونیک، هوا-فضا و سلول‌های خورشیدی کاربرد دارند [۲].

همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است مواد PCM به چهار دسته تقسیم می‌شوند. در این بین مواد تغییر فازی جامد-مایع آلی به دلیل آنتالپی تغییر فاز بالا، امکان طراحی مناسب محصولات، پایداری شیمیایی مناسب، غیرسمی بودن و سازگاری و اختلاط مناسب با سایر مواد، بیشتر از سایر سامانه‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱ و ۳]. مواد تغییر فازی پلیمری معمولاً به صورت جامد-مایع یا جامد-جامد هستند [۳]. پلی‌یورتان، پلی‌بوتادی‌ان و پلی‌اتیلن شبکه‌ای شده، PCM جامد-جامد و پلی‌اتیلن گلیکول، پلی‌اتیلن، پلی-پروپیلن اکساید و پلی‌تراهایدرو فوران، مواد تغییر فازی جامد-مایع هستند [۲-۵].

سامانه‌های تغییر فازی جامد-مایع به دلیل نوع مواد مصرفی، هدایت حرارتی پایینی دارند و همواره در خلال تغییر فاز، دچار نشتی مذاب می‌شوند. به دلیل وجود



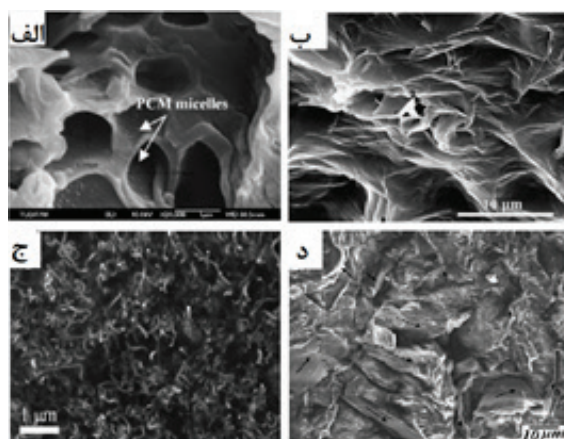
شکل ۱ دسته بندی مواد تغییر فازی [۱-۳]

کم نسبت به گرافن اکساید، پایداری شکلی کمتری از خود نشان داده است.

شکل ۲-د مربوط به پایداری شکلی پلی اتیلن گلیکول توسط پلی متیل متاکریلات و نانوذرات گرافن است. پلی متیل-متاکریلات مانند کپسول عمل می‌کند؛ ولی به دلیل حضور ذرات گرافن، ساختاری مشابه پایداری شکلی ایجاد شده توسط نانوصفحات دارد. نانوصفحه گرافن به صورت فیزیکی با ماده تغییر فازی برهم‌کنش دارد و ضمن کمک به کاهش نشتی، خواص هدایت حرارتی را بهبود داده است [۶]. البته باید در نظر داشت که اگر نانوذره گرافن به تنهایی استفاده شود، اثر چندانی در کاهش نشتی نشان نخواهد داشت. بنابراین سنتز پلی متیل متاکریلات به صورت پلیمره شدن درجا، سبب ایجاد پایداری شکلی شده است [۶]. از روش‌های دیگر برای پایداری شکلی سامانه تغییر فازی، می‌توان به استفاده همزمان از چند ساختار کربنی [۴]، اصلاح سطح ساختار کربنی [۱۷ و ۱۹-۲۰] و قراردادن ماده تغییر فازی در ایروزل کربنی [۱۲] اشاره کرد.

۳ خواص حرارتی

در مواد تغییر فازی، گرمای نهان تغییر فاز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱۸]. همچنین در سامانه تغییر فازی، ظرفیت گرمایی ویژه، هدایت گرما، پدیده فوق سرد و مناسب بودن دمای ذوب و انجماد با کاربرد مورد نظر، مورد توجه طراحان و پژوهشگران سامانه‌های تغییر فازی است [۲ و ۱۳]. آنتالپی تغییر فاز، با درصد بلور در PCM رابطه مستقیم



شکل ۲ تصویر SEM (الف) میکروکپسول پلی یورتان و ان-هگزادکان [۲] (ب) پلی اتیلن گلیکول و نانوصفحات گرافن اکساید [۷] (ج) پلی اتیلن گلیکول و نانولوله کربنی چنددیواره [۱۶] (د) پلی اتیلن گلیکول، پلی متیل-متاکریلات و گرافیت انبساط یافته [۶]

سامانه‌های تغییر فازی، رسیدن به بیشترین آنتالپی در کمترین نشتی مذاب و کاهش پدیده فوق سرد است.

۲ ریز ساختار سامانه تغییر فازی پلیمری

کپسولی شدن PCM می‌تواند در اندازه ماکرو، میکرو و نانو صورت گیرد [۲]. میکروکپسول و نانوکپسول به دلیل ایجاد سطح بیشتر نسبت به ماکروکپسول، خواص حرارتی و هدایت حرارتی بهتری داشته، سبب می‌شود که سامانه تغییر فازی در تعداد چرخه حرارت‌دهی بیشتری، خواص خود را حفظ کند [۱۰ و ۱۱]. در برهم‌کنش فیزیکی بین PCM و مواد افزوده شده، هرچه سطح مشترک بیشتر باشد، پایداری شکلی و هدایت حرارتی بهتر خواهد بود [۱۴]. بر این اساس می‌توان گفت با بررسی ریخت‌شناسی در ابعاد کوچک و نوع برهم‌کنش بین PCM و مواد اطراف آن، اسلوب کنترل نشتی، پیش‌بینی می‌شود.

ساختارهای کربنی با هندسه‌های مختلف صفحه‌ای [۴ و ۷ و ۸]، میله‌ای [۱۵ و ۱۶] و کروی [۱۷] در بستر PCM پلیمری قرار می‌گیرند. در شکل ۲، نمونه‌هایی از انواع ریخت‌شناسی سامانه PCM پلیمری نشان داده شده است. شکل ۲-الف نمونه‌ای از کپسول پلیمری از جنس پلی یورتان در اطراف ماده تغییر فازی ان-هگزادکان را نشان می‌دهد [۲].

در شکل ۲-ب نمونه دیگری از پایداری شکلی نشان داده شده است. حضور گرافن اکساید در پلی اتیلن گلیکول سبب شده که با ایجاد پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل، کربونیل، اپوکساید و کربوکسیل و زنجیرهای پلی اتیلن-گلیکول، از خروج مواد در خلال فرآیند تغییر فاز جلوگیری شود [۷ و ۱۴]. البته باید در نظر گرفت که برهم‌کنش بین نانوصفحه و PCM از نوع فیزیکی بوده و هیچ‌گونه پیوند شیمیایی جدیدی شکل نگرفته است [۷]. در حقیقت ماده تغییر فازی وارد فضای بین صفحات شده، ضمن ایجاد فاصله میان صفحات، با برقراری پیوند هیدروژنی، موجب پایداری شکلی سامانه می‌شود [۷ و ۹]. شکل ۲-ج پایداری شکلی پلی اتیلن گلیکول توسط نانولوله کربنی چند دیواره را نشان داده است. ماده تغییر فازی به صورت فیزیکی بین نانولوله کربنی قرار گرفته و حضور این ذره، موجب برهم‌کنش زنجیر پلیمری با ساختار کربنی شده است [۱۶]. همچنین ساختار مشابهی در نتایج مربوط به پلی اتیلن گلیکول و نانولوله کربنی تک دیواره مشاهده شده است [۱۵]. البته باید در نظر داشت که نانولوله کربنی به دلیل عدم برقراری پیوند قوی هیدروژنی و سطح موثر

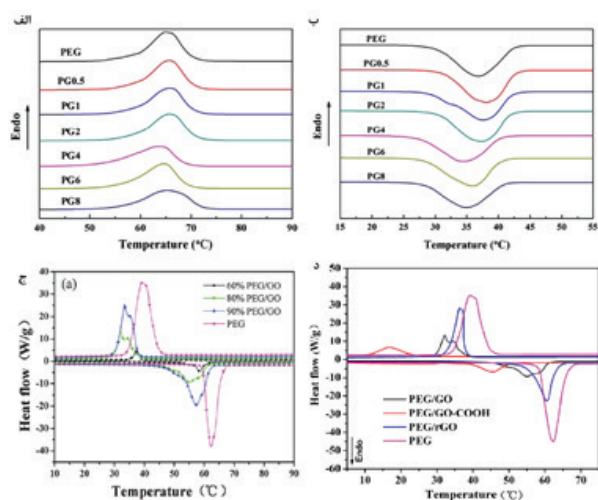
هسته‌گذاری و رشد بلور مختل شده و میزان بلورینگی نیز کاهش یافته است [۲۱].

اثر اصلاح سطح و ممانعت فضایی تشکیل بلور، در شکل ۳-د نشان داده شده است. هرچه اصلاح سطح گرافن اکساید توسط گروه حجیم‌تری انجام شده باشد، افت آنتالپی بیشتر است. همانطور که گفته شد، دلیل این کاهش، ممانعت از تشکیل بلور بین صفحات گرافن اکساید دارای گروه‌های حجیم است [۱۹ و ۲۳].

با بررسی پژوهش‌های اخیر می‌توان گفت که حضور ساختارهای کربنی غالباً موجب افت دمای ذوب و انجماد شده‌اند. میزان افت دمای ذوب و انجماد در مواردی که از نانوصفحات استفاده شده [۴ و ۷] کمتر از مواردی است که در آن‌ها از ساختارهای میله‌ای [۱۵ و ۱۶] استفاده شده است. با افزایش ترکیب درصد ساختار کربنی، میزان افت دمای ذوب و انجماد بیشتر می‌شود.

پدیده فوق سرد با تغییر دمای ذوب و انجماد، تغییر می‌کند. در مواردی که ساختار کربنی دارای گروه عاملی است (مانند گرافن اکساید) پدیده فوق سرد با افزایش درصد ساختار، بیشتر می‌شود. اگر ساختار کربنی گروه عاملی نداشته باشد (مانند نانوصفحات گرافن) پدیده فوق سرد با افزایش ساختار کربنی، کاهش می‌یابد [۷ و ۱۷].

معمولاً در سامانه‌های تغییر فازی جامد-مایع پلیمری، هدایت حرارتی کم است و مدت زمان زیادی طول می‌کشد تا انتقال حرارت انجام شود [۲]. به همین دلیل



شکل ۳ نمودار DSC مربوط به الف) ذوب سامانه پلی‌اتیلن-گلیکول و گرافن اکساید [۷] ب) انجماد سامانه پلی‌اتیلن-گلیکول و گرافن اکساید [۷] ج) ذوب و انجماد پلی‌اتیلن-گلیکول و گرافن اکساید [۲۱] د) ذوب و انجماد پلی‌اتیلن-گلیکول و گرافن اکساید با اصلاح سطح مختلف [۱۹]

دارد [۲]. برای جلوگیری از نشستی PCM جامد-مایع در خلال تغییر فاز، می‌توان از کپسول پلیمری یا ساختارهای کربنی استفاده کرد. حضور این مواد علی‌رغم کنترل نشستی، به دلایل زیر باعث کاهش آنتالپی تغییر فاز در سامانه می‌شود: (۱) با افزودن مواد جدید به سامانه، سهم PCM کم شده، در نتیجه آنتالپی سامانه کاهش می‌یابد [۲۱].

(۲) حضور ساختار کربنی سبب تخریب بلورهای PCM شده مقدار ماده‌ای که تغییر فاز می‌دهد را کم می‌کند. این پدیده می‌تواند به دلیل ایجاد پیوند شیمیایی بین ساختار کربنی و PCM [۲۲]، حضور گروه‌های عاملی حجیم در ساختار و ممانعت از تشکیل و رشد بلور [۱۷ و ۱۹ و ۲۰] باشد.

در شکل ۳ نمونه‌ای از تأثیر ساختار و ترکیب درصد مواد بر روی آنتالپی تغییر فاز، پدیده فوق سرد و دمای ذوب و انجماد سامانه نشان داده شده است.

شکل ۳-الف و ب مربوط به سامانه تغییر فازی پلی‌اتیلن-گلیکول و گرافن اکساید از ۰/۵ درصد تا ۸ درصد وزنی است. با افزایش درصد نانوصفحه، آنتالپی تغییر فازی، دمای ذوب و انجماد کاهش یافته است. کاهش آنتالپی به دلیل کم شدن سهم ماده تغییر فازی و کاهش دمای ذوب و انجماد به دلیل تغییر در بلورینگی PCM در سامانه گزارش شده است [۷].

برای تعیین آنتالپی ماده PCM مستقل از مواد افزوده شده، می‌توان از معادله زیر استفاده نمود [۴]:

$$\Delta H_p = \frac{\Delta H_c}{1 - \phi_G} \quad (1)$$

در رابطه فوق، ΔH_p آنتالپی نظری تغییر فاز، ΔH_c آنتالپی تغییر فاز PCM خالص و ϕ_G نسبت مواد اضافه شده به PCM خالص است. آنتالپی نظری، معیاری مناسب برای مقایسه بین سهم آنتالپی PCM در سامانه تغییر فازی با آنتالپی تجربی است. میزان اختلاف آنتالپی تجربی و آنتالپی نظری بیانگر میزان تغییرات اتفاق افتاده در ساختار بلور PCM در سامانه است [۴]. با مقایسه آنتالپی تغییر فازی نشان داده شده در شکل ۳-الف و ب با آنتالپی نظری به دست آمده از معادله ۱، می‌توان گفت که در حضور ۴ درصد وزنی از گرافن اکساید، آنتالپی تجربی، ۹۶٪ آنتالپی نظری است [۷].

در شکل ۳-ج مقدار گرافن اکساید در سامانه تغییر کرده است و نشان می‌دهد با افزایش سهم گرافن اکساید، آنتالپی به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۳، به دلیل حضور بیش از اندازه نانوصفحه در سامانه، ضمن کاهش سهم ماده تغییر فازی فرآیند

شکل ۵ اثر مقدار ساختار کربنی افزوده شده را بر مدت زمان تغییر فاز نشان می‌دهد [۸].

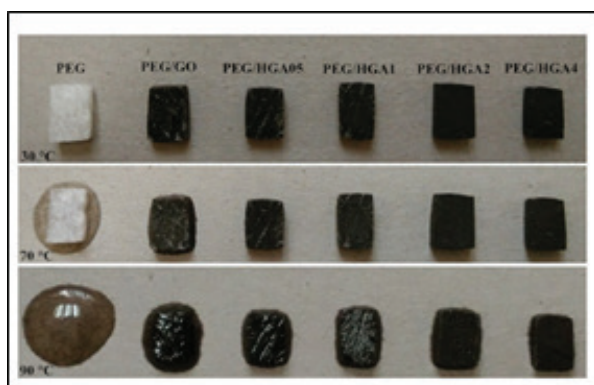
همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، با افزودن گرافن انبساط یافته، هدایت حرارتی بیشتر می‌شود و مدت زمان تغییر فاز به مقدار قابل توجهی کاهش پیدا می‌کند [۱۳ و ۱۴].

۴ نشتی مذاب PCM

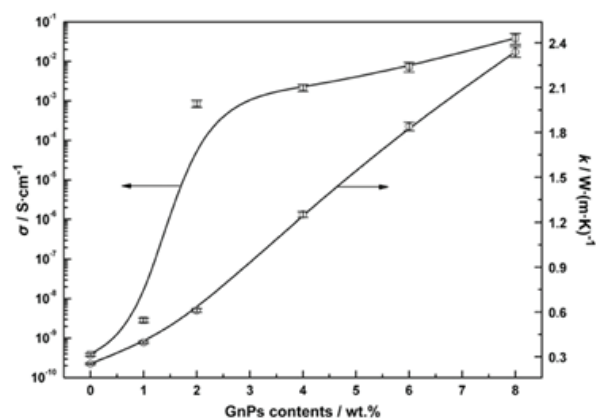
نشتی معمولاً در PCM جامد-مایع رخ می‌دهد. خروج PCM از سامانه، به معنی کاهش سهم PCM در محصول و افت کارایی است [۱۲ و ۲].

همانطور که گفته شد، با کپسولی شدن یا ایجاد پایداری شکلی، می‌توان نشتی سامانه را کنترل کرد. در بیان علمی، پایداری شکلی به معنی حفاظت از نشتی و نگهداری PCM و ممانعت از مهاجرت آن به خارج سامانه در فرآیند ذوب است [۱۲]. در سال‌های اخیر، پلیمره شدن درجا [۶ و ۱۱]، سل-ژل [۱]، اختلاط فیزیکی PCM با پلیمر [۱۰ و ۲۳ و ۲۵] و استفاده از ساختارهای میکرو و نانو [۸ و ۴] برای ممانعت از نشتی، مورد توجه محققان قرار گرفته است.

در شکل ۶ نمونه‌ای از پایداری شکلی و کنترل نشتی سامانه تغییر فازی نشان داده شده است. پلی اتیلن گلیکول در دمای ۶۵ °C ذوب می‌شود. ولی در دماهای بالاتر به دلیل حضور ساختارهای کربنی در PCM، سامانه به حالت پایداری شکلی رسیده است [۱۲]. البته باید در نظر داشت که رسیدن به پایداری شکلی، به معنی کنترل کامل نشتی نیست؛ چرا که حتی در مواردی که پایداری شکلی به صورت کامل گزارش شده، سامانه بیش از ۶ درصد نشتی داشته است [۹].



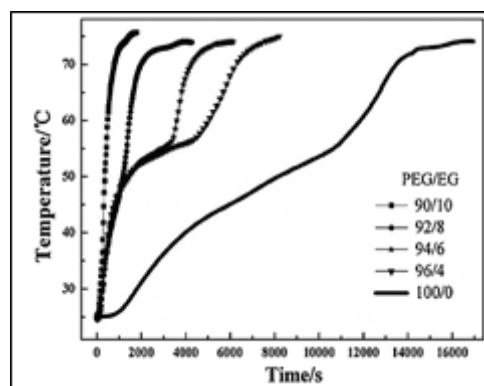
شکل ۶ پایداری شکلی و کنترل نشتی پلی اتیلن گلیکول در ایروزل هیبریدی گرافن اکساید و نانوصفحات گرافن در دماهای مختلف (دمای ذوب پلی اتیلن گلیکول ۶۵ °C) [۱۲]



شکل ۴ تغییرات هدایت حرارتی و هدایت الکتریکی در ترکیب درصدی مختلف نانوصفحات گرافنی در سامانه تغییر فازی پلی اتیلن گلیکول، پلی متیل متاکریلات و نانوصفحه گرافن [۶]

می‌توان از ترکیبات فلزی، انواع ساختارهای کربنی و بورون نیترات (Boron Nitrate) برای بهبود هدایت حرارتی استفاده کرد [۱۲]. در شکل ۴، افزایش هدایت حرارتی و هدایت الکتریکی با افزایش سهم نانوصفحات گرافنی در سامانه PCM نشان داده شده است.

حضور ساختارهای کربنی مانند گرافیت [۲۴-۲۶]، گرافن [۸]، نانولوله کربنی [۷ و ۹ و ۲۱]، گرافن اکساید [۷ و ۹ و ۲۱]، نانولوله کربنی [۵ و ۱۶] و کربن فعال [۱۷] در PCM موجب بهبود هدایت حرارتی سامانه تغییر فازی شده و حضور ساختار کربنی در پلیمر کپسولی کننده PCM [۱۰ و ۲۳] نیز رفتار مشابهی دارد. با افزایش هدایت حرارتی، مدت زمان تغییر فاز کاهش می‌یابد. به دلیل افزایش انتقال حرارت، گرما سریع‌تر منتقل شده، در نتیجه تغییر فاز زودتر اتفاق می‌افتد [۲].



شکل ۵ نمودار دما-زمان سامانه تغییر فازی پلی اتیلن-گلیکول با مقادیر مختلف گرافن انبساط یافته [۸]

علت پایداری به درستی بحث نشده؛ ولی می‌توان گفت که حضور صفحات کربنی سبب افزایش انتقال حرارت شده، انرژی گرمایی مدت زمان کمتری در سامانه باقی می‌ماند؛ بنابراین میزان تخریب PCM کمتر می‌شود. همچنین ساختارهای صفحه‌ای با ایجاد هسته‌گذاری ناهمگن در خلال چرخه حرارتی و با برهم‌کنش فیزیکی بین ماده افزوده شده و PCM مانع کاهش درصد بلورینگی سامانه تغییر فازی می‌شود.

۶ نتیجه‌گیری

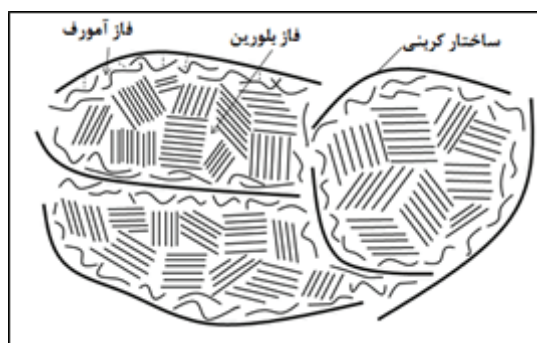
سامانه‌های تغییر فازی جامد-مایع، به دلیل داشتن آنتالپی تغییر فازی و دمای کاربری مناسب، پایداری خواص و عدم سمی بودن، کاربرد زیادی دارند. اولین مشکل این مواد، نشتی در هنگام ذوب شدن آن‌ها است. برای رفع این مشکل، می‌توان با استفاده از مواد پلیمری، PCM را کپسولی کرد. همچنین با اضافه کردن ساختارهای کربنی علاوه بر پایداری شکل، انتقال حرارت نیز بهبود پیدا می‌کند.

در جدول ۱ جمع‌بندی نتایج مربوط به اثر ساختارهای کربنی بر روی نشتی، پایداری شکل و خواص حرارتی سامانه‌های تغییر فازی پلیمری آورده شده است. بازدهی سامانه، بر اساس نسبت آنتالپی تغییر فازی سامانه به آنتالپی تغییر فازی PCM خالص محاسبه شده است.

با مقایسه ساختارهای مختلف، می‌توان گفت مواد صفحه‌ای توانسته‌اند پایداری شکلی را با کمترین میزان کاهش آنتالپی ایجاد کنند. دلیل این پدیده می‌تواند سطح موثر بالای مواد صفحه‌ای نسبت به سایر ساختارهای کربنی باشد. همچنین افزودن کمترین مقدار از گرافن اکساید می‌تواند با دو اسلوب فیزیکی و پیوند هیدروژنی، مانع نشتی سامانه PCM شود. با بررسی نتایج پژوهش‌های اخیر می‌توان گفت گرافن اکساید بهترین ساختار کربنی پایدار کننده شکل در سامانه‌های تغییر فازی پلیمری است.

سایر ساختارهای صفحه‌ای مانند گرافیت، گرافیت انبساط یافته و نانوصفحات گرافنی با کاهش پدیده فوق سرد توانسته‌اند خواص حرارتی را بهبود بخشند. پایداری شکلی در این سامانه‌ها غالباً به صورت فیزیکی است.

حضور گرافن اکساید در PCM می‌تواند موجب افزایش پدیده فوق سرد شود. به همین منظور می‌توان از سایر ساختارهای کربنی بدون گروه عاملی مانند گرافیت انبساط یافته و نانوصفحات گرافنی برای افزایش هسته‌گذاری و بلورینگی استفاده کرد. این سامانه‌های هیبریدی کربنی



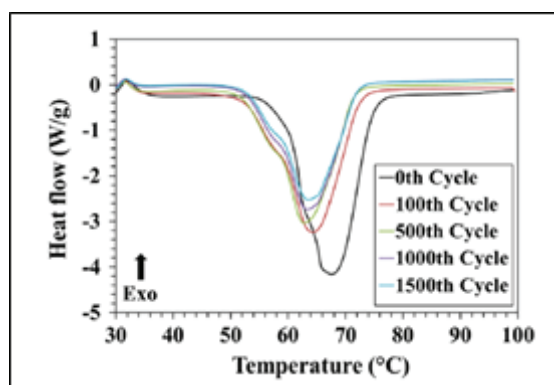
شکل ۷ طرحواره کلی پایداری شکلی ماده تغییر فازی ایجاد شده توسط ساختارهای کربنی [۱۷]

در شکل ۷، طرحواره‌ای از پایداری شکلی توسط ساختارهای کربنی نشان داده شده است. ساختار کربنی مانع حرکت و خروج مواد در هنگام ذوب می‌شود [۱۷]. همانطور که گفته شد، حضور گروه‌های عاملی می‌تواند به کنترل نشتی کمک کند؛ ولی موجب کاهش آنتالپی و بلورینگی می‌شود [۷].

۵ پایداری خواص در چندین چرخه حرارتی

مهم‌ترین خاصیت مواد تغییر فازی، قابلیت استفاده آن‌ها در چندین چرخه حرارتی است [۲۷]. در شکل ۸ اثر تعداد چرخه حرارتی بر روی خواص حرارتی PCM بدون هیچ ماده پایدارکننده شکل، نشان داده شده است. پلی‌اتیلن‌گلیکول، تا ۱۵۰۰ چرخه حرارتی را طی کرده و آنتالپی به دلیل تخریب ساختار و از بین رفتن سهم بلور، کاهش یافته است [۲۷].

افزودن ساختارهای صفحه‌ای، سبب پایداری خواص در چرخه‌های متوالی حرارتی شده است [۷و۴]. در مقالات،



شکل ۸ تغییرات آنتالپی پلی‌اتیلن‌گلیکول در چرخه‌های متوالی حرارتی [۲۷]

می‌توانند به دو صورت، الف) ایروژل متشکل از ساختارهای صفحه‌ای کربنی و ب) اختلاط فیزیکی ساختار کربنی با ماده تغییر فازی باشد. ساختارهای لوله‌ای نشستی مذاب را به خوبی

ساختارهای صفحه‌ای کنترل نکرده‌اند و عدم پایداری شکلی در این سامانه‌ها مشاهده می‌شود. ساختارهای کروی در

درصدهای بیشتری نسبت به ساختارهای صفحه‌ای به پایداری شکلی و عدم نشستی رسیده‌اند.

جدول ۱ اثر ساختار و ترکیب درصد مواد کربنی بر روی خواص حرارتی و پایداری شکلی PCM پلیمری

مرجع	ترکیب درصد مواد کربنی	کنترل نشستی	پایداری شکلی	اسلوب پایداری شکل	آنتالپی سامانه (J/g)	بازدهی سامانه (%)	فوق سرد	هدایت حرارتی
۲۵	HDPE/Graphit 20	-	-	-	۱۲۷/۴	۷۴/۹	-	افزایش (۱/۴ برابر)
۸	PEG/EG 8	-	-	-	۱۱۱/۴	۶۸/۹	افزایش	افزایش (۴/۶ برابر)
۱۱	Palamic Acid/ Polyaniline/ GNP 7.8	✓	✓	کپسول پلیمری	۱۵۷/۷	۷۳/۸	-	افزایش (۲/۴ برابر)
۶	PEG/PMMA/ GNP 8	-	✓	کپسول پلیمری	۱۱۴/۱	-	کاهش	افزایش (۹ برابر)
۱۰	Palamic Acid/ HDPE/GNP 4	✓	✓	کپسول پلیمری	۱۵۷/۸	۷۴/۴	افزایش	افزایش (۲/۵ برابر)
۱۷	PEG/EG 10	-	✓	فیزیکی	-	-	کاهش	-
۱۷	PEG/CMK-5 10	-	✓	فیزیکی	-	-	کاهش	-
۱۷	PEG/CA 30	-	✓	فیزیکی	-	-	کاهش	-
۲۰	PEG/CNIC 40	-	✓	فیزیکی	۴۲/۷	۲۴/۶	کاهش	-
۴	PEG/GO 2/ GNP 4	✓	✓	فیزیکی و هیدروژنی	۱۶۷/۴	۹۸/۲	کاهش	افزایش (۵ برابر)
۱۲	PEG/GO 0.45/ GNP 8	✓	✓	شبکه ایروژل	۱۸۱/۵	۱۰۱/۱	کاهش	افزایش (۳/۶ برابر)
۷	PEG/GO 4	✓	✓	فیزیکی و هیدروژنی	۱۳۵/۰	۸۹/۸	افزایش	-
۲۱	PEG/GO 10	-	✓	فیزیکی و هیدروژنی	۱۵۶/۹	۸۷/۲	-	-
۱۵	PEG/SWCNT	✗	✗	-	۹۸/۱	۴۹/۷	کاهش	-
۱۶	PEG/MWCNT 3	✗	✓	فیزیکی	-	-	-	-

مراجع

1. GiroPolma J., Martinez M., Cabeza L., Fernandez A., "Type, Method, Techniques and Application for Microencapsulated Phase Change Materials (MPCM): A Review", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 53, 1056-1075, **2016**.
2. Pielichowska K., Pielichowski K., "Phase Change Materials for Thermal Energy Storage", *Prog. Mater. Sci.*, 65, 67-123, **2014**.
3. Fleischer A., "Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials Fundamentals and Applications", Springer, New York, **2015**.
4. Qi G., Yang J., Bao R., Liu Zh., Yang W., Xie B., Yang M., "Enhanced Comprehensive Performance of Polyethylene Glycol Based Phase Change Material With Hybrid Graphene Nanomaterials for Thermal Energy Storage", *Carbon*, 88, 196-205, **2015**.
5. Sittisart P., Ferid M., "Fire Retardants for Phase Change Materials", *Appl. Energ.*, 88, 3140-3145, **2011**.
6. Zhang L., Zhu J., Zhou W., Wang J., Wand Y., "Thermal and Electrical Conductivity Enhancement of Graphite Nanoplatelets on form-Stable Polyethylene Glycol/Polymethyl Methacrylate Composite Phase Change Materials", *Energ.*, 39, 294-302, **2012**.
7. Qi G., Liang Ch., Bao R., Liu Zh., Yang W., Xie B., Yang M., "Polyethylene Glycol Based Shape-Stabilized Phase Change Material for Thermal Energy Storage With Ultra-Low Content of Graphene Oxide", *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 123, 171-177, **2014**.
8. Lv Y., Zhou W., Jin W., "Experimental and Numerical Study on Thermal Energy Storage of Polyethylene Glycol/Expanded Graphite Composite Phase Change Material", *Energ. Buildings*, 111, 242-252, **2016**.
9. Xiong W., Chen Y., Hao M., Zheng L., Mei T., Wang J., Li J., Wang X., "Facile Synthesis of PEG Based Shape-Stabilized Phase Change Materials and Their Photo-Thermal Energy Conversion", *Appl. Therm. Engi.*, 91, 630-637, **2015**.
10. Tang Y., Jia., Alva G., Huang X., Fang G., "Synthesis, Characterization and Properties of Palamic Acid/High Density Polyethylene/Graphenenanoplatelets Composites as form-Stable Phase Change Materials", *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 155, 421-429, **2016**.
11. Zeng J., Zheng Sh., Yu S., Zhu F., Gen J., Zhu L., Xiao Zh., Zhu X., Zhu Zh., Sun L., Cao Zh., "Preparation and Thermal Properties of Palamic Acid/Polyaniline/Exfoliated Graphite Nanoplatelets form-Stable Phase Change Materials", *Appl. Energ.*, 115, 603-609, **2014**.
12. Yang J., Qi G., Liu Y., Bao R., Liu Zh., Yang W., Xie B., Yang M., "Hybrid Grapheme Aerogels/Phase Change Material Composites: Thermal Conductivity, Shape-Stabilization and Light-to-Thermal Energy Storage", *Carbon*, 100, 693-702, **2016**.
13. Su W., Darkwa J., Kokogiannakis G., "Review of Solid-Liquid Phase Change Materials and Their Encapsulation Technologies", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 48, 373-391, **2015**.
14. Chiu Ch., Huang T., Wang Y., Alamani B., Lin J., "Intercalation Strategies in Clay/Polymer Hybrids", *Prog. Polym. Sci.*, 39, 443-485, **2014**.
15. Wang Y., Tang B., Zhang Sh., "Single-Walled Carbon Nanotube/Phase Change Material Composites: Sunlight-Driven, Reversible, form-Stable Phase Transitions for Solar Thermal Energy Storage", *Adv. Funct. Mater.*, 23, 4354-4360, **2013**.
16. Wang Y., Mi H., Zheng Q., Ma Zh., Gong Sh., "Flexible Infrared Responsive Multi-Walled Carbon Nanotube/form-Stable Phase Change Material Nanocomposites", *Appl. Mater. Inter.*, 7, 21602-21609, **2015**.
17. Wang Ch., Feng L., Li W., Zheng J., Tian W., Li X., "Shape-Stabilized Phase Change Materials Based on Polyethylene Glycol/Porous Carbon Composite: the Influence of Pore Structure of Carbon Materials", *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 105, 21-26, **2012**.
18. Sobolciak P., Karkri M., Al-Maadeed M., Krupa I., "Thermal Characterization of Phase Change Materials Based on Linear Low-Density Polyethylene, Paraffin Wax and Expanded Graphite", *Renew. Energ.*, 88, 372-382, **2016**.
19. Wang Ch., Wang W., Xin G., Li G., Zheng J., Tian W., Li X., "Phase Change Behaviors of PEG on Modified Grapheme Oxide Mediated by Surface Functional

Groups”, *Eur. Polym. J.*, 47, 43-50, **2016**.

20. Feng L., Song P., Yaan Sh., Wang H., Wang J., “The Shape-Stabilized Phase Change Materials Composed Polyethylene Glycol and Graphitic Carbon Nitride Matrices”, *Thermochim. Acta*, 612, 19-24, **2015**.

21. Wang Ch., Feng L., Yang H., Xin G., Li W., Zheng J., Tian W., Li X., “Graphene Oxide Stabilized Polyethylene Glycol for Heat Storage”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 13233-13238, **2012**.

22. Wang Ch., Wang W., Li G., Li W., Tian W., Li X., “The Interfluence of Interactions Between Polyethylene Glycol and Graphene Oxide in Shape Stabilized PCMs on Their Phase Change Behaviors”, *Adv. Mater. Res.*, 800, 459-463, **2013**.

23. Cai Y., Wei Q., Huang F., Lin Sh., Chen F., Gao W., “Thermal Stability, Latent Heat and Flame Retardant Properties of Thermal Energy Storage Phase Change Materials Based on Paraffin/High Density Polyethylene

Composites”, *Renew. Energ.*, 32, 2117-2123, **2009**.

24. Gilart P., Marinez A., Barriuso M., Martinaz C., “Developmant of PCM/Carbon-Based Composite Materials”, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 107, 205-211, **2012**.

25. Yang C., Navarro M., Zhao B., Leng G., Xu G., Wang L., Jin Y., Ding Y., “Thermal Conductivity Enhancement of Recycled High Density Polyethylene as a Storage Media for Thermal Energy Storage”, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 152, 103-110, **2016**.

26. Wang Y., Mi H., Zheng Q., Ma Zh., Gong Sh., “Graphene/Phase Change Material Nanocomposites: Light-Driven, Reversible Electrical Resistivity Regulation Via form-Stable Phase Transition”, *Appl. Mater. Inter.*, 7, 2641-2647, **2015**.

27. Sharma R., Ganesan P., Ryagi V., Mahlia T., “Accelerated Thermal Cycle and Chemical Testing of Polyethylene Glycol (PEG) 6000 for Solar Thermal Energy Storage”, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 147, 235-239, **2016**.

واژه‌های کلیدی:

فوم ترکیبی
کامپوزیت‌های پلیمری
میکروبالن
خواص فیزیکی مکانیکی

آشنایی با فوم‌های ترکیبی و خواص آن‌ها

بهروز جعفری^۱، احمدرضا فرمانی^۲، امیر ارشاد لنگرودی^{۳*}، حمید صالحی مبارکه^۳

۱ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی، گروه پلیمری‌زاسیون
۲ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرآیند، گروه رنگ و روکش‌های سطح
۳ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم پلیمر، گروه علوم پلیمر

چکیده ...

فوم‌های ترکیبی مواد کامپوزیتی هستند که فاز تقویت‌کننده آن‌ها را میکروبالن‌ها تشکیل می‌دهند. میکروبالن‌ها یا میکروکره‌ها، گوی‌های توخالی پر شده با گاز هستند که قطری بین ۱ تا ۱۰۰۰ میکرومتر دارند. فوم‌های ترکیبی به دلیل خواص مطلوبی مانند سبکی، استحکام فشاری بالا، جذب آب پایین، ثابت دی‌الکتریک پایین و ... در صنایع مختلف به ویژه حمل و نقل و هوافضا، کاربردهای روز افزونی یافته‌اند. خواص این مواد به جنس میکروبالن‌ها و رزین تشکیل‌دهنده ماتریس بستگی دارد. در سال‌های اخیر انواع جدیدی از این فوم‌ها با نام "فوم‌های ترکیبی درجه‌بندی شده براساس عملکرد" و نیز "فوم‌های ترکیبی بر پایه مواد سیمانی" معرفی شده‌اند. با توجه به اهمیت کاربردی این مواد در صنعت، بررسی‌های ریخت‌شناسی و همچنین تحقیقات گسترده با هدف بهبود خواص مکانیکی، دینامیکی-مکانیکی، حرارتی و الکتریکی آن‌ها انجام شده است. در این پژوهش‌ها، روش‌های مختلف مانند تغییر ضخامت و جنس میکروبالن‌ها، بهبود سطح مشترک ماتریس و میکروبالن و همچنین استفاده از افزودنی‌های گوناگون نظیر نانو ساختارها و ... برای ایجاد خواص متناسب با کاربردهای روز افزون فوم‌های ترکیبی به کار گرفته شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
A.Ershad@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

شامل پلیمرها، فلزات و سرامیک‌ها است. در تهیه فوم‌های ترکیبی از هر دو نوع پلیمرهای گرماسخت (Thermoset) و گرمانرم (Thermoplastic) استفاده می‌شود. مهم‌ترین رزین‌های گرماسخت مورد استفاده عبارتند از: اپوکسی‌ها، فنولیک‌ها، سیانات‌استرها، بیس‌مالئیدها، پلی‌استرهای غیراشباع و پلی‌یورتان‌ها. مثال‌هایی از رزین‌های گرمانرم مورد استفاده در تهیه این مواد نیز عبارت است از: پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، پلی‌استایرن و نایلون‌ها [۱]. در تهیه فوم‌های ترکیبی معمولاً از رزین‌های گرماسخت استفاده می‌شود؛ زیرا این مواد شرایط فرآیند پذیری مطلوبی دارند. به عنوان مثال می‌توان به گرانیروی پایین این مواد اشاره کرد که در نتیجه آن، فرآیند اختلاط میکروبالن و رزین به آسانی و بدون نیاز به اعمال تنش بالا امکان پذیر است. این موضوع از این جهت مورد اهمیت است که به علت ضخامت کم دیواره، میکروبالن‌ها به شدت نسبت به تنش برشی حساس بوده، دچار شکستگی می‌شوند و عدم توجه به این موضوع باعث افت شدید خواص فوم‌های ترکیبی می‌شود [۱]. همچنین فوم‌های ترکیبی گرماسخت می‌توانند در دماهای بسیار کمتر از فوم‌های ترکیبی گرمانرم فرآوری شوند و این مسئله می‌تواند از نظر انرژی مورد نیاز برای تهیه این مواد قابل توجه باشد. علاوه بر این، فوم‌های ترکیبی گرماسخت نسبت به حلال‌ها و مواد شوینده مقاومت بیشتری دارند. اما رزین‌های گرمانرم مصرفی در تهیه فوم‌های ترکیبی چقرمگی بالاتری نسبت به مواد گرماسخت دارند [۱]. میکروبالن‌هایی که در تهیه فوم‌های ترکیبی استفاده می‌شوند، دارای چگالی کم و استحکام فشاری زیادی هستند و جذب آب پایینی دارند. میکروبالن‌ها معمولاً با اندازه ذرات، ضخامت دیواره و چگالی معرفی می‌شوند. رایج‌ترین میکروبالن‌های مورد استفاده در تهیه فوم‌های ترکیبی، میکروبالن‌های شیشه‌ای هستند، در حالی که میکروبالن‌های پلیمری دارای تنوع زیادی هستند و عموماً از اپوکسی، پلی‌استر غیر اشباع، رزین سیلیکون، فنولیک‌ها، ملامین فرم آلدهید، پلی‌وینیل کلراید، پلی‌پروپیلن و پلی‌استایرن تهیه می‌شوند [۱].

فوم‌های ترکیبی مواد مهندسی هستند که از فاز ماتریس و فاز تقویت‌کننده یعنی میکروبالن (Microballoon) تشکیل شده‌اند. طبق تعریف انجمن آمریکایی آزمون مواد (ASTM)، فوم ترکیبی، ماده‌ای شامل گوی‌های تو خالی به عنوان پرکننده در ماتریس رزینی است [۱]. فوم‌های ترکیبی به عنوان فوم‌های کامپوزیتی نیز شناخته می‌شوند زیرا میکروبالن‌ها به عنوان تقویت‌کننده ماتریس در نظر گرفته می‌شوند. البته باید توجه داشت که این گوی‌های تو خالی معمولاً در اندازه میکرومتری هستند و به همین دلیل میکروبالن نامیده می‌شوند. میکروکره‌های تو خالی (Hollow Microsphere) یا میکروبالن‌ها ذرات کروی پرشده با گاز هستند که قطری بین $1 \mu\text{m}$ تا $1000 \mu\text{m}$ دارند. میکروبالن‌ها توانایی بالقوه‌ای در ارائه خواص سودمند مانند چگالی موثر کم و سطح ویژه زیاد دارند. ضخامت دیواره آن‌ها در گستره ۱ تا ۱۰٪ از قطر کره متغیر است. مواد به کار رفته در دیواره آن‌ها ممکن است از جنس شیشه، سرامیک‌های اکسیدی، اکسیدهای مخلوط، سیلیکات‌ها و آلومینوسیلیکات‌ها، پلیمرها یا حتی فلزات باشد. از جنبه‌های مهم کاربردی آن‌ها می‌توان به کاهش وزن مواد، کپسولی شدن (Encapsulation) و تثبیت مواد زیست‌فعال و کاتالیست‌های فعال، اصلاح استحکام ضربه‌ای ترکیبات، عایق‌سازی و صوت شناسی، کاربردهای دارویی یا پزشکی و سامانه‌های رهایش دارو و ... اشاره کرد. به طور کلی میکروبالن‌ها را می‌توان به چهار دسته کلی میکروبالن‌های پلیمری، معدنی، فلزی و هیبریدی تقسیم‌بندی کرد [۱ و ۲]. در جدول ۱ مقایسه خواص کلی انواع میکروبالن‌ها آورده شده است. میکروبالن‌ها با دو روش شیمیایی و فیزیکی ساخته می‌شوند. در روش شیمیایی، میکروبالن‌ها در نتیجه واکنش شیمیایی تشکیل شده، به پایداری می‌رسند؛ در صورتی که مبنای روش‌های فیزیکی تغییر شکل ماده آماده به میکروبالن، استوار است [۱-۳].

مواد قابل استفاده در فاز زمینه فوم‌های ترکیبی،

جدول ۱ مقایسه خواص میکروبالن‌های مختلف بر اساس جنس آن‌ها [۳]

انواع میکروبالن‌ها	خواص	کاربرد
میکروبالن‌های فلزی	هدایت الکتریکی بالا و استحکام زیاد	صنایع الکتریکی، پلیمرهای هادی دما و الکتروسیسته
میکروبالن‌های پلیمری	چگالی کم، گستره اندازه و ضخامت دیواره متنوع، هدایت حرارتی کم، چسبندگی زیاد، نفوذ پذیری زیاد	صنایع داروسازی، آرایشی بهداشتی، نظامی، کاغذ سازی، فضایی، کامپوزیت‌های سبک، پرکننده مواد ساختمانی، گرمانرم و رزین‌ها
میکروبالن‌های معدنی	خواصی بین میکروبالن‌های پلیمری و فلزی دارند	حامل‌های کاتالیزور واکنش‌های شیمیایی، غشا و جداسازی، صنایع پوشش، مواد ساینده
میکروبالن‌های هیبریدی	با توجه به مواد تشکیل دهنده خواص میکروبالن‌های متفاوت را ارائه می‌دهد	بررسی جریان دینامیک سیالات، صنایع فضایی، اتومبیل، آرایشی بهداشتی، تصفیه آب

جدول ۲ برخی از مهم‌ترین کاربردهای فوم‌های ترکیبی در صنایع مختلف [۱]

نام صنعت	نوع کاربرد
صنایع دریایی (شناوری) (Buoyancy)	عایق حرارتی لوله‌های زیر دریا-بدنه زیردریایی و شناورها
صنایع هوا-فضا	محفظه رادار (Radom)
صنایع ورزشی	مواد دارای حافظه شکلی

طرف و هسته، شروع می‌شود اما در ساختارهای ساندویچی با هسته فوم، شکست به علت همگن بودن ساختار، قابلیت شروع از هر نقطه‌ای را دارد. بنابراین استحکام فوم عامل مهمی در طراحی این ساختارها است [۴]. فوم‌های ترکیبی به علت ساختار و آرایش آن‌ها، تحت بارگذاری فشاری، رفتاری متفاوت از سایر مواد تجاری مورد استفاده به عنوان هسته ساختار ساندویچی از خود نشان می‌دهند. قابلیت تحمل بالای خسارت در فوم‌های ترکیبی این مواد، مناسب برای کاربردهای هوافضا هستند [۵]. در بیشتر کاربردهای بیان شده، فوم‌های ترکیبی به عنوان هسته ساختار ساندویچی در صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرند.

از آنجایی که فوم‌های ترکیبی به آسانی قابلیت ماشین‌کاری به شکل‌های مختلف را دارند و همچنین امکان تهیه این مواد در بازه وسیعی از چگالی وجود دارد؛ از این رو فوم‌های ترکیبی مورد توجه روز افزون واقع شده‌اند. در جدول ۲ به برخی از مهم‌ترین کاربردهای این مواد در صنایع مختلف اشاره شده است.

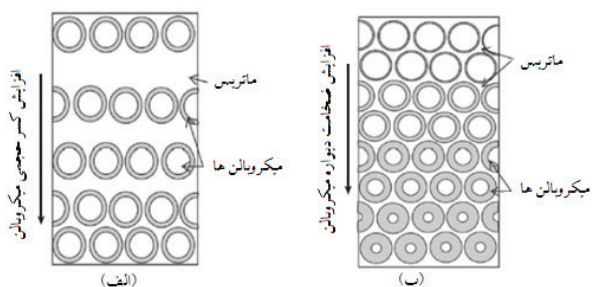
پس از معرفی فوم‌های ترکیبی و بیان کاربردهای آن‌ها در ادامه طبقه‌بندی رایج فوم‌های ترکیبی ارائه شده است. همچنین "فوم‌های ترکیبی درجه بندی شده از نظر عملکرد" به عنوان گونه مهندسی شده و "فوم‌های ترکیبی بر پایه مواد سیمانی" به عنوان گونه جدید و مهم این دسته از کامپوزیت‌های مهندسی به طور مختصر معرفی می‌شوند و در نهایت به ریخت‌شناسی، خواص فیزیکی، مکانیکی، رفتار دینامیکی و جذب آب فوم‌های ترکیبی دارای بستر پلیمری پرداخته می‌شود.

این فوم‌ها به علت استحکام فشاری بالا قابلیت تحمل خسارت، جذب آب پایین، بازده ساختاری بالا و عایق قوی حرارتی به طور گسترده‌ای در تولید هسته ساختارهای ساندویچی کامپوزیتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در ساختارهای لانه زنبوری مورد استفاده در هسته ساختارهای ساندویچی، شکست از محل اتصال سطوح پوسته‌های دو

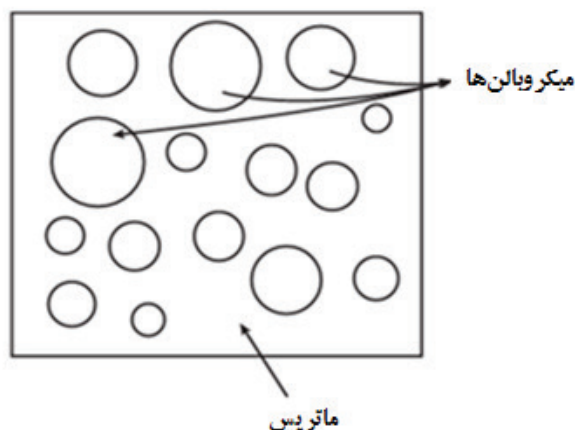
۲ طبقه بندی فوم‌های ترکیبی

فوم‌های ترکیبی در دو دسته دو فازی و سه فازی طبقه‌بندی

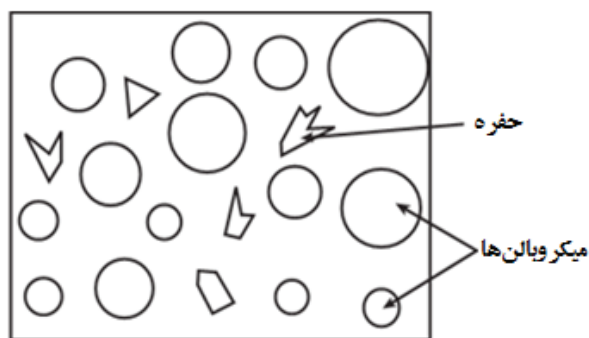
یافته‌اند. این مواد با تغییر در کسر حجمی یا اندازه طول یا ضخامت ذرات به دست می‌آیند. فوم‌های ترکیبی درجه بندی شده از نظر عملکرد (Functionally Graded Syntactic Foams) را می‌توان با ایجاد اختلاف غلظت در کسر حجمی میکروبالن [نوع VF] یا ضخامت دیواره میکروبالن (نسبت به شعاع) [نوع RR] در طول یا ضخامت فوم ترکیبی برای ایجاد تغییر در چگالی و خواص مکانیکی فوم به دست آورد. طرحواره انواع VF و RR این فوم‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. سامانه‌های نوع VF دارای معایبی از قبیل امکان تاب خوردگی یا تورم محلی در صورت قرار گرفتن در معرض تغییرات دما و رطوبت است که به علت تفاوت در مقدار رزین در طول یا ضخامت قطعه ساخته شده اتفاق می‌افتند. در مواردی که چگالی ذرات کمتر از چگالی ماتریس رزینی است، اختلاف غلظت در ساختمان فوم، محدودیتی جدی برای تولید فوم با کمترین چگالی محسوب می‌شود و همچنین باعث توزیع ناهمگن تنش و در نتیجه شکست زودرس می‌شود. در نوع RR کسر حجمی ذرات می‌تواند به عنوان عامل اضافی برای کنترل خواص فوم ترکیبی مورد استفاده قرار بگیرد [۶ و ۷]. در پژوهش Gupta و همکارانش، افت قابل توجه تنش (تقریباً ۴۰٪- پس از بیشینه مقدار استحکام در نوع VF مشاهده شد. معایب موجود در نوع VF در نوع RR مشاهده نمی‌شود که باعث کنترل بهتر در استحکام و جذب انرژی می‌شود. فوم ترکیبی نوع RR می‌تواند بدون افت قابل توجه در استحکام تا کرنش ۶۰٪-۷۵٪ در مقابل فشار مقاومت کند. این مواد با کسر حجمی یکسانی از میکروبالن‌ها در سراسر ساختار، باعث حذف اثرات نامطلوب فوم‌های نوع VF می‌شوند. مقدار کل انرژی جذب شده در FGFSF از نوع RR ۳ تا ۵ برابر بیشتر از FGFSF نوع VF و فوم‌های ترکیبی ساده است. بنابراین استفاده از FGFSF نوع RR در کاربردهای زیربنایی می‌تواند به طور قابل ملاحظه‌ای ایمنی سازه را تحت بارگذاری فشاری بالا ببرد [۶ و ۷].



شکل ۳ طرحواره فوم‌های درجه بندی شده از نظر عملکرد (الف) نوع



شکل ۱ طرحواره فوم های ترکیبی دو فازی [۱]



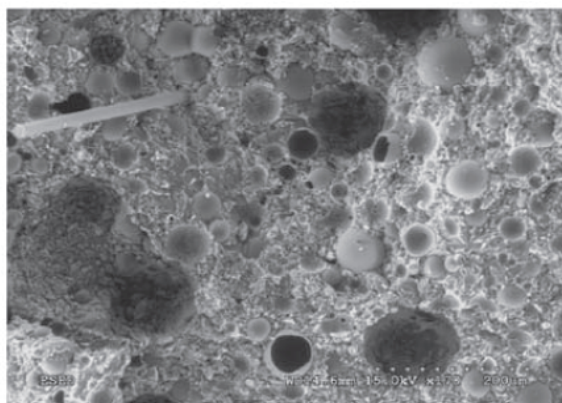
شکل ۲ طرحواره فوم های ترکیبی سه فازی [۱]

می‌شوند. آرایش فشرده‌ای از میکروبالن‌ها در بستر، فوم‌های ترکیبی دو فازی را تشکیل می‌دهد. در شکل ۱ ساختار فوم‌های ترکیبی دو فازی نشان داده شده است. فوم‌های ترکیبی سه فازی، متشکل از رزین، میکروبالن و فضاهای خالی هستند. در صورت به دام افتادن و حبس هوا و در نتیجه ایجاد فضاهای خالی (Void) در ساختمان فوم، ساختار سه فازی ایجاد می‌شود. در برخی موارد نیز فیلم نازکی از رزین، اطراف خوشه‌های میکروبالن‌ها تشکیل شده و از نفوذ رزین بین میکروبالن‌ها جلوگیری می‌کند. در شکل ۲ ساختار سه فازی نشان داده شده است [۱]. با توجه به این که ممانعت از ایجاد هرگونه فضای خالی در ساختمان فوم ترکیبی تقریباً غیرممکن است، می‌توان گفت ساختار دوفازی ساختاری کاملاً فرضی است.

۲-۱ فوم‌های درجه بندی شده از نظر عملکرد (FGSF)

مواد درجه بندی شده از نظر عملکرد به علت تقاضای روز افزون در کاربردهای مدرن مهندسی، اهمیت ویژه‌ای

VF (ب) نوع RR [۶]



۲-۲ فوم‌های ترکیبی بر پایه مواد سیمانی

فوم‌های ترکیبی بر پایه مواد سیمانی (Cement Based Syntactic Foams) توسط Li و همکاران معرفی شده است [۸]. این نوع از فوم‌های ترکیبی کامپوزیتی چند فازی است که از پخش میکروبالن‌ها در لاتکس لاستیکی که باعث چقرمه و چسبناک شدن ماتریس می‌شود، به وجود می‌آید. سایر فازهای این کامپوزیت شامل مقادیر کم نانو الیاف و نانورس است. فوم‌های ترکیبی بر پایه مواد سیمانی چسبناک ظرفیت بالاتری برای جذب انرژی ناشی از ضربه بدون تأثیر بر استحکام آن در مقایسه با سایر مواد سیمانی دارند. در مقایسه با هسته‌های بر پایه فوم‌های پلیمری مشابه، فوم‌های ترکیبی بر پایه مواد سیمانی چسبناک، ظرفیت قابل ملاحظه‌ای در جذب انرژی دارند. لاتکس لاستیکی، ماتریس سیمانی چسبناک را چقرمه کرده، باعث ذخیره بیشتر انرژی الاستیک می‌شود. میکروبالن‌ها ضمن ایجاد کاهش وزن در ماده به شدت سبب حفظ آب شده، سازوکار جذب انرژی در مقیاس میکرو را فراهم می‌کنند. نانورس، ساختار بلورهای هیدرات سیمانی را بهبود می‌دهد. میکروبالن‌ها و میکروالیاف، مکان‌های جذب انرژی را با سازوکارهایی نظیر خرد شدن میکروبالن‌ها، جدایش سطح مشترک میکروبالن‌ها و ماتریس، ایجاد میکروتُرک‌ها در ماتریس و بیرون کشیده شدن الیاف افزایش می‌دهند [۸]. شکل ۴ سطح شکست فوم‌های ترکیبی بر پایه مواد سیمانی چسبناک را نشان می‌دهد که در آن خرد شدن میکروبالن، جدایش سطح مشترک و بیرون آمدن الیاف به

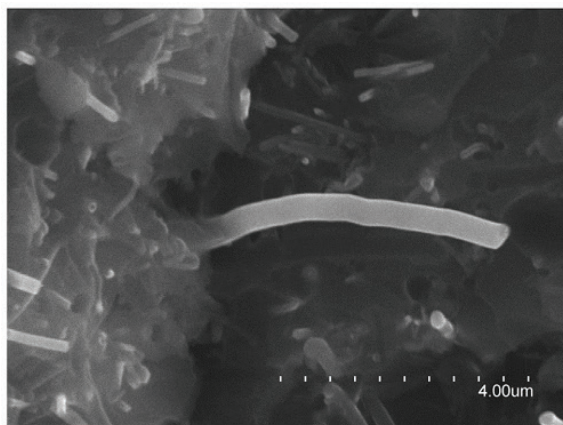
شکل ۴ سازوکارهای جذب انرژی در مقیاس میکرو در فوم‌های ترکیبی بر پایه مواد سیمانی [۸]

وضوح دیده می‌شود. این موارد به عنوان جاذب انرژی ضربه عمل کرده، ظرفیت جذب انرژی را افزایش می‌دهند. میکروتُرک‌های ماتریس نیز در شکل قابل مشاهده است. پدید آمدن میکروتُرک‌ها نیز انرژی ضربه را جذب می‌کند. با وجود این به علت وجود لاستیک و اصلاح چقرمگی ماتریس سیمانی چسبناک به وسیله آن میکروتُرک‌ها رشد نکرده، به ترک‌های بزرگ تبدیل نمی‌شوند. نتیجه این فرآیند جلوگیری از شکست ناگهانی ساختار است.

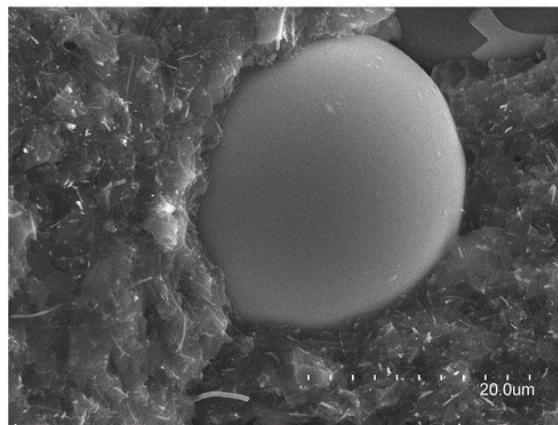
۳ مروری بر مطالعات انجام شده

۱-۳ ریخت‌شناسی

در کامپوزیت‌های پلیمری برای به دست آوردن خواص مناسب، توزیع یکنواخت ذرات بدون تشکیل کلوخه لازم است. کلوخه‌ای شدن ذرات در اثر نیروی چسبندگی به سه



(ب)



(الف)

شکل ۵ تصویر SEM سطح شکست فوم ترکیبی حاوی ۱۰٪ وزنی از CNF (الف) میکروبالن شیشه در محاصره رزین حاوی نانو الیاف کربن (ب) نانو الیاف کربن با بزرگنمایی بیشتر [۱۰]

وسایل الکترونیک که نیازمند هدایت حرارتی بیشتری است، استفاده از فوم‌های ترکیبی پوشش داده شده با نانولوله‌های کربنی را پیشنهاد دادند. برای تهیه این میکروبالن‌ها ابتدا به کمک روش جانشانی بدون الکترون نانوذرات نیکل بر روی میکروبالن‌های شیشه‌ای پوشش داده شدند و سپس به کمک روش لایه نشانی از فاز بخار (CVD) نانولوله‌های کربنی بر روی آن‌ها رشد داده شدند. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربنی به خوبی سطح میکروبالن‌ها را پوشش داده‌اند (شکل ۶). مقدار هدایت حرارتی فوم‌های ترکیبی حاصل، نسبت به فوم‌های ترکیبی معمولی، ۸۶٪ افزایش نشان داد.

۲-۳ خواص مکانیکی

استحکام فشاری بالای فوم‌های ترکیبی به حضور میکروبالن‌ها در ساختار آن‌ها نسبت داده می‌شود. در فوم‌های ترکیبی سه فازی (واقعی) شکل و مقدار فضاهای خالی نیز تأثیر قابل توجهی بر خواص مکانیکی دارند.

۱-۲-۳ خواص فشاری

Bunn و همکارانش [۱۳] خواص فشاری فوم‌های ترکیبی ساخته شده با میکروبالن‌های فنولیک را در کسرهای حجمی متفاوت بررسی کردند. آن‌ها مشاهده کردند با افزایش کسر حجمی میکروبالن‌ها، استحکام فشاری فوم‌های ترکیبی ساخته شده کاهش می‌یابد.

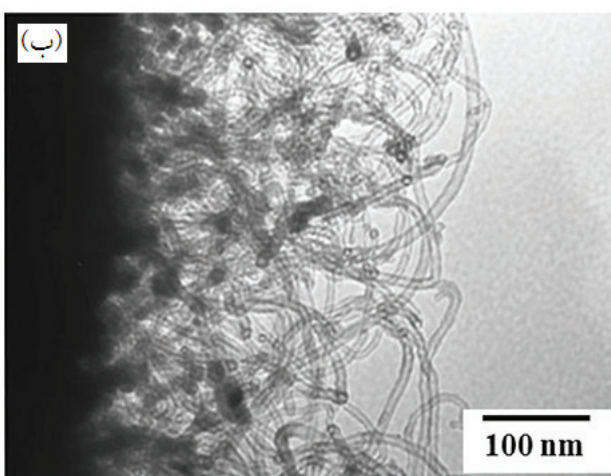
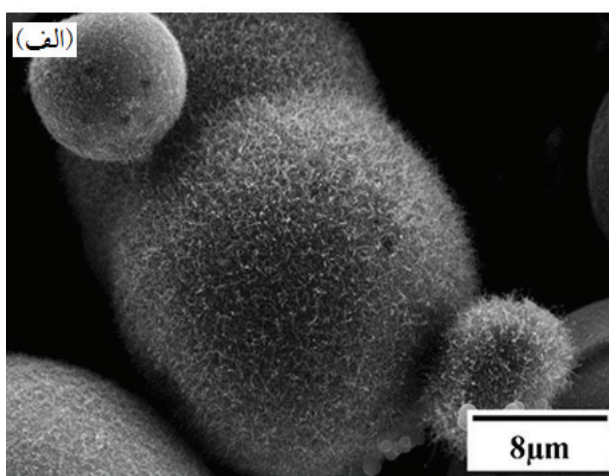
Gupta و همکارانش [۱۴] خواص مکانیکی فوم‌های ترکیبی را برحسب نسبت شعاع‌ها مورد بررسی قرار دادند.

دلیل مکانیکی، الکترواستاتیکی و مولکولی رخ می‌دهد [۹]. با کاهش اندازه ذرات، نیروی گرانشی و نیروی چسبندگی کاهش می‌یابد. با توجه به این‌که نیروی گرانشی با توان سوم و نیروی چسبندگی با توان اول یا دوم قطر میکروبالن‌ها متناسب است، با کاهش اندازه ذرات نیروی چسبندگی غالب شده، بنابراین میزان کلوخه‌ای شدن در ذرات کروی با قطر بزرگ‌تر، کمتر خواهد شد [۹].

Poveda و همکارانش [۱۰] فوم ترکیبی برپایه رزین اپوکسی/ میکروبالن شیشه را تهیه کرده و تأثیر نانو الیاف کربن (CNF) را بر آن بررسی کردند. شکل ۵ سطح شکست فوم ترکیبی شامل ۱۰٪ وزنی CNF را بر سطح شکست فوم ترکیبی حاصل نشان می‌دهد. کسر وزنی نسبتاً بالای CNF منجر به شکست سخت و زبر می‌شود. این زبری‌ها مسیر رشد ترک‌ها را از بین برده، فرایند رشد ترک‌ها به تعویق می‌افتد که در نهایت باعث افزایش استحکام فوم‌های ترکیبی می‌شود.

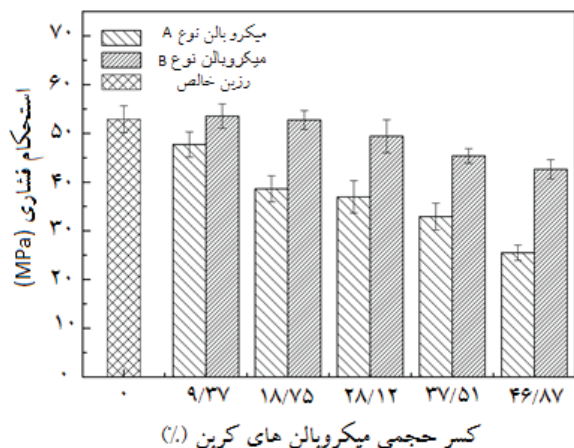
بر اساس گزارش Li و همکارانش [۱۱]، در نمونه تحت بار، شکاف‌ها از محل حفره‌های بزرگ آغاز می‌شوند. زمانی که فوم ترکیبی تحت فشار قرار می‌گیرد میکروبالن‌ها خرد شده و خرده‌ها و حفره‌های بزرگ در ماتریس ایجاد می‌کنند که می‌تواند دلیل شروع ترک‌ها باشد.

یکی از روش‌های تولید فوم‌های ترکیبی نانوکامپوزیتی با مورفولوژی و خواص ویژه، استفاده از میکروبالن‌های پوشش داده شده با نانوذرات است. از مهم‌ترین مزایای این روش جلوگیری از تجمع نانوذرات در ماتریس پلیمری است. Bhat و همکارانش [۱۲] برای کاربرد فوم‌های ترکیبی در



شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری میکروبالن‌های پوشش داده شده با نانولوله‌های کربنی (الف) تصویر SEM (ب) تصویر TEM [۱۲]

فشاری بیشتری نسبت به میکروبالن‌های نوع A وجود دارد. علت را می‌توان به تأثیر عامل اتصال و برهم‌کنش بهتر میکروبالن‌ها با ماتریس پلیمری نسبت داد.



شکل ۷ مقایسه استحکام فشاری به عنوان تابعی از کسر حجمی میکروبالن کربن [۱۶]

۳-۲-۲ خواص کششی و خمشی فوم‌های ترکیبی

Wouterson و همکارانش [۱۷] خواص کششی فوم‌های ترکیبی اپوکسی با سه نوع میکروبالن را بررسی کردند. ۱۵ K و ۴۶ K میکروبالن‌های شیشه‌ای با ضخامت دیواره ۰/۷۰ و ۱/۳۵ میکرومتر هستند و BJO-۰۹۳ میکروبالنی از نوع فنولیک با ضخامت دیواره ۱/۸۴ میکرومتر است. شکل ۸ (الف و ب) به ترتیب استحکام کششی ویژه (σ_c/ρ) و مدول یانگ ویژه (E_c/ρ) سه نوع فوم ترکیبی با ترکیب درصدی متفاوت میکروبالن را نشان می‌دهد. با افزایش ۱۰٪ حجمی از میکروبالن، افزایش چشمگیری در استحکام ویژه فوم ترکیبی نسبت به رزین اپوکسی خالص مشاهده می‌شود. با افزایش میکروبالن‌ها به بیش از ۱۰٪ حجمی، استحکام ویژه روندی نزولی طی می‌کند؛ ولی با این وجود در کسر حجمی ۵۰٪ از میکروبالن، استحکام ویژه بیشتر از رزین خالص است.

Gupta و همکارانش [۱۸] خواص کششی شبه ایستای (Quasi-Static) فوم‌های ترکیبی حاوی میکروبالن‌های شیشه‌ای را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها نتیجه گرفتند که استحکام کششی با افزایش چگالی میکروبالن افزایش، و با افزایش کسر حجمی آن (در نمونه‌های دارای میکروبالن‌های با چگالی یکسان) کاهش می‌یابد. همچنین آن‌ها به این نتیجه رسیدند که با افزایش چگالی میکروبالن (ضخامت دیواره آن) مدول کششی افزایش می‌یابد.

Gupta و همکارانش [۱۹] آزمون خمش سه و چهار نقطه‌ای

نسبت شعاع‌ها بصورت نسبت شعاع داخلی به خارجی میکروبالن‌ها تعریف می‌شود. تفاوت در نسبت شعاع‌ها باعث ایجاد تفاوت چگالی در فوم‌های ترکیبی حاصل می‌شود. نسبت شعاع کمتر، میکروبالن با چگالی بیشتر را ایجاد می‌کند. آن‌ها خواص فشاری فوم‌های ترکیبی تولید شده با پنج نمونه میکروبالن با نسبت شعاع‌های متفاوت (چگالی‌های متفاوت) را مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که هرچه نسبت شعاع میکروبالن‌های مورد استفاده در تولید فوم ترکیبی کمتر باشد، مدول و استحکام فشاری فوم حاصل بیشتر خواهد بود. نتایج آزمون فشاری از پهنا و لبه فوم‌های ترکیبی تهیه شده نشان داد که نمونه‌هایی که از لبه تحت فشار قرار می‌گیرند، استحکام و مدول فشاری بیشتری نسبت به نمونه‌هایی دارند که از پهنا تحت فشار قرار می‌گیرند.

Gupta و همکارانش [۱۵] در تحقیق دیگری با بررسی خواص مکانیکی فوم‌های ترکیبی حاوی میکروبالن‌های شیشه‌ای با چگالی متفاوت دریافتند که فوم‌های ترکیبی با مدول و استحکام فشاری بالا از میکروبالن‌های با چگالی بالا ($350-660 \text{ kg/m}^3$) تهیه می‌شوند. این فوم‌ها دارای معایبی همچون چگالی بالا و کرنش در شکست پایین (در محدوده ۸-۱۰٪) هستند، این محدودیت‌ها کاربرد آن‌ها را در مواردی که نیاز به مواد سبک وجود دارد، دچار مشکل می‌کند. باید توجه داشت که فوم‌های ترکیبی تهیه شده با میکروبالن‌های با چگالی پایین ($200-350 \text{ kg/m}^3$) استحکام پایین‌تر و کرنش در شکست بالاتری نسبت به فوم‌های تهیه شده با میکروبالن‌های با چگالی بالا دارند.

Zhang و همکارانش [۱۶] فوم ترکیبی رزین فنولیک/ میکروبالن کربن را تهیه کردند و خواص فشاری این فوم‌ها را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش ابتدا میکروبالن‌های کربن را با عامل اتصال گلوئاریک دی‌آلدئید (Glutaric Dialdehyde) اصلاح کردند. شکل ۷ مقایسه‌ای بین استحکام تسلیم فشاری (σ_c) فوم‌های ترکیبی حاوی میکروبالن‌های معمولی (A) و میکروبالن‌های اصلاح شده (B) را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که استحکام فشاری فوم‌های ترکیبی ساخته شده با میکروبالن نوع A با افزایش کسر حجمی میکروبالن کاهش می‌یابد. دلیل این کاهش می‌تواند حجم فضای خالی باشد که در اثر افزودن میکروبالن‌ها ایجاد می‌شود که این فضاهای ایجاد شده منجر به کاهش σ_c می‌شود. از طرفی مشاهده می‌شود که در تمام ترکیب درصدی میکروبالن‌های نوع B، استحکام

سرعت جایگزین مواد فلزی مورد استفاده در ساختمان ماشین‌ها می‌شوند. مطالعه روی خواص ضربه کامپوزیت‌ها از زمانی که از آن‌ها در صنعت خودرو استفاده شده است اهمیت بیشتری یافته است [۲۱].

Woldesenbet [۲۲] نتیجه گرفت که بیشترین فشار وارد بر فوم‌های ترکیبی در آزمون ضربه با افزایش ضخامت دیواره میکروبالن‌ها افزایش می‌یابد. همچنین فوم‌های ترکیبی دارای میکروبالن‌های نازک‌تر در آزمون ضربه سرعت بالا، انرژی شروع ترک کمتری دارند، اما انرژی گسترش ترک آن‌ها نسبت به فوم‌های دارای میکروبالن‌های ضخیم‌تر، بیشتر است.

Kim و همکارانش [۲۳] آزمون ضربه را روی کامپوزیت‌های حاوی میکروبالن‌های اپوکسی انجام دادند و نتیجه گرفتند که کارایی ضربه کامپوزیت‌های استفاده شده به عنوان مواد محافظ با افزایش مقدار میکروبالن افزایش می‌یابد.

Woldesenbet و همکارانش [۲۴] وابستگی خواص فوم‌های ترکیبی تولید شده با میکروبالن‌های دارای ضخامت‌های متفاوت را در نرخ کرنش مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که افزایش قابل توجهی در بیشینه استحکام فوم ترکیبی در نرخ‌های کرنش بالاتر و ضخامت‌های بیشتر میکروبالن ایجاد می‌شود. همچنین مشاهده شد که مدول الاستیک نیز با افزایش نرخ کرنش و چگالی میکروبالن‌ها (ضخامت دیواره آن‌ها) افزایش می‌یابد.

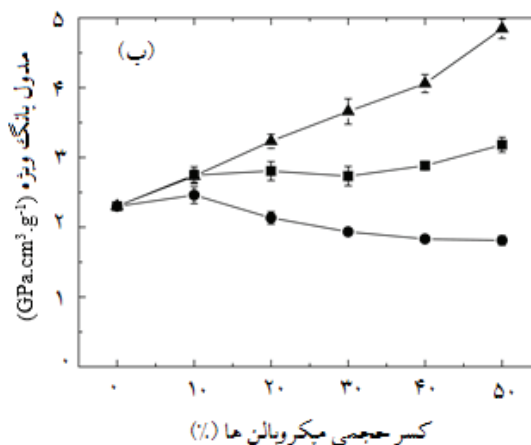
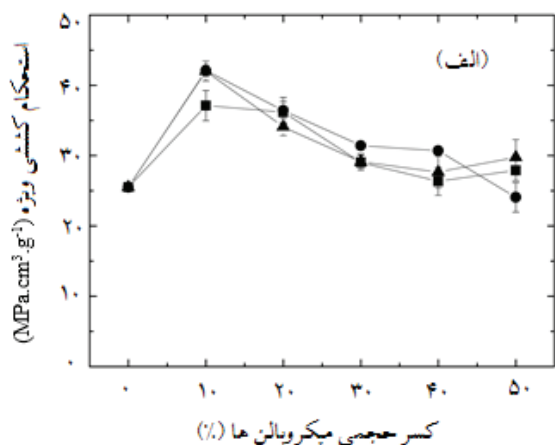
Song و همکارانش [۲۵] خواص فوم‌های ترکیبی بر پایه اپوکسی را در بازه نرخ کشش از 550 s^{-1} تا 1030 s^{-1} مورد آزمایش قرار دادند. آن‌ها مشاهده کردند که استحکام فشاری دینامیک فوم کامپوزیتی با افزایش نرخ کرنش افزایش

و تیر کوچک برشی را بر روی ساختارهای ساندویچی دارای هسته فوم ترکیبی انجام دادند. همچنین جهت بررسی اثر وضعیت انجام آزمون خمش (سه نقطه‌ای یا چهار نقطه‌ای) بر خواص خمشی، این آزمون را روی ساختارهای ساندویچی با هسته فوم ترکیبی (با کسر حجمی ثابت میکروبالن در فوم‌ها) انجام دادند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که تنش برشی ایجاد شده در هسته ساختار و همچنین تنش خمشی ایجاد شده در پوسته‌ها در هر دو وضعیت انجام آزمون خمشی، مستقل از ضخامت دیواره میکروبالن است. این گروه در بررسی نتایج آزمون تیر کوتاه برشی چنین نتیجه گرفتند که تنش برشی هسته ساختار ساندویچی و همچنین تنش خمشی وارد بر پوسته‌ها با افزایش ضخامت دیواره میکروبالن کاهش می‌یابد.

Gupta و همکارانش [۲۰] آزمون خمش سه نقطه‌ای را بر روی ساختارهای ساندویچی با هسته فوم ترکیبی و میکروبالن‌های شیشه انجام دادند. آن‌ها نتیجه گرفتند که مقدار استحکام خمشی به دست آمده به نسبت منظر (نحوه انجام آزمون از پهنا یا از لبه) وابسته است و به طور مثال، مقدار استحکام خمشی به دست آمده در نسبت منظر بزرگ‌تر، ۳۰٪ بیشتر از مقدار به دست آمده در نسبت منظر کوچک‌تر است.

۳-۲-۳ خواص ضربه و اثر نرخ کرنش بر رفتار مکانیکی فوم‌های ترکیبی

آزمون‌های شبه ایستا نیز مانند خواص دینامیکی دارای اهمیت زیادی هستند و در بررسی فوم‌های ترکیبی باید مورد مطالعه قرار گیرند، به ویژه که فوم‌های ترکیبی به



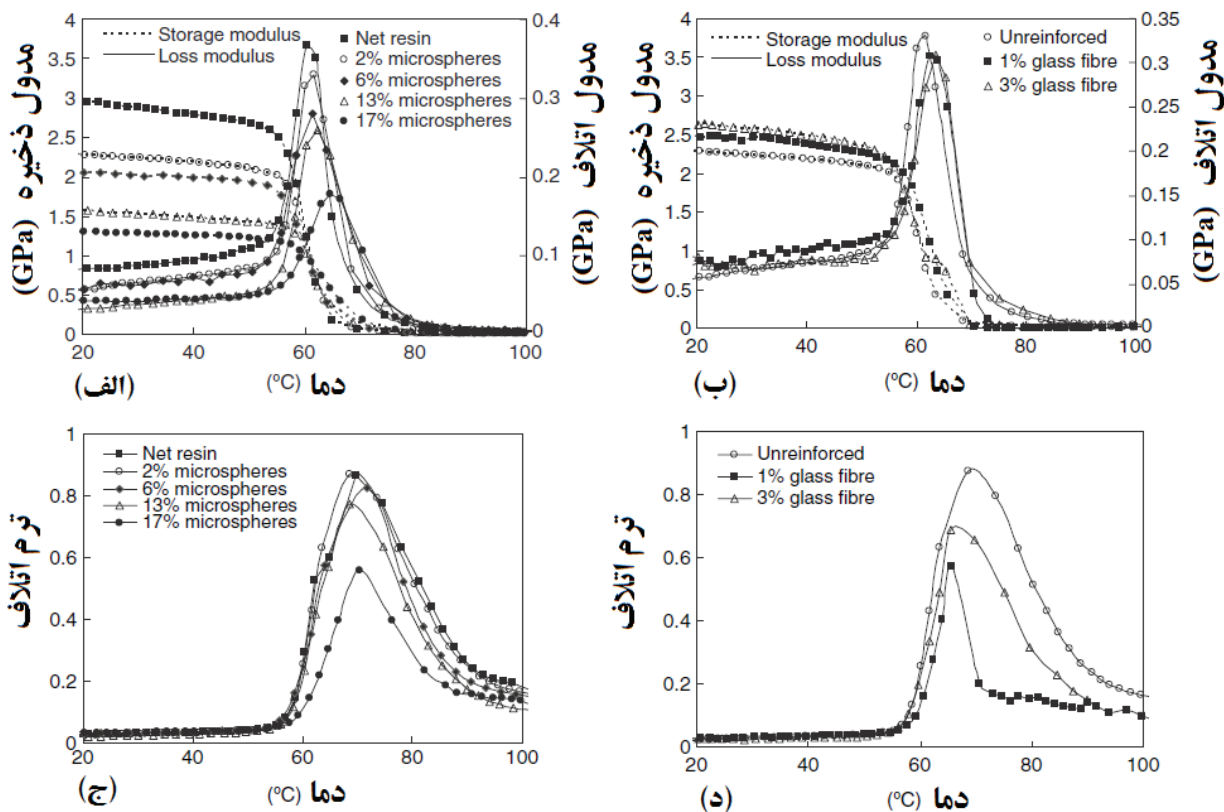
شکل ۸ خواص کششی ویژه فوم‌های ترکیبی (■) ۱۵ K، (▲) ۴۶ K، (●) میکروبالن فنولیک، الف) استحکام کششی ویژه و ب) مدول یانگ ویژه [۱۷]

می‌یابد.

۳-۳ خواص دینامیکی-مکانیکی

مطالعه دیگری در زمینه فوم‌های ترکیبی DGEBA یا ناولاک که بر پایه رزین اپوکسی است با میکروبالن‌های شیشه توسط Sankaran و همکارانش [۲] انجام شد. در این تحقیق نمونه‌ها به صورت SF-01، SF-02 و SF-03 نامگذاری شدند که به ترتیب شامل ۶۲/۱۲، ۶۸/۳۳ و ۷۱/۷۰ درصد حجمی میکروبالن شیشه بودند. از طرفی نمونه SF-01 دارای سخت‌کننده آلیفاتیک (Cycloaliphatic Amine) و دو نمونه SF-02 و SF-03 دارای سخت‌کننده‌های آروماتیک (Aromatic Amine) بودند. نتایج به دست آمده از نمودار مدول اتلاف نشان داد که دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) برای فوم‌های SF-01، SF-02 و SF-03 به ترتیب $130/7^{\circ}\text{C}$ ، 151°C و $204/4^{\circ}\text{C}$ است. همچنین مشاهده شد که دمای Tg برای فوم‌های ترکیبی بیشتر از رزین خالص است که دلیل آن می‌تواند اثر تقویتی میکروبالن‌ها باشد که باعث سخت‌تر شدن حرکت زنجیرهای پلیمری در ناحیه بین سطحی ماتریس و میکروبالن می‌شود. از طرفی افزایش دمای Tg در فوم‌های ترکیبی در مقایسه با رزین‌های خالص در نمونه‌های SF-02 و SF-03 که دارای سخت‌کننده‌های آروماتیک است نسبت

John و همکارانش [۲۶] فوم ترکیبی سیانات استر با میکروبالن‌های شیشه با مقادیر متغیر نانورس را تهیه کردند و خواص دینامیک-مکانیکی آن را مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاکی از آن بود که در تمام نمونه‌ها مدول ذخیره فوم ترکیبی با افزایش دما کاهش می‌یابد. همچنین افت شدیدی در مدول در نزدیکی دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) مشاهده می‌شود. نتایج به دست آمده نشان داد که در دماهای پایین، مدول ذخیره فوم ترکیبی فاقد نانورس (CM) و فوم ترکیبی حاوی ۲ درصد حجمی نانورس (CM-2) تقریباً مشابه است. اما در نمونه حاوی ۴ درصد حجمی نانورس (CM-4) مدول ذخیره افزایش می‌یابد. بهبود مشاهده شده در نمونه CM-4 می‌تواند به علت برهم‌کنش‌های قوی بین سیانات استر و نانورس باشد که منجر به سخت‌تر شدن حرکت زنجیرهای پلیمری می‌شود.



شکل ۹ (الف) نمودارهای مدول ذخیره و اتلاف فوم‌هایی ترکیبی تقویت نشده و (ب) تقویت شده با الیاف شیشه (ج) اتلاف بر حسب دما برای فوم‌های تقویت نشده و (د) اتلاف بر حسب دمای فوم‌های تقویت شده با الیاف شیشه [۲۸]

مایع یونی و نانولوله‌های کربن و نیز حضور هم‌زمان هر دو ترکیب بر مقاومت الکتریکی سطحی در شکل ۱۰ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که استفاده هم‌زمان از مایعات یونی و نانولوله‌های کربنی (نمونه‌های set-1، set-2 و set-3) در مقایسه با نمونه‌های حاوی مایع یونی به تنهایی (نمونه‌های دارای کد IL) یا نانولوله کربنی به تنهایی (نمونه‌های کد CNT) و نیز نمونه شاهد (Plain) کاهش قابل ملاحظه‌ای در مقاومت الکتریکی سطحی ایجاد می‌کند.

Shunmugasamy و همکارانش [۳۱] در سال ۲۰۱۴ خواص الکتریکی فوم‌های ترکیبی بر پایه رزین وینیل استر و میکروبالن‌های شیشه را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که ثابت دی الکتریک با کاهش کسر حجمی میکروبالن‌ها و افزایش ضخامت دیواره آن‌ها افزایش می‌یابد.

مطالعات Zhu و همکارانش [۳۲] درباره خواص حرارتی و الکتریکی فوم‌های ترکیبی اپوکسی / میکروبالن شیشه نشان داد که ثابت هدایت حرارتی، ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک فوم‌های تهیه شده با افزایش مقدار میکروبالن و کاهش چگالی آن کاهش می‌یابد که نشان دهنده این موضوع است که خواص فوم حاصله بیشتر وابسته به خواص میکروبالن‌ها است. در شکل ۱۱ نمودار ثابت هدایت حرارتی بر حسب کسر حجمی میکروبالن برای فوم‌های حاوی میکروبالن‌های متفاوت شیشه‌ای آورده شده است. مشاهدات Winkel و همکارانش [۳۳] در بررسی استحکام دی الکتریک فوم‌های ترکیبی بر پایه اپوکسی / میکروبالن شیشه نشان داد که استحکام دی الکتریک این مواد در دماهای پایین (۷۷ K) بسیار بیشتر از استحکام دی الکتریک این مواد در دمای محیط است. همچنین این گروه مشاهده کردند که سیلانیزه کردن میکروبالن‌ها سبب افزایش استحکام دی الکتریک فوم‌های حاصله در دمای محیط می‌شود.

مطالعات انجام شده در مرکز تحقیقات مواد ولتاژ بالا توسط Kessler و همکارانش [۳۴] و نیز Mashkin و همکارانش [۳۵] مربوط به تفاوت تأثیرات مربوط به نوع میدان (متناوب یا مستقیم) بر استحکام دی الکتریک و نیز توزیع میدان الکتریکی در درون فوم ترکیبی نشان داد که استحکام فوم‌های ترکیبی در میدان مستقیم بسیار بیشتر است. همچنین نتایج نشان داد که توزیع میدان الکتریکی در درون فوم ترکیبی به شدت به میزان رسانایی نسبی میکروبالن رزین وابسته است.

بررسی‌های انجام شده توسط Strauch و همکارانش [۳۶] بر روی فوم‌های ترکیبی نانوکامپوزیتی نشان داد

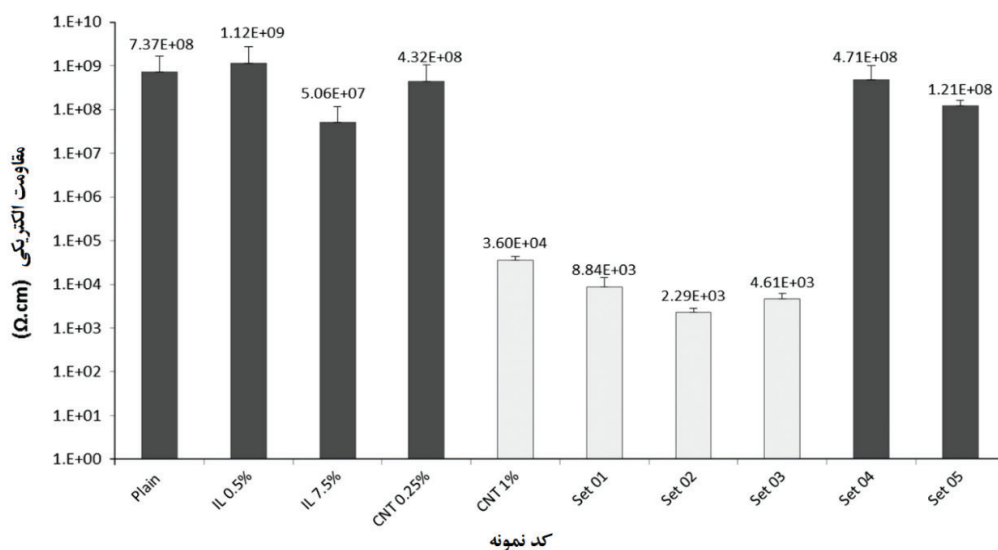
به نمونه SF-01 بیشتر است که می‌تواند به علت افزایش در کسر حجمی سخت‌کننده‌ها و کاهش میکروبالن‌ها در نمونه SF-01 نسبت به نمونه‌های SF-02 و SF-03 باشد.

Erwin و همکارانش [۲۷] تأثیر درصد الیاف کربن و اندازه الیاف بر خواص دینامیک- مکانیکی فوم‌های ترکیبی تهیه شده از رزین اپوکسی و میکروبالن‌های فنولیک را بررسی کردند. نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش درصد الیاف کربن و اندازه الیاف، مدول ذخیره افزایش می‌یابد. از طرفی دمای Tg در محدوده ۶۹ °C است و با افزایش درصد الیاف‌ها و اندازه الیاف، افزایش چندانی مشاهده نمی‌شود. Ferreira و همکارانش [۲۸] تأثیر کسر وزنی میکروبالن‌های و نیز الیاف شیشه را بر خواص دینامیکی مکانیکی فوم‌های ترکیبی بر پایه اپوکسی و میکروبالن‌های شیشه مورد بررسی قرار دادند. نتایج به دست آمده نشان داد با افزایش کسر وزنی میکروبالن از صفر به ۱۷٪ وزنی، مدول ذخیره و بیشینه مدول اتلاف (که مصادف با افت شدید مدول ذخیره است) کاهش قابل توجهی می‌یابند (شکل ۹). علاوه بر این، نتایج نشان داد حضور الیاف شیشه به عنوان تقویت‌کننده سبب افزایش مدول ذخیره و متعاقباً کاهش حداکثر مقدار مدول اتلاف می‌شود. روند اتلاف بر حسب دمای فوم‌های تهیه شده در شکل ۹ مشابه روند اتلاف بر حسب مدول اتلاف است و به عبارت دیگر با افزایش میزان میکروبالن و الیاف شیشه مقدار بیشینه آن کاهش می‌یابد. اگرچه نمونه حاوی سه درصد الیاف شیشه، اتلاف بالاتری از خود نشان می‌دهد که می‌تواند مربوط به وجود فضاهای خالی بیشتر در آن باشد.

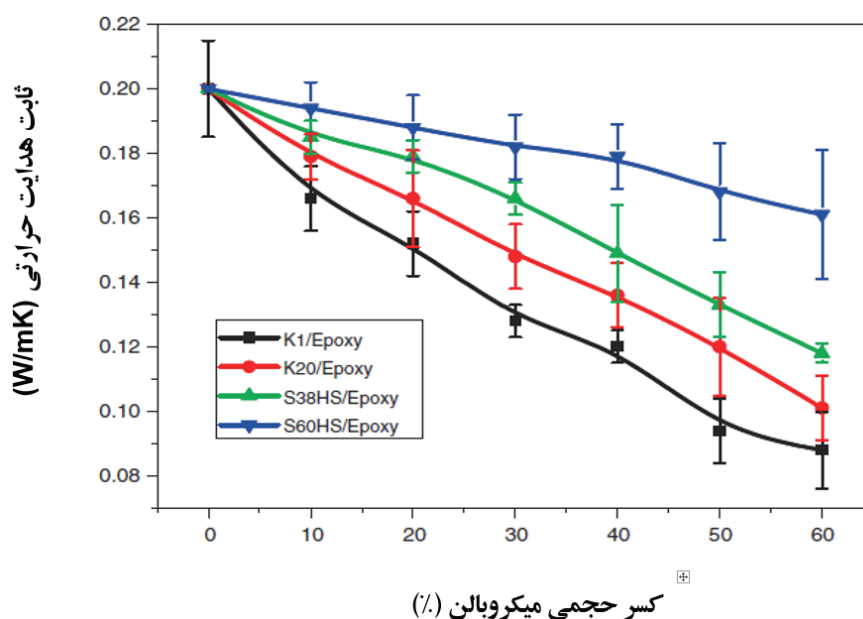
۳-۴ بررسی خواص الکتریکی و حرارتی فوم‌های ترکیبی

Zhang و همکارانش [۲۹] اقدام به تهیه فوم‌های ترکیبی هیبریدی حاوی نانولوله الیاف کربن نمودند و هدایت الکتریکی و بازده محافظتی این مواد را در مقابل تداخل امواج الکترومغناطیسی مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد فوم‌های ترکیبی نانوکامپوزیتی حاوی ۲٪ حجمی نانولوله الیاف کربن دارای خواص مناسب برای بیشتر کاربردهای عملی هستند.

قمصری و همکارانش [۳۰] در سال ۲۰۱۴ اقدام به تهیه فوم‌های بر پایه اپوکسی / میکروبالن شیشه حاوی ترکیب یونی مایع بر پایه ایمیدازولیوم کردند. نتایج نشان داد این ترکیب یونی، عاملی برای بهبود پخش نانولوله‌های کربن است و از طرفی باعث بهبود اتصال نانولوله‌های کربنی به بستر پلیمری می‌شود. مقایسه نتایج مربوط به تأثیر حضور



شکل ۱۰ مقاومت الکتریکی سطحی فوم‌های ترکیبی حاوی نانولوله‌های کربن و مایعات یونی [۳۰]



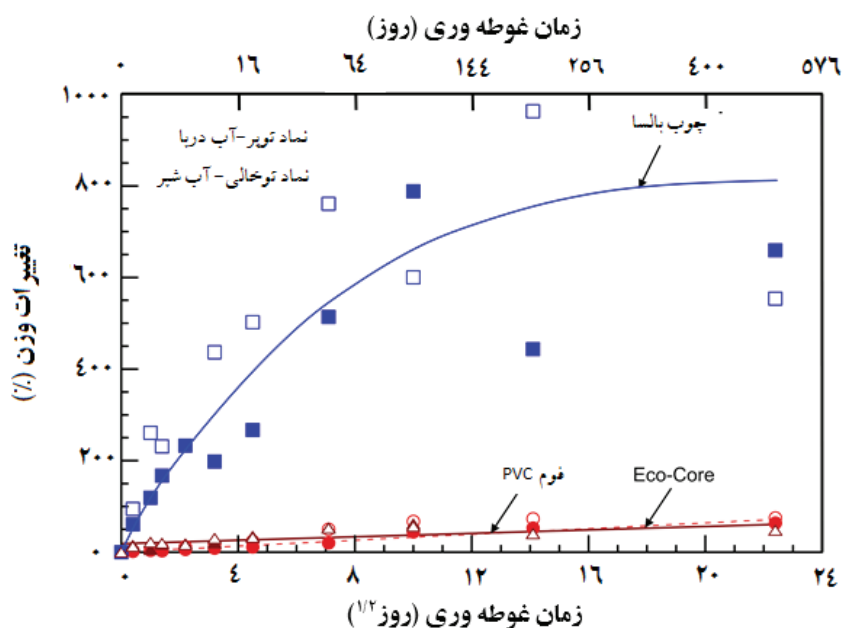
شکل ۱۱ نمودار ثابت هدایت حرارتی بر حسب درصد حجمی میکروبالن برای فوم‌های حاوی میکروبالن‌های متفاوت شیشه‌ای [۳۲]

آن‌ها است. همچنین این فوم‌ها دارای ساختار کاملاً سلول بسته هستند، از این رو مقدار آب جذب شده توسط آن‌ها بسیار کمتر از فوم‌های سلول باز است. جذب آب کلی فوم‌های ترکیبی تحت تأثیر عامل‌های فراوانی است که مهم‌ترین آن‌ها عبارت است از: ماهیت تماس بین سطحی بین ماتریس و میکروبالن، کسر حجمی میکروبالن، اندازه و مقاومت میکروبالن‌ها، خواص فیزیکی و شیمیایی پرکننده و رزین اتصال دهنده. همچنین باید توجه داشت که سطح

که افزودن میکروبالن سبب کاهش شدید ثابت هدایت حرارتی در این فوم‌ها می‌شود. همچنین مطالعات این گروه نشان داد که افزایش میزان نانوذرات سیلیکا در فوم‌های ترکیبی نانوکامپوزیتی، با افزایش جزئی ثابت هدایت حرارتی همراه است.

۳-۵ بررسی رفتار جذب آب فوم‌های ترکیبی

یکی از مهم‌ترین خواص فوم‌های ترکیبی، جذب آب پایین



شکل ۱۲ تغییرات وزنی فوم‌های ترکیبی بر حسب درصد بعد از غوطه‌وری در آب دریا و آب لوله‌کشی [۳۷]

شدیدی در استحکام فشاری نسبت به نمونه‌های خشک از خود نشان دادند.

Karthikeyan و همکارانش [۳۹] تأثیر جذب آب فوم‌های ترکیبی اپوکسی / الیاف شیشه خرد شده بر استحکام فشاری در محیط‌های آبی (آب شور یا آب دریا) و بخار آب را بررسی کردند. نتایج نشان داد که نمونه‌هایی که تحت بخار آب قرار می‌گیرند استحکام فشاری آن‌ها کاهش می‌یابد، که دلیل آن میزان جذب آب زیاد و آسیب دیدن میکروبالن‌ها و پیوندهای بین سطحی است که از طریق آزمون SEM مشاهده شد. از طرفی، استحکام فشاری نمونه‌هایی که در آب شور یا آب دریا قرار گرفتند، نسبت به نمونه‌های خشک افزایش یافت. اندازه بزرگ یون‌های کلرید و تغییرات به وجود آمده در نواحی که الیاف تحت تنش قرار دارند، دلیل افزایش استحکام فشاری ذکر شده است. Earl و همکارانش [۴۰] بر روی جذب آب فوم‌های پلیمری سلول بسته مطالعه کردند و دریافته‌اند که افزایش جرم فوم کامپوزیتی متناسب با مجذور زمان است.

۴ نتیجه‌گیری

اضافه شدن میکروبالن‌ها به رزین و تشکیل فوم‌های ترکیبی اگرچه باعث ایجاد مزایای فراوانی نظیر سبکی و نیز کاهش ثابت هدایت حرارتی و ثابت دی‌الکتریک می‌شود

تماس میکروبالن و بستر نقش مهمی در جذب آب فوم‌های ترکیبی دارد.

در مطالعه‌ای که توسط Sadler [۳۷] و همکارانش انجام شد، تأثیر سه نوع مواد Eco-Core، چوب بالسا (Balsa wood) و فوم PVC تحت غوطه‌وری در آب بررسی شد. Eco-Core ماده جدید مقاوم در برابر آتش است که ۸۳٪ وزن آن را خاکستر تشکیل می‌دهد. طراحان کشتی و هواپیما از چوب بالسا و فوم PVC به عنوان مواد هسته‌زا در ساختار ساندویچی استفاده می‌کنند. در این مطالعه تغییرات ابعادی، افزایش وزن و خواص فشاری بعد از غوطه‌وری در آب به مدت ۴ ساعت تا ۵۰۰ روز مورد بررسی قرار گرفت. مطابق شکل ۱۲ مشاهده می‌شود که Eco-Core به خوبی PVC در برابر جذب آب (آب دریا و آب لوله‌کشی) و تغییرات خواص مقاوم است. در صورتی که چوب بالسا تغییرات ابعادی و تورم زیادی را بعد از غوطه‌وری در آب نشان می‌دهد.

Gupta و همکارانش [۳۸] رفتار جذب آب و اثر آن بر خواص فشاری فوم‌های ترکیبی را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها دریافته‌اند که مدول فشاری با افزایش میزان رطوبت در فوم کاهش می‌یابد و مشاهده کردند استحکام فشاری نمونه‌های غوطه‌ور در آب، با افزایش دمای آب از ۲۵ °C به ۷۰ °C کاهش می‌یابد. نکته قابل توجه دیگر در کار این گروه آن بود که نمونه‌های در معرض آب ۷۰ °C افت

و نیز با افزایش کسر وزنی آن‌ها کاهش می‌یابد. علاوه بر این بررسی‌های دینامیکی-مکانیکی فوم‌ها نشان‌دهنده آن است که با افزایش مقدار میکروبالن‌ها مدول ذخیره و اتلاف کاهش می‌یابند. از طرفی تقویت ماتریس به کمک الیاف سبب افزایش مدول ذخیره و کاهش اتلاف می‌شود. همچنین برای بهبود خواص حرارتی و الکتریکی که در سال‌های اخیر توجه زیادی به آن شده است، افزودن نانوساختارها و نیز اصلاح خواص ماتریس با افزودنی‌های مختلف مد نظر قرار گرفته است. به عنوان مثال پوشش دادن میکروبالن‌های شیشه با نانولوله‌های کربنی سبب افزایش ۸۶٪ هدایت حرارتی این مواد شده است. از طرفی اصلاح ماتریس به کمک حضور مایعات یونی و استفاده همزمان از نانولوله‌های کربنی سبب افزایش قابل ملاحظه هدایت الکتریکی شده است. بررسی خواص جذب آب و نیز تغییر خواص فوم‌های ترکیبی در محیط مرطوب نشان داده است که میزان جذب آب و تغییر در خواص، به دمای

اما باعث افت قابل توجه استحکام به ویژه از نوع کششی در کامپوزیت حاصل می‌شود. همچنین اگرچه در بسیاری کاربردها ثابت دی الکتریک و هدایت حرارتی پایین مزیت محسوب می‌شوند اما گاهی تلفیق سبکی و نیز هدایت حرارتی یا ثابت دی الکتریک بالا مد نظر است. از این رو تلاش برای بهبود خواص مکانیکی و حرارتی و الکتریکی این مواد به طور گسترده توسط محققان مورد توجه واقع شده است. در این میان با توجه به این که خواص فوم ترکیبی، وابسته به سه عامل ماتریس، میکروبالن و سطح تماس آن‌ها است، محققان با تمرکز بر این عوامل، توانسته‌اند تا حدود زیادی خواص مطلوب دلخواه را ایجاد کنند. به عنوان مثال از تغییر کسر وزنی، چگالی، اندازه و جنس میکروبالن برای مهندسی کردن خواص مکانیکی، دینامیکی-مکانیکی و استحکام ضربه‌ای این فوم‌ها استفاده شده است. نتایج بیانگر آن است که خواص مکانیکی و نیز استحکام ضربه‌ای این فوم‌ها با افزایش چگالی میکروبالن‌ها افزایش

مراجع

1. John B., Nair R.C.P., "Update on Syntactic Foams", iSMITHERS , UK, 1-30, **2010**.
2. Sankaran S., Sekhar K.R., Raju G., Kumar M.N.J., Characterization of Epoxy Syntactic Foams by Dynamic Mechanical Analysis, *J. Mater. Sci.*, 41, 4041-4046, **2006**.
3. Beigi Boroujeni S., Atai M., Nodehi A., Preparation of Polymeric Hollow Microsphere, *MSc Thesis, Iran Polymer and, Petrochemical Institute*, September, **2009**.
4. Gupta N., Sankaran S., On the Characterization of Syntactic Foam Core Sandwich Composites for Compressive Properties, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 18, 1347-1357, **1999**.
5. Woldesenbet E., Gupta N., Jerro H.D., Effect of Microballoon Radius Ratio on Syntactic Foam Core Sandwich Composites, *J. Sandw Struct. Mater.*, 7, 95-111, **2005**.
6. Gupta N., Ricci W., Comparison of Compressive Properties of Layered Syntactic Foams Having Gradient in Microballoon Volume Fraction and Wall Thickness, *Mater. Sci. Eng.*, 427, 331- 342, **2006**.
7. Gupta N., A Functionally Graded Syntactic Foam Material for High Energy Absorption under Compression, *Mater. Lett.*, 61, 979-982, **2007**.
8. Li G., Muthyala V.D., A Cement Based Syntactic Foam, *Mater. Sci. Eng.*, 478, 77-86, **2008**.
9. Yu M., Zho P., Ma Y., Effects of Particle Clustering on the Tensile Properties and Failure Mechanisms of Hollow Spheres Filled Syntactic Foams: A Numerical Investigation by Microstructure Based Modeling, *Materials and Design*, 47, 80-89, **2012**.
10. Zhang L., Ma J., Effect of Carbon Nanofiber Reinforcement on Mechanical Properties of Syntactic Foam, *Mater. Sci. Eng.*, 574, 191-196, **2013**.
11. Li X., Zhu M., Tang X., Zhang Q., Yang X., Sui G., Influence of Hollow Carbon Microspheres of Micro and Nano-Scale on the Physical and Mechanical Properties of Epoxy Syntactic Foams. *RSC Advances*, 63, 50919-50928, **2015**.
12. Bhat P., Zegeye E., Ghamsari A.K., Woldesenbet E., Improved Thermal Conductivity in Carbon Nanotubes-Reinforced Syntactic Foam Achieved by a New Dispersing Technique, *JOM*, 67, 2848-2855, **2015**.
13. Bunn P., Mottram J.T., Manufacturing and Compression Properties of Syntactic Foams, *Composites*, 24, 565-571, **1993**.
14. Gupta N., Mensah P., Compression Properties of Syntactic Foam: Effect of Cenosphere Radius Ratio and Specimen Aspect Ratio, *Compos.Part A*, 35, 103-111, **2004**.
15. Gupta N., Maharsia R., Enhancement of Energy Absorption in Syntactic Foams by Nanoclay Incorporation for Sandwich Core Applications, *Appl. Compos. Mater.*, 12, 247-261, **2005**.
16. Zhang L., Maa J., Effect of Coupling Agent on Mechanical Properties of Hollow Carbon Microsphere/Phenolic Resin Syntactic Foam, *Compos. Sci. Technol.*, 70, 1265-1271, **2010**.
17. Wouterson E.M., Boey F.Y.C., Hu X., Wong S-C., Specific Properties and Fracture Toughness of Syntactic Foam: Effect of Foam Microstructures, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 1840-1850, 2005.
18. Gupta N., Nagorny R., Tensile Properties of Glass Microballoon-Epoxy Resin Syntactic Foams, *J. Appl. Polym. Sci.*, 102, 1254-1261, **2006**.
19. Gupta N., Woldesenbet E., Characterization of Flexural Properties of Syntactic Foam Core Sandwich Composites and Effect of Density Variation, *J. Compos. Mater.*, 39, 2197-2212, **2005**.
20. Gupta N., Woldesenbet E., Sankaran S., Response of Syntactic Foam Core Sandwich Structure Composites to Three-Point Bending, *J. Sandw. Struct. Mater.*, 4, 249-272, **2002**.
21. Cheon S.S., Lee D.G., Development of the Composite Bumper Beam for Passenger Cars. *Compos. Struct.*, 32, 491-499, **1995**.
22. Woldesenbet E., Low Velocity Impact Properties of Nanoparticulate Syntactic Foams, *Mater. Sci. Eng.*, 496,

217-222, **2008**.

23. Kim H.S., Khamis M.A., Fracture and Impact Behaviors of Hollow Microsphere/Epoxy Resin Composites, *Compos. Part A*, 32, 1311-1317, **2001**.

24. Woldesenbet E., Jadhav A., Effect of Density and Strain Rate on Properties of Syntactic Foams, *J. Mater. Sci.*, 40, 4009-4017, **2005**.

25. Song B., Frew D.J., Dynamic Compressive Response and Failure Behavior of an Epoxy Syntactic Foam, *J. Compos. Mater.*, 38, 915-936, **2004**.

26. John B., Naira C.P.R., Ninan K.N., Effect of Nanoclay on the Mechanical, Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Cyanate Ester Syntactic Foams, *Mater. Sci. Eng.*, 527, 5435-5443, **2010**.

27. Erwin M.W., Freddy Y.C.B., Hu X., Wong S-C., Effect of Fiber Reinforcement on the Tensile, Fracture and Thermal Properties of Syntactic Foam, *Polymer*, 48, 3183-3191, **2007**.

28. Ferreira J. A. M., Capela C., Costa J. D., Dynamic Mechanical Analysis of Hybrid Fibre/Glass Microspheres Composites, *Strain*, 47, 275-280, **2011**.

29. Zhang L., Wang L.B., See K.Y., Effect of Carbon Nanofiber Reinforcement on Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Syntactic Foam, *J. Mater. Sci.*, 48, 7757-7763, **2013**.

30. Ghamsari A.K., Wicker S., Woldesenbet E., Bucky Syntactic Foam; Multi-Functional Composite Utilizing Carbon Nanotubes-Ionic Liquid Hybrid, *Compos. Part B*, 67, 1-8, **2014**.

31. Chakravarthy Shunmugasamy V., Gupta N., Pinisetty D., Electrical Properties of Hollow Glass Particle Filled Vinyl Ester Matrix Syntactic Foams, *J. Mater. Sci.*, 49, 180-190, **2014**.

32. Zhu B., Ma J., Wang J., Wu J., Peng D., Thermal, Dielectric and Compressive Properties of Hollow Glass Microsphere Filled Epoxy-Matrix composites, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 31, 1311-1326, **2012**.

33. Winkel D., Puffer R., Schnettler A., Investigation of the Breakdown Process of Syntactic Foam under Lightning Impulse Stress at Liquid Nitrogen Temperature, *IEEE T. Dielect. El. In.*, 22, 1134-1141, **2015**.

34. Kessler M., Troeger A., Heil B., Schnettler A., Investigation of the Electrical Properties of Elastic Syntactic Foam, *IEEE T. Dielect. El. In.*, 978, 261-264, **2008**.

35. Mashkin A., Strauchs A., Schnettler A., Effects of SiO₂ Nanofiller on the Properties of Epoxy Resin Based Syntactic Foam, *IEEE T. Dielect. El. In.*, 19, 400-407, **2012**.

36. Strauchs A., Mashkin A., Schnettler A., The Impact of Electrical Field Stress on the Volume Conductivity of Syntactic Foam, *IEEE T. Dielect. El. In.*, 978, 5-10, **2010**.

37. Sadler R.L., Sharpe M., Panduranga R., Shivakumar K., Water Immersion Effect on Swelling and Compression Properties of Eco-Core, PVC Foam and Balsa Wood, *Compos. Struct.*, 90, 330-336, **2009**.

38. Gupta N., Woldesenbet E., Hygrothermal Studies on Syntactic Foams and Compressive Strength Determination, *Compos. Struct.*, 61, 311-320, **2003**.

39. Karthikeyan C.S., Sankaran S., Effect of Absorption in Aqueous and Hygrothermal Media on the Compressive Properties of Glass Fiber Reinforced Syntactic Foam, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 20, 982-993, **2015**.

40. Earl J.S., Sheno R.A., Determination of Moisture Uptake Mechanism in Closed Cell Polymeric Structural Foam During Hygrothermal Exposure, *J. Compos. Mater.*, 38, 1345-1365, **2004**.

واژه‌های کلیدی:

پلی اوره
پلیمری شدن رشد مرحله‌ای
دی‌ایزوسیانات
دی‌آمین
پوشش

مروری بر تهیه، خواص و کاربردهای پلی‌اوره‌ها

سحر شجاعی^۱، شهرام مهدی پور عطائی*^۲

۱ بناب، دانشگاه بناب، گروه مهندسی پلیمر

۲ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

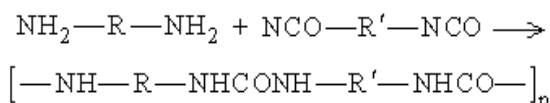
چکیده ...

اگر چه شیمی و فناوری پلی‌اوره‌ها در سال‌های اخیر مورد توجه واقع شده است، اما شیمی اوره به صدها سال پیش برمی‌گردد. اوره اولین بار توسط وهلر در سال ۱۸۲۹ سنتز شد. از نظر ساختاری اوره همانند دی‌آمیدی است که از کرینیک اسید مشتق شده است. مطالعه اولیه بر روی پلی‌اوره‌ها توسط بایر انجام شد. پلی‌اوره‌ها دسته‌ای از الاستومرها هستند که امروزه کاربرد وسیعی در صنعت پیدا کرده‌اند. در سال ۲۰۱۴ مصرف جهانی پلی‌اوره در حدود ۴۵۰۰۰ تن بود که بیش از ۷۰٪ آن در زمینه پوشش‌ها و موارد مشابه و حدود ۲۵٪ آن در حوزه تولید تجهیزات بود. این پلیمرها عموماً از واکنش دی‌ایزوسیانات‌ها با دی‌آمین‌ها از طریق سازوکار پلیمری شدن رشد مرحله‌ای تهیه می‌شوند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

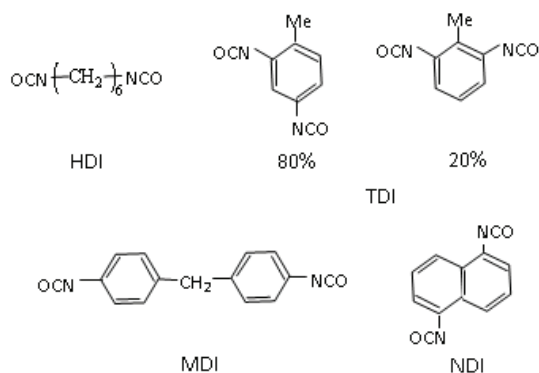
s.mehdipour@ippi.ac.ir

۱ مقدمه



شکل ۲ تهیه پلی اوره‌ها از واکنش بین دی‌ایزوسیانات‌ها و دی‌آمین‌ها

در صورت یکسان بودن R و R'، هموپلی اوره‌های خطی و در صورت متفاوت بودن R و R' کوپلی اوره‌ها به دست می‌آیند. از واکنشگرهای دارای گروه‌های عاملی بیشتر پلی اوره‌های شبکه‌ای مربوط حاصل می‌شوند. از میان ترکیبات موجود دی‌ایزوسیانات، ۴ ترکیب بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند که عبارتند از MDI، HDI، TDI و NDI (شکل ۳).

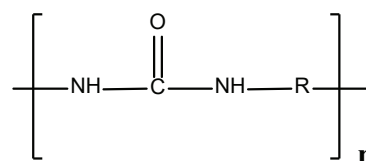


شکل ۳ دی‌ایزوسیانات‌های مرسوم

تشکیل پلی اوره‌ها به روش پلیمره شدن محلولی از واکنش آمین - ایزوسیانات کاملاً شناخته شده است. در تشکیل پلی اوره‌های خطی آلیفاتیک، استفاده از حلال موجب اجتناب از شاخه‌ای شدن و شبکه‌ای شدن در اثر واکنش‌های جانبی می‌شود. پلی اوره‌های آروماتیک تمایل کمتری به شبکه‌ای شدن دارند زیرا ممانعت فضایی اتم‌های زنجیر و گروه‌های عاملی فعال به دلیل حضور حلقه‌های بنزن ایجاد می‌شود.

حلال‌های غیرپروتونی قطبی نظیر تترامیلین سولفون (TMS) دی‌متیل سولفوکسید (DMSO)، دی‌متیل-استامید (DMAC) دی‌متیل‌فرامید (DMF) و N-متیل-۲-پیرولیدون (NMP) علاوه بر این‌که حلال‌های مناسبی برای واکنشگرها هستند، برای تشکیل پلی اوره نیز مناسب هستند، زیرا از رسوب‌گیری اولیه محصولات با وزن مولکولی پایین در طول انجام پلیمری شدن جلوگیری می‌کنند و در غیر این صورت تناسب و استوکیومتری گروه‌های عاملی بر هم می‌خورد.

تاریخچه اصلی استفاده از پلی اوره‌ها به سال ۱۹۴۸ زمانی که محققان خواص حرارتی و نقطه ذوب سامانه‌های مختلف پلیمری را ارزیابی می‌کردند، بر می‌گردد. آن‌ها پلی استرها پلی اتیلن خطی، پلی یورتان، پلی آمیدهای آلیفاتیک و پلی اوره‌ها را با هم مقایسه می‌کردند و دریافتند که پلی اوره خواص حرارتی برتر و نقطه ذوب بسیار بالایی دارد. پلی اوره‌های خطی محصولات پلی تراکمی گرم‌انرم با ساختارهای آروماتیک یا آلیفاتیک هستند (شکل ۱).



R = alkyl, aryl

شکل ۱ ساختار عمومی پلی اوره‌های آلیفاتیک و آروماتیک

اختلاف دمای نقطه ذوب و شروع تخریب در پلی اوره‌ها یا کوپلی اوره‌های آلیفاتیک ۵۰°C تا ۱۰۰°C است. این دسته از مواد برای قالب‌گیری استفاده می‌شوند. دمای ذوب و تخریب پلی اوره‌های آروماتیک، نزدیک به هم است. نقطه ذوب به وزن مولکولی بستگی دارد. وزن مولکولی با اندازه‌گیری گرانیوی محلول تعیین می‌شود. این دسته از مواد قابل انحلال در بعضی حلال‌های آلی هستند و در تهیه لاک‌ها، لعاب و روکش‌ها به کار می‌روند [۱۰].

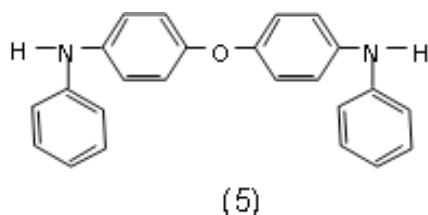
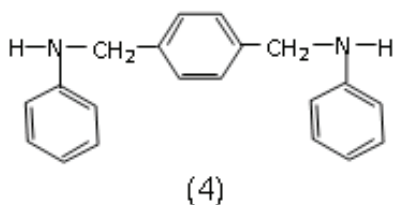
۲ روش‌های تهیه پلی اوره‌ها

اساس سنتز پلی اوره‌ها بر پایه واکنش بین دی‌آمین‌ها با ساختارهای آلیفاتیک، آروماتیک یا هتروسیکلیک و دی‌اکسیدکربن، اکسی سولفیدکربن، کربنیک استرها، فسژن، یورتان و دی‌ایزوسیانات‌ها است [۳].

۲-۱ پلیمره شدن افزایشی دی‌آمین‌ها و دی‌ایزوسیانات‌ها

پلی اوره‌ها به سرعت از واکنش پلیمره شدن افزایشی بین دی‌ایزوسیانات‌ها و دی‌آمین‌ها تشکیل می‌شوند. مزیت مهم این واکنش‌ها این است که پلی اوره بدون محصولات جانبی تراکمی تشکیل می‌شود. تشکیل پلی اوره‌ها از مواد حاوی واکنشگرهای دوعاملی در شکل ۲ نشان داده شده است.

و قابل حل به آسانی تهیه می‌شوند که دارای Tg پایین در مقایسه با پلی‌اوره‌های استخلاف نشده مربوط هستند.



به طور کلی، ایزوسیانات‌ها با ترکیبات دارای هیدروژن فعال واکنش می‌دهند. سرعت واکنش به صورت زیر تغییر می‌کند.

OH > نوع اول NH₂ > آروماتیک NH₂ > آلیفاتیک

OH > فنلی OH > نوع سوم OH > نوع دوم H₂O

R-NHCOO-R' > R-NHCONH-R' > COOH

آمین‌های آلیفاتیک حتی در دماهای پایین فوق‌العاده واکنش‌پذیر هستند. هر چه قدرت بازی آمین بیشتر باشد واکنش‌پذیری آن بیشتر است. آمین‌های آروماتیک نوع اول و آلیفاتیک نوع دوم واکنش‌پذیری مشابهی دارند. آمین‌های آروماتیک نوع اول نسبت به آمین‌های آلیفاتیک نوع اول سرعت کمتری دارند. ضمن این‌که عموماً آمین‌های آروماتیک نوع دوم واکنش‌پذیری کمتری دارند (جدول ۲).

جدول ۲ واکنش‌پذیری نسبی آمین‌ها با فنیل ایزوسیانات در دمای اتاق در °C

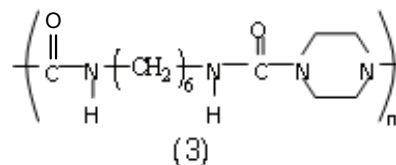
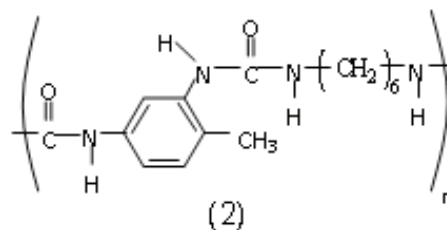
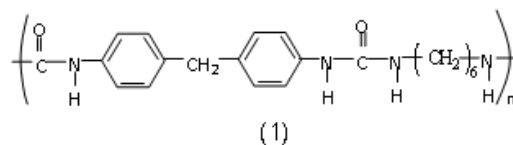
آمین	فعالیت نسبی
NH ₃	۱/۰۰
Ethylamine	۹/۷۲
n-propylamine	۸/۲۲
n-butylamine	۹/۱۷
n-amylamine	۹/۱۷
Aniline	۰/۵۳

در مطالعات اخیر، تعدادی از پلی‌اوره‌های آلیفاتیک-آروماتیک و هتروسیکلیک-آروماتیک با بازده‌های بالا به ترتیب از هگزامتیلن دی‌آمین با MDI و TDI و پپرازین با HDI تهیه شده‌اند. با توجه به جدول ۱، پلی‌اوره حاصل از TDI نسبت به MDI ساختار متفاوتی دارد. ساختار پلی‌اوره حاصل از TDI نامتقارن بوده و در نتیجه کاملاً بی‌شکل است و گرانیروی بالایی دارد. در رابطه با فرآورش پلی‌اوره‌های آروماتیک با توجه به نقطه ذوب بالا و محدودیت حلالیت آن‌ها مشکلاتی وجود دارد [۴].

جدول ۱ کوپلی‌اوره‌های آلیفاتیک-آروماتیک و هتروسیکلیک-آروماتیک تهیه شده از دی‌آمین‌ها و دی‌ایزوسیانات‌ها را در محلول دی‌متیل استامید/اکریلو نیتریل [۴].

Polyurea	Yield(%)	$\eta_{inh}^a (dl g^{-1})$	T _g (°C)	T _m (°C)
۱	۹۴	۰/۶۸	۲۰۰	۲۶۶
۲	۹۷	۱/۳۴	۲۱۰	آمورف
۳	۹۶	۱/۴۰	۲۰۰	۲۷۰

(a) محلول (gr/dl) ۰/۲ از اسید سولفوریک ۹۵٪ در دمای ۲۵°C



برای غلبه بر این مشکلات از دی‌آمین‌های آروماتیک N-استخلاف شده همراه با MDI و TDI در محلول تتراکلرواتان برای تشکیل اوره استفاده می‌شود که پیوند هیدروژنی بین گروه‌های اوره‌ای حذف می‌شود. بنابراین با دی‌آمین N-فنیل دار شده (۴) و (۵) پلی‌اوره‌های بی‌شکل

استوکيومتری یکسان در دماهای بالا پلی‌اوره‌ها به همراه آزادسازی آمونیاک، تهیه می‌شوند. واکنش می‌تواند در حالت مذاب یا در محلول انجام شود. از واکنش اوره و دو دی‌آمین مختلف کوپلی اوره‌های تصادفی تهیه می‌شوند.

۲-۵ پلیمره شدن دی‌آمین‌ها با لیتیم کربنات

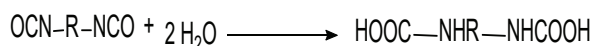
پلی‌اوره‌های با وزن مولکولی متوسط از واکنش تراکمی لیتیم کربنات با دی‌آمین‌های آروماتیک در حضور تری-فنیل فسفین و هگزاکلرواتان در پیریدین تهیه می‌شوند.

۲-۶ پلیمره شدن دی‌آمین‌ها با کربنیک استرها

از واکنش دی‌آمین‌ها و کربنیک استرها در دماهای بالا (۲۳۰-۲۱۰°C) در حلال کروزل یا فنل، پلی‌اوره‌ها سنتز می‌شوند. واکنش با $MgCl_2$ در حضور پیریدین به عنوان کاتالیست در دمای ۱۳۰-۱۲۰°C انجام می‌شود. آمینولیز کربنیک استرها فعال مانند بیس (پارانیتروفنیل) کربنات یا بیس (۲ و ۴-دی‌نیتروفنیل) کربنات، پلی‌اوره‌های با گرانیروی بالا می‌دهد. سرعت این واکنش با دی‌آمین‌های آلیفاتیک به مراتب از دی‌آمین‌های آروماتیک بیشتر است.

۲-۷ پلیمره شدن دی‌ایزوسیانات‌ها با آب

پلی‌اوره‌ها از واکنش دی‌ایزوسیانات و آب نیز تهیه می‌شوند (شکل ۴).



شکل ۴ واکنش دی‌ایزوسیانات‌ها با آب

کربامیک اسید ناپایدار به این دلیل که به آمین تجزیه شده به سرعت با ایزوسیانات واکنش می‌دهد، مطلوب است. دی‌آمین با سرعت بیشتری نسبت به آب با دی‌ایزوسیانات عمل نکرده واکنش می‌دهد و در نتیجه پلی‌اوره با بازده بالا به دست می‌آید. واکنش‌پذیری آب با دی‌ایزوسیانات‌ها مشابه الکل‌های نوع دوم است. اثر استخلاف در واکنش آب و ایزوسیانات مشابه نتایج واکنش ایزوسیانات با آمین‌ها است. گفتنی است که این واکنش در تهیه فوم‌ها کاربرد دارد زیرا در طی این فرایند گاز دی‌اکسیدکربن آزاد می‌شود که در تهیه فوم

اثر استخلاف‌ها روی واکنش‌پذیری ایزوسیانات به ترتیب ذیل کاهش می‌یابد:



استخلاف‌های الکترون‌گیرنده روی ایزوسیانات، ثابت سرعت را افزایش می‌دهند. واکنش بین ایزوسیانات‌ها و آمین‌ها از نوع خود کاتالیست است، اما می‌تواند توسط آمین‌های نوع سوم یا اسیدها کاتالیز شود. واکنش بین دی-آمین‌ها و دی‌ایزوسیانات‌ها معمولاً از نوع پلیمره شدن محلولی یا پلیمره شدن بین سطحی است [۶ و ۵].

در پلیمره شدن توده‌ای پلیمرهای شبکه‌ای، غیرقابل حل و غیرقابل ذوب به جای پلی‌اوره‌های خطی مورد نظر به دست می‌آیند. شبکه‌ای شدن از برهم‌کنش گروه‌های ایزوسیانات آزاد فعال با اتم‌های هیدروژن فعال از گروه‌های اوره حاصل می‌شود.

۲-۲ پلیمره شدن دی‌آمین‌ها با دی‌اکسیدکربن یا مشتقات آن‌ها

از پلیمره شدن تراکمی دی‌آمین‌ها با دی‌اکسیدکربن یا مشتقات آن‌ها پلی‌اوره‌هایی با بازده بالا تهیه می‌شوند. پلی-اوره و پلی‌تیواوره‌های با وزن مولکولی بالا از واکنش دی‌اکسید کربن و دی‌آمین‌ها در حضور دی‌فنیل فسفیت و پیریدین در دمای ۴۰°C و فشار ۲۰ atm به دست می‌آیند. واکنش با تری‌فنیل فسفیت انجام نمی‌شود. اما در حضور مقدار کاتالیزوری از پیریدین هیدروکلراید پیش می‌رود. استفاده از اتیلن کلروفسفیت بازده واکنش بین دی-سولفیدکربن یا دی‌اکسیدکربن گازی و دی‌آمین‌های آروماتیک را تحت شرایط ملایم برای تولید پلی‌تیواوره‌ها و پلی‌اوره‌ها افزایش می‌دهد. برای واکنش دی‌اکسیدکربن با دی‌آمین‌ها در غیاب کاتالیست، دما و فشارهای بالا مورد نیاز است [۷].

۲-۳ پلیمره شدن دی‌آمین‌ها با فسژن

پلی‌اوره‌ها، از واکنش فسژن و دی‌آمین نیز تهیه می‌شوند. به طور مشابه بیس (کربامیل کلرید)‌ها از دی‌آمین و فسژن تهیه می‌شوند.

۲-۴ پلیمره شدن دی‌آمین‌ها با اوره

از واکنش دی‌آمین‌های آلیفاتیک یا آروماتیک و اوره با

می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

۳ انواع پلی‌اوره‌ها

۱-۳ هموپلی‌اوره‌ها

هموپلی‌اوره ساختار قطبی دارد و دارای پیوندهای هیدروژنی است که نقطه ذوب و بلورینگی بالای آن‌ها از این دو عامل ناشی می‌شود.

دمای ذوب هموپلی‌اوره‌ها با ساختار هتروسیکلی یا آروماتیک کمی بالاتر از نقطه ذوب آن‌ها با ساختار آلیفاتیک است. تقارن در حلقه ۱ و ۴- فنیلن در زنجیر پلیمر، نقطه ذوب را افزایش می‌دهد، در حالی که حلقه‌های ۱ و ۳- فنیلن به میزان کمتری دمای ذوب را افزایش می‌دهند.

۲-۳ کوپلی‌اوره‌ها

کوپلی‌اوره‌ها کاربردهای عملی زیادی دارند. فرمول عمومی کوپلی‌اوره‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است، که R و R' می‌توانند آلیفاتیک، آروماتیک یا هتروسیکلیک باشند.



شکل ۵ ساختار عمومی کوپلی‌اوره‌ها

تلفیق ساختار پلی‌اوره با سایر پلیمرها نظیر پلی‌یورتان، پلی‌استر، پلی‌امید و سایر پلیمرها منجر به گسترش کاربرد آن‌ها در صنایع مختلف شده است.

۳-۳ پلی‌اوره‌های بلور مایع

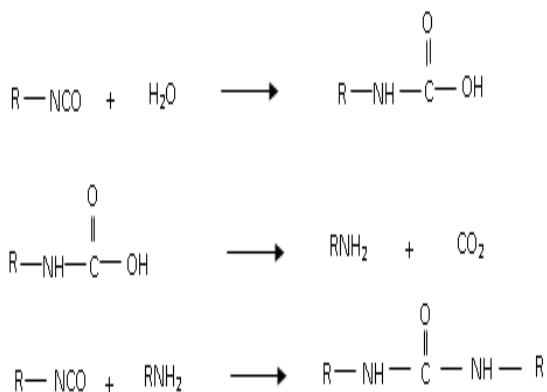
روش‌های مناسبی برای تلفیق خواص شاخص پلیمرهای بلور مایع و پلی‌اوره‌ها وجود دارد. با این وجود پلی‌اوره‌های بلور مایع کمتر در مقالات مشاهده می‌شوند، زیرا دمای ذوب پلی‌اوره‌های آروماتیک در بیشتر موارد بالاتر از دمای تخریب آن‌ها است که از چگالی بالای پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و زنجیر صلب ماکرومولکولی ناشی می‌شود.

در سال ۱۹۹۷ ولینسکا (Wolinska) پلی‌اوره بلور مایع را از واکنش ۴-دی‌آمینو بی‌فنیل با ۲ و ۴-تولوئن دی‌ایزوسیانات و پلی‌اکسی‌ترامتیلن دی‌ال تهیه کرد و در سال ۱۹۹۹ دو نوع از پلی‌اوره‌های بلور مایع از ۴-دی‌آمینو بی‌فنیل یا ارتوتولوئیدین با ۱ و ۶-هگزان دی‌آمین و ۲ و ۴-تولوئن دی‌ایزوسیانات تهیه شدند.

پلی (اوره - استر) ها نیز از جمله پلیمرهای بلور مایع نوین هستند که منومر اولیه آن‌ها از واکنش ۲ و ۴-تولوئن دی‌ایزوسیانات با پارا-آمینو فنل در حلال DMF تهیه می‌شود و سپس از واکنش دی‌ال با ترفتالوئیل کلراید در حلال دی‌متیل استامید، پلیمر بلور مایع اوره - استر تهیه می‌شود [۸].

۳-۴ رزین‌های پلی‌اوره

رزین‌های پلی‌اوره از واکنش منومرهای شامل گروه عاملی آمینی یا پلی‌آمین‌ها با ایزوسیانات‌ها مشتق می‌شوند. گروه ایزوسیانات می‌تواند با آب واکنش دهد و پوشش‌های پلی‌اوره‌ای با پخت رطوبتی را تولید کند. فرایند واکنش پخت با رطوبت در معادله‌های شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶ فرایند واکنش پخت با رطوبت

گروه ایزوسیانات با آب واکنش کرده و حد واسط کربامیک‌اسید را تولید می‌کند، که ناپایدار بوده، به سرعت به آمین و دی‌اکسیدکربن تجزیه می‌شود. آمین حاصل با گروه دیگری از ایزوسیانات واکنش می‌دهد و شبکه اوره‌ای را تولید می‌کند [۹].

۴ خواص فیزیکی و شیمیایی پلی‌اوره‌ها

۱-۴ دمای ذوب

ساختار قطبی پلی‌اوره‌ها باعث می‌شود که نقطه ذوب بالاتری نسبت به پلی‌امیدهای مربوطه داشته باشند زیرا انسجام (چسبندگی) مولکول در آن‌ها بیشتر است. پلی‌اوره‌های آلیفاتیک نقطه ذوب پایین‌تری نسبت به پلی‌اوره‌های آروماتیک دارند. در پلی‌اوره‌های آلیفاتیک با افزایش گروه متیلن نقطه ذوب کاهش می‌یابد.

۴-۲ دمای انتقال شیشه‌ای (Tg)

Tg به ساختار بستگی دارد و برای ساختارهای آلیفاتیک زیر ۱۰۰°C و برای پلی‌اوره‌های آروماتیک بالای ۱۰۰°C است.

۴-۳ حلالیت‌پذیری

پلی‌اوره‌ها به دلیل ساختار قطبی که دارند در حلال‌های آلی کمتر حل می‌شوند، پلی‌اوره‌های آلیفاتیک در حلال‌هایی نظیر فنل، کروزول و اسیداستیک قابل حل هستند، اما پلی‌اوره‌های آروماتیک در حلال‌های قطبی غیرپروتونی نظیر DMF، NMP قابل حل هستند. تقارن یا عدم تقارن منومرهای آروماتیک در حلالیت پلی‌اوره‌ها مؤثر است.

۴-۴ جمع‌شدگی در طول پخت

چون شکل‌گیری پلی‌اوره‌های الاستومری بر اساس واکنش گرماسخت است، در طول پخت مقداری جمع‌شدگی خطی اتفاق می‌افتد. این انبساط/انقباض حرارتی به علت تغییرات دما نیست. مقدار کل جمع‌شدگی به ترکیبات فعال ایزوسیانات و اجزای ترکیب رزین بستگی دارد. حتی اگر سامانه‌های الاستومری ازدیاد طولی بیش از ۲۰۰٪ داشته باشند، این افزایش جمع‌شدگی خطی ممکن است به حدی شدید باشد که گوشه‌ها و لبه‌های به کار گرفته شده را پیچانده و منجر به تخریب شود. سامانه‌های الاستومری پلی‌اوره باید برای پوشش‌ها و کاربردهای مشخص، از پیش طراحی شوند.

۴-۵ مقاومت در برابر هوازدگی

از دیدگاه عملکردی، سامانه‌های آروماتیک پلی‌اوره مقاومت خوبی در برابر نور ماورابنفش دارند ولی حتی با استفاده از تثبیت‌کننده‌های نور UV و آنتی‌اکسیدان‌ها در محیط‌های بیرونی بعد از مدتی، کم‌رنگ یا بی‌رنگ می‌شوند. سامانه‌های آلیفاتیک پلی‌اوره، مقاومت عالی در برابر تخریب توسط اشعه ماورابنفش دارند و برای انواع کاربردهای داخلی و بیرونی استفاده می‌شوند. با اصلاح سامانه‌های آروماتیک و با قرار دادن ایزوسیانات‌ها یا زنجیر افزایش‌دهنده‌های آلیفاتیک، بهبود در ثبات رنگ به دست می‌آید. با این حال این پلیمرها هنوز هم ترکیبات آروماتیک در زنجیر اصلی پلیمری دارند و در عمل ثبات رنگی کاملی ندارند.

۴-۶ پایداری حرارتی

پلی‌اوره‌ها پایداری حرارتی بالاتری نسبت به پلی‌یورتان‌ها و پایداری حرارتی پایین‌تری نسبت به پلی‌آمیدها دارند. پایداری

حرارتی گروه اوره‌ای به فاز آن در دمای حرارتی وابسته است. برای مثال پلی‌هگزامتیلن اوره با نقطه ذوب ۳۰۰°C را می‌توان تا دمای ۲۶۰°C بدون تخریب حرارت داد.

۴-۷ پایداری هیدرولیزی

پلی‌اوره‌ها از پایداری شیمیایی خوبی در برابر آب‌کافت تحت شرایط اسیدی و بازی برخوردار هستند [۱۰ و ۱۱].

۵ کاربرد پلی‌اوره‌ها

پلی‌اوره‌ها کاربردهای متنوعی دارند. از پلی‌اوره‌ها در جوهرها، رنگدانه‌ها، داروها و میکروکپسول‌دار کردن علف‌کش‌ها استفاده می‌شود. پلی‌اوره‌های شامل گروه‌های کربوکسیلیک و سولفونیک، پلی‌الکترولیت‌هایی با ویژگی آب‌دوستی و اثرات بافری هستند و به عنوان مبادله‌گر یونی عمل می‌کنند، که برای زدودن قیر، روغن و مواد دیگر از آب زائد به طریق شناورسازی به کار می‌روند.

همچنین از آن‌ها به عنوان عایق الکتریکی سیم‌های مسی، با انعطاف‌پذیری بالا و مقاومت در برابر گرما و ساییدگی استفاده می‌شود.

برای استخراج نفت از چاه‌های نفتی با تزریق پلی‌آمین و پلی‌ایزوسیانات در چاه، پلی‌اوره تولید می‌شود که در تجمع شن‌های روغنی و جلوگیری از ریزش و متورم شدن خاک رس نقش دارد. از پلیمرهای تجاری حاوی گروه اوره‌ای برای پوشش سطح استفاده می‌شود. کاربرد پلی‌اوره‌های بلور مایع در پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر، پیزوالکتریک‌ها، غشاهای نفوذپذیر، مواد دارویی و مواد مقاوم در برابر آب‌کافت گزارش شده است.

سامانه‌های دو جزئی پوشش و لایه‌نشانی پلی‌اوره‌ای جدیدترین فناوری در صنعت پوشش و لایه‌نشانی به شمار می‌روند. سامانه‌های پلی‌اوره برخی مواقع به عنوان سامانه‌های دو جزئی اصلاح‌شده پلی‌یورتانی توصیف شده‌اند، ولی با این که هر دو سامانه برخی ویژگی‌های مشترک دارند ولی سامانه پلی‌اوره به خودی خود فناوری منحصر به فردی است.

سامانه‌های دو جزئی پلی‌اوره، همانند سامانه‌های دو جزئی پلی‌یورتان عمل کرده، معمولاً در کمتر از ۳۰ ثانیه، بدون استفاده از کاتالیست پخت شده خشک می‌شوند.

سرعت خشک شدن این سامانه‌ها منجر می‌شود که در طیف گسترده‌ای از شرایط محیطی، به شکل مقاوم و یکنواخت رفتار نمایند. زمان واکنش خشک شدن تقریباً



شکل ۹ مخازن پوشش داده شده با پلی‌اوره

آمینی و یا زنجیرافزاینده‌های با گروه پایانی آمینی باشد. رزین پلیمری با گروه پایانی آمینی باید فاقد هرگونه بخش هیدروکسیلی باشد. وجود عامل هیدروکسیل نتیجه تبدیل ناقص به رزین پلیمری با گروه پایانی آمینی است.

همچنین ممکن است ترکیب رزین حاوی مواد افزودنی یا اجزای پرکننده باشد، این مواد افزودنی ممکن است شامل ترکیبات هیدروکسیل دار همانند رنگدانه‌های پیش پراکنده در حامل پلی‌ال باشد. پلی‌اوره‌ها به عنوان ماده چند منظوره مسدودکننده و درزگیر استفاده می‌شوند. پلی‌اوره‌ها درزگیرهایی منعطف و با دوام هستند که مانع ورود هوا می‌شوند و قابل استفاده در انواع درزهای ساختمان هستند (شکل ۷). پلی‌اوره به دلیل خاصیت ازدیاد طول زیاد و استحکام کششی بالا برای پر کردن ترک‌ها مناسب است. زمان پخت سریع و عدم حساسیت به رطوبت برای نصب سریع‌تر، منجر به کاربردهای گسترده‌تر می‌شود (شکل ۸). پوشش‌های پلی‌اوره، مخازن فولادی را از خوردگی، مواد شیمیایی و هوازدهی و عوامل محیطی حفاظت می‌کنند. پلی‌اوره‌ها برای افزایش طول عمر مخازن، کارآمد بوده، ویژگی‌های ساختاری مناسبی ارائه می‌دهند. پوشش‌ها و آسترهای پلی‌اوره در مقابل بسیاری از مواد شیمیایی و صنعتی مقاوم هستند. با مزایای کاربرد سریع و توانایی چسباندن بسترهای آماده شده مناسب، پلی‌اوره‌ها برای پوشش اولیه مخازن ذخیره‌سازی، گزینه ایده‌آلی هستند (شکل ۹).

سامانه‌های کف‌پوش پلی‌اوره علاوه بر مزایای سامانه‌های کف‌پوش پلی‌یورتان، قابلیت نصب و کاربری سریع دارند.



شکل ۷ سامانه درزگیری با پلی‌اوره



شکل ۸ ترمیم ترک‌ها با پلی‌اوره

مستقل از رطوبت محیط است. سامانه‌های پلی‌اوره معمولاً فاقد حلال یا ترکیبات آلی فرار هستند. سامانه‌های پلی‌اوره با فعالیت کاهش یافته، واکنش کندتر و زمان پخت قابل تنظیم و اصلاح شده در زمینه درزگیر و سامانه‌های پرکننده کاربرد پیدا کرده‌اند. پوشش‌های الاستومر پلی‌اوره از واکنش میان جزء ایزوسیانات و جزء مخلوط رزین به دست می‌آید، ایزو سیانات‌ها می‌توانند آروماتیک یا آلیفاتیک باشند و می‌توانند منومر، پلیمر یا هر مخلوط افزایشی از ایزوسیانات پیش پلیمری باشند. پیش پلیمر یا پیش پلیمر کاذب می‌تواند از رزین پلیمری با گروه پایانی آمینی یا رزین پلیمری با گروه پایانی هیدروکسیلی تشکیل شود. مخلوط رزین باید از رزین پلیمری با گروه پایانی

پلی‌اوره‌ها برای محیط‌های پر رفت و آمد بسیار مقاوم و عالی هستند. آن‌ها در اتاق‌های تمیز/کثیف به عنوان عایق آب و پوشش محافظ برای جلوگیری از نوظافت روزانه استفاده می‌شوند. در مکان‌های حساس، با طراحی کف‌پوش‌های پلی‌اوره‌ای بهبودیافته و انعطاف‌پذیر، می‌توان از آن‌ها به عنوان ضربه‌گیر برای محافظت از اشیایی که ممکن است روی کف بیفتند، استفاده کرد (شکل ۱۰).

برخی پلی‌اوره‌ها به علت خاصیت آب‌گریزی و مقاومت در برابر مواد شیمیایی معمولاً در قطعات ماشین استفاده می‌شوند. ماشین‌های باری سبک با پوششی از جنس پلی‌اوره از استحکام و مقاومت در مقابل سایش بهره‌مند می‌شوند. این ماشین‌ها معمولاً برای حمل بارهایی مانند زغال، شن و دیگر مواد سایشی استفاده می‌شوند (شکل ۱۱) [۵ و ۹-۷ و ۱۱].

۶ نتیجه‌گیری

پلی‌اوره‌ها، گروه مهمی از پلیمرهای تراکمی هستند که معمولاً از واکنش دی‌ایزوسیانات‌ها با دی‌آمین‌ها تهیه می‌شوند. خواص منحصر به فرد این پلیمرها موجب شده است تا کاربردهای گسترده‌ای از این پلیمرها در صنایع مختلف بروز کند. پلی‌اوره‌ها در جوهرها، رنگدانه‌ها، داروها و میکروکپسول‌دار کردن علف‌کش‌ها، مبادله‌گر یونی، عایق الکتریکی برای سیم‌ها، استخراج نفت، انواع پوشش‌ها و پوشش‌های سطح، مواد زیست تخریب‌پذیر، غشاهای نفوذپذیر، مواد دارویی و مواد مقاوم در برابر آبکافت و موارد دیگر کاربرد دارند.



شکل ۱۰ کف‌پوش پلی‌اوره‌ای



شکل ۱۱ پوشش پلی‌اوره‌ای بر روی ماشین باری

مراجع

1. Joshi M., Jauhari S., Polyureas: Synthesis, Characterization and Dyeing Application in Nylon and Polyester, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 50, 485-489, **2011**.
2. Mahammad I.A., Mahadevan V., Srinivasan M., Synthetic Studies on Aliphatic-Aromatic Copolyureas, *Eur. Polym. J.* 25, 427-429, **1989**.
3. Mehdipour-Ataei S., Bahri-Laleh N., Rabei A., Saidi S., Structure-Property Relationships of Soluble Poly(ester-urea)s Containing Naphthyl Groups, *High Perform. Polym.* 19, 283-295, **2007**.
4. Joshi M., Jauhari S., Desai K.R., Polyureas: Synthesis and Characterization, *Chem Tech.* 3, 29-32, **2011**.
5. Sendijarevic V., Sendijarevic A., Sendijarevic I., Bailey R.E., Pemberton D., Reimann K.A., Hydrolytic Stability of Toluene Diisocyanate and Polymeric Methylenediphenyl Diisocyanate Based Polyureas Under Environmental Conditions, *Environ. Sci. Technol.* 38, 1066-1072, **2004**.
6. Ehsani S., Mehdipour-Ataei S., Mahmoodi A., Synthesis and Characterization of Novel Pyridine-Based Polyureas with Enhanced Solubility and High Thermal Stability, *J. Appl. Polym. Sci.* 126, 608-613, **2012**.
7. Das G., Deka H., Karak N., Bio-Based Sulfonated Epoxy/Hyperbranched Polyurea-Modified MMT Nanocomposites, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* 62, 330-335, **2013**.
8. Hedao R.K., Mahulikar P.P., Chaudhari A.B., Rajput S.D., Gite V.V., Fabrication of Core-Shell Novel Polyurea Microcapsules Using Isophorone Diisocyanate (IPDI) Trimer for Release System, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* 62, 109-118, **2013**.
9. Buecking K.A., New Spraying Technology Comes Onto the Scene: Polyurea Two-Component Sprayed Elastomers: Systems, Properties, Possible Applications, *Eur. Coat. J.* 10, 730-731, **1998**.
10. Esfahanizadeh M., Sabbaghian E., Mehdipour-Ataei S., Jalilian S., Babanzadeh S., Synthesis and Characterization of New Polyureas with Improved Thermal Stability from a Novel Ether Keto Diamine, *Adv. Polym. Technol.* 34, 1-9, **2015**.
11. Yin W., Lu, H., Leventis N., Rubenstein D.A., Characterization of the Biocompatibility and Mechanical Properties of Polyurea Organic Aerogels with the Vascular System: Potential as a Blood Implantable Material, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* 63, 352-360, **2014**.

واژه‌های کلیدی:

پلیمرهای قالب مولکولی
شناسایی مواد منفجره
روش قالب‌گیری مولکولی

پلیمرهای قالب مولکولی به عنوان شناساگر مواد منفجره

عباس کبریتیچی*

تهران، دانشگاه جامع امام حسین(ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی - مهندسی، گروه
مهندسی شیمی، مرکز علم و فناوری موسم

چکیده ...

قالب‌گیری مولکولی روشی است که به موجب آن می‌توان در پلیمرهای مصنوعی محل‌های شناسایی گزینشی ایجاد کرد. پلیمرهای قالب مولکولی به علت توانایی در تشخیص مولکولی دقیق، کاربرد در زمینه‌های مختلف علوم از جمله جداسازی فاز جامد، کروماتوگرافی و حسگرهای شیمیایی مورد توجه قرار گرفته‌اند. حسگر شیمیایی ابزاری است که اطلاعات شیمیایی مانند غلظت یک جزء یا کل اجزای موجود در نمونه را به‌علاوه مفید قابل تحلیل تبدیل می‌کند. در این پژوهش به کاربرد پلیمرهای قالب مولکولی به‌عنوان حسگر شیمیایی مواد منفجره پرداخته شده است. این حسگرها می‌توانند بر پایه میکروبالانس بلور کوارتز، رامان یا نانو ساختارها استوار هستند. بیشترین مومنر عاملی مورد استفاده در پلیمرهای قالب مولکولی متاکریلیک (MAA) اسید است که با استفاده از عامل شبکه‌ای‌کننده اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات (EGDMA) برای شناسایی ترکیبات نیتروآروماتیکی نظیر تری‌نیتروتولون (TNT) به کار رفته است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

a.kebritchi@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

(SPE) [۱۳-۱۵]، نسخه‌های مصنوعی آنتی‌بادی‌ها به عنوان اجزای ایمنی سنجی [۱۶-۱۸] و گیرنده‌های مصنوعی (حسگر) [۱۹-۲۱] از مهم‌ترین کاربردهای پلیمرهای قالب مولکولی هستند. در دسترس بودن مواد، هزینه کم، دوام و استحکام از مزایای پلیمرهای قالب مولکولی با کاربرد حسگر است [۲۲]. اجزای سازنده پلیمرهای قالب مولکولی شامل مونومر عاملی، مونومر غیرعاملی (قالب)، مولکول الگو، عامل شبکه‌ای‌کننده، آغازگر و حلال است [۵]. سازوکارهای قالب‌گیری مولکولی به صورت قالب‌گیری کووالانسی [۲۳]، غیرکووالانسی [۱۰] و نیمه‌کووالانسی [۱۲] است. شکل ۱ طرحواره‌ای از مراحل فرآیند قالب‌گیری مولکولی را نشان می‌دهد.

الف) اتصال مولکول هدف (الگو) به مونومر: مولکول‌های هدف به عنوان الگوهایی برای آرایش فضایی مونومرهای عاملی، عمل می‌کنند. چنین آرایشی تابعی از قدرت برهم‌کنش مونومرها و مولکول الگو است.

ب) پلیمره شدن: پلیمره شدن، سبب حفظ دائمی آرایش مکانی مونومرها می‌شود. پلیمره شدن معمولاً با روش‌های توده‌ای (Bulk Polymerization) [۲۴-۲۶]، رسوبی [۲۷]، تعلیقی (Suspension Polymerization) [۲۷، ۲۹، ۳۰]، مینی امولسیون [۳۱]، متورم چند مرحله‌ای (Multistep Swelling Polymerization) [۲۷، ۲۸، ۳۲]، هسته‌پوسته [۳۳] و سل-ژل [۳۴] انجام می‌شود.

ج) استخراج الگو: به منظور ایجاد حفره‌های خالی

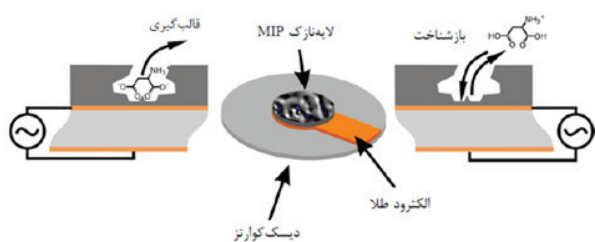
کاربرد فناوری قالب‌گیری مولکولی در علوم مختلف پیشینه‌ای ۴۰ ساله دارد. خلاصه‌ای از تاریخچه قالب‌گیری مولکولی در جدول ۱ ارائه شده است. از نظر مفهومی، این روش شامل ساخت مواد مصنوعی (غیر زنده) با قابلیت اتصال انتخابی به مولکول‌های هدف است [۱، ۲]. قالب‌گیری مولکولی روشی است که به موجب آن می‌توان در پلیمرهای مصنوعی محل‌های شناسایی‌گزینشی (Selective Recognition Sites) ایجاد کرد. به عبارت دیگر، قالب‌گیری مولکولی، فرآیندی با هدف سنتز پلیمرهای شناساگر مولکول‌های خاص است [۳]. با استفاده از روش قالب‌گیری مولکولی پلیمری (Molecular Imprinting Polymers) با استفاده از پلیمر که در آن منافذی با شکل دقیق حکاکی شده است، گیرنده‌های مصنوعی به وجود آورد که امکان شناسایی دقیق مولکولی را فراهم می‌کنند [۴].

۲ پلیمرهای قالب مولکولی

پلیمرهای قالب مولکولی دارای حفره‌های تشخیص ویژه با تمایل شیمیایی بالا برای جذب مولکول‌های هدف در شبکه پلیمری هستند. این کارایی با تشکیل شبکه پلیمری با عامل شبکه‌ای‌کننده (Cross-Linked Agent) بین مونومر عاملی (Functional Monomers) و ترکیب هدف (الگو) به دست می‌آید [۱۲]. استخراج فاز جامد ((Solid Phase Extraction

جدول ۱ تاریخچه قالب‌گیری مولکولی

سال	محقق	کاربرد	مرجع
۱۹۳۰	پولیاکف (Polyakov)	توان اتصال ترجیحی سیلیکا به حلال	[۵]
۱۹۴۰	پائولینگ (Linus Pauling)	قالب‌گیری آنتی‌بادی‌های هم‌شکل و هم‌اندازه آنتی‌ژن‌ها	[۶]
۱۹۴۹	دیکی (Frank Dickey)	جاذب‌های اختصاصی رنگ‌ها با استفاده از سیلیکا	[۷]
۱۹۵۰-۱۹۶۰	محققین مختلف	فاز جامد کروماتوگرافی	[۵]
۱۹۷۷	ولف (Günter Wulff)	سنتز پلیمرهای قالب مولکولی به روش کووالانسی	[۸]
۱۹۷۸	شیا (Shea)	ساخت گیرنده‌های مصنوعی بر پایه پلیمرهای قالب مولکولی	[۹]
۱۹۸۱	موسباخ (Klaus Mosbach)	قالب‌گیری مولکولی به روش غیرکووالانسی	[۱۰]
۱۹۸۴	موسباخ	تشکیل مجتمع‌های پیش‌پلیمره با استفاده از برهمکنش‌های غیرکووالانسی	[۱۱]



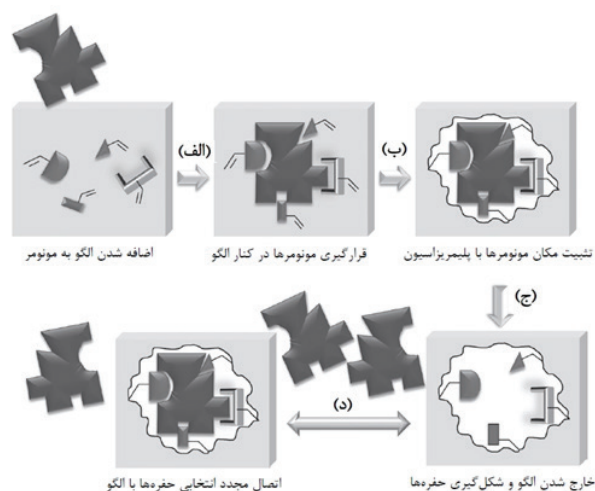
شکل ۲ طرحواره نحوه تشخیص به وسیله QCM پوشش داده شده با MIP [۴۵]

و جرم آن را افزایش می‌دهد و در نتیجه موجب کاهش فرکانس رزونانس آن می‌شود. با این تغییر می‌توان گاز مورد نظر را شناسایی کرد. فرکانس با جرم جذب شده توسط پلیمر نسبت عکس دارد. یکی از مزیت‌های اصلی حسگر QCM که امکان تهیه گونه‌های متنوعی از این نوع حسگر شده است، توانایی کنترل گزینش‌پذیری با اعمال پلیمرهای مختلف بر روی بلور کوارتز است [۴۴]. در شکل ۲ نحوه عملکرد این نوع حسگرها نشان داده شده است.

۳-۲ طیف نگاری رامان با پایه MIP

طیف نگاری رامان یکی از روش‌های طیف نگاری بر اساس پراکندگی غیرالاستیک نور تک رنگ لیزر است. هنگامی که نور تک رنگ لیزر، به نمونه برخورد می‌کند، بخشی از نور پراکنده می‌شود. در نور پراکنده شده علاوه بر فرکانس نور فرودی (پراکندگی ریلی) تابش‌هایی در فرکانس‌های متفاوت نیز مشاهده می‌شود که پراکندگی رامان نامیده می‌شود. میزان اختلاف فرکانس نور تابشی و پراکنده شده، به فرکانس نوسان پیوندهای اتمی موجود در ماده مورد مطالعه بستگی دارد. لذا می‌توان با ثبت میزان پراکندگی در هر فرکانس به ساختار مولکولی نمونه پی برد. به این ترتیب طیف رامان می‌تواند به عنوان اثر انگشت نمونه به کار گرفته شود. این ویژگی طیف سنجی رامان، آن را به ابزاری قدرتمند در شناسایی مواد منفجره بدل ساخته است [۴۶].

دو روش برای افزایش شدت طیف عادی پراکندگی رامان و ایجاد طیف ارتقا یافته پراکندگی سطحی رامان (Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)) وجود دارد. اولی عبارت است از افزایش پراکندگی رامان توسط جذب مولکول‌های مورد بررسی در سطوح زیر فلزی و دیگری مجاورت مولکول‌های مورد مطالعه در شکاف‌ها و رخنه‌های موجود در نانوساختارها [۴۷].



شکل ۱ طرحواره مراحل قالب‌گیری مولکولی (الف) اتصال مولکول هدف (الگو) به مونومر (ب) پلیمره شدن (ج) استخراج الگو (د) اتصال مجدد مولکول هدف (الگو) [۵]

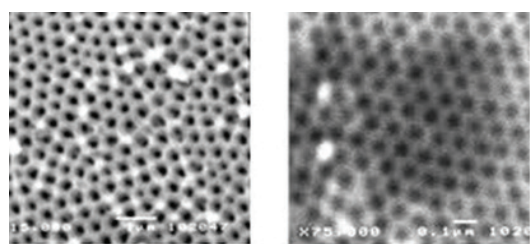
(قالب‌گیری شده) در شبکه پلیمری که مکمل مولکول الگو از نظر اندازه، شکل و گروه‌های عاملی هستند. استخراج می‌تواند توسط سوکسله (Soxhlet Extraction) [۳۵، ۳۶]، مایع تحت فشار (Pressurized (Fluid Extraction) [۳۷]، امواج ماکروویو [۳۸]، ماورای صوت [۳۹-۴۱] و سیال فوق بحرانی [۴۲] صورت پذیرد. (د) اتصال مجدد مولکول هدف (الگو): زمانی که مولکول هدف و پلیمر دوباره در تماس با هم قرار می‌گیرند.

۳ حسگرهای شناساگر مواد منفجره بر پایه پلیمرهای قالب مولکولی

۳-۱ حسگرهای میکروبالانس بلور کوارتز (Quartz Crystal Microbalance QCM)

این حسگرها هسته بلوری پیزوالکتریک دارند. هر لایه‌ای که بر روی این بلور نشانداده شود در صورتی که میرایی نداشته باشد، باعث افزایش جرم و به بیانی قطر بلور و در نتیجه باعث کاهش فرکانس ذاتی این بلور می‌شود. فرکانس نوسان بلور کوارتز تا حدودی وابسته به ضخامت آن است. با در نظر گرفتن برخی فرض‌ها برای ساده‌سازی می‌توان تغییر در فرکانس را به تغییر در جرم ماده رسوب شده ارتباط داد [۴۳].

در طول ساخت حسگر، پوششی از پلیمر قالب مولکولی به عنوان ماده حس‌کننده مؤثر بر روی دیسک قرار می‌گیرد. در زمان کار، نمونه‌هایی از گاز، جذب سطح پلیمر می‌شود



حفره‌های ۲۰۰ نانومتری

حفره‌های ۷۰ نانومتری

شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی غشای آلومینا [۵۰]

حدود ۳ میکرو مولار است [۴۸].

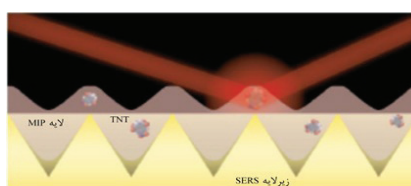
۳-۳ نانوساختارها با پایه MIP

اساس استفاده از MIP در نانوساختارهای شامل نانولوله‌ها، نانوسیم‌ها، نانوکره‌ها و ... ثابت کردن (Immobilization) کووالانسی الگو بر روی نانوساختارهای جامد است. برای این منظور از غشای آلومینا استفاده می‌شود (شکل ۵). آلومینای آندی متخلخل، به دلیل تقارن شش وجهی سلول‌ها، نانوساختاری با چگالی و فشردگی بالا است. تعداد حفره‌هایی غشای آلومینا نمایانگر یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های آن است [۴۹].

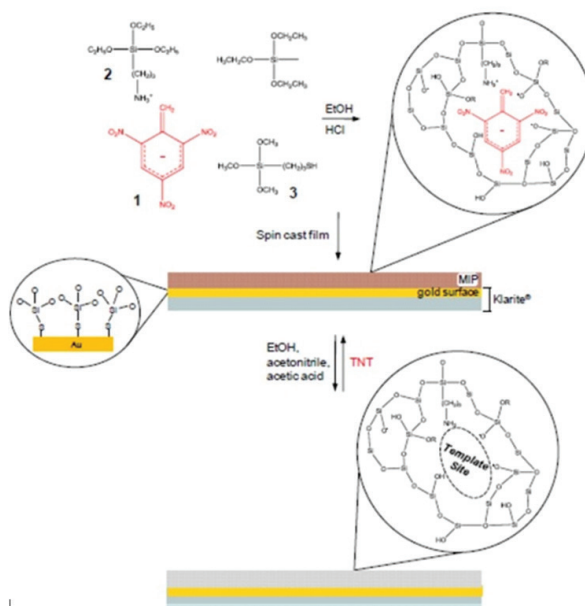
قطر حفرات غشای آلومینایی مورد نیاز برای ساخت نانوسیم یا نانولوله برای تهیه شناساگر هیبریدی نانوساختار MIP بایستی در حدود ۷۰ نانومتر (قطر متوسط زیر ۱۰۰ نانومتر) باشد.

اندازه حفره، فاصله بین حفره‌ها و نسبت منظر (Aspect Ratio)، عامل‌های ساختاری مهم در انتخاب غشای آلومینا برای کاربردهایی در ابعاد نانو هستند. روش‌های عامل‌دار کردن (Functionalization) سطحی شیمیایی و زیستی برای افزایش حلالیت و ایجاد پیوندهای کووالانسی و غیرکووالانسی در این ساختارها گسترش یافته است. به منظور آشکار شدن پیوندهای Al-O موجود در سطح دیواره حفره‌های غشا، ابتدا آن را در ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت تاب‌کاری (Anneal) کرده سپس آلومینا را با ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان (APTS) (3-Aminopropyltrimethoxysilane)، اتانول و محلول بافر سدیم استات شستشو می‌دهند. عامل‌دار کردن دیواره حفره‌های آلومینا با پخت در ۱۵۰ درجه به مدت دو ساعت صورت می‌گیرد و تک لایه APTS در دیواره حفره‌ها ایجاد می‌شود [۴۹].

آلومینای تک لایه APTS در TNT حل شده در مخلوط استونیتریل/اتانول برای ۶ ساعت قرار می‌گیرد. به این ترتیب مولکول‌های TNT بر روی لایه APTS قرار



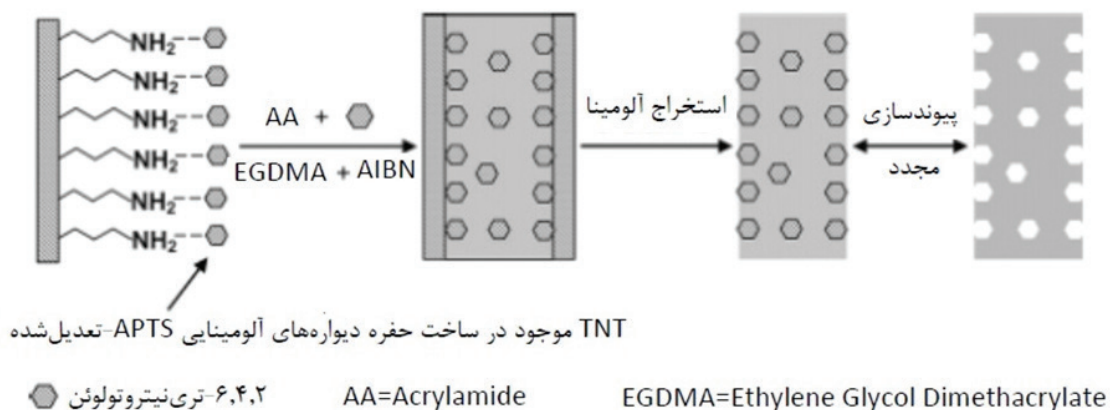
شکل ۳ حسگری MIP-SERS از نمای جانبی [۴۸]



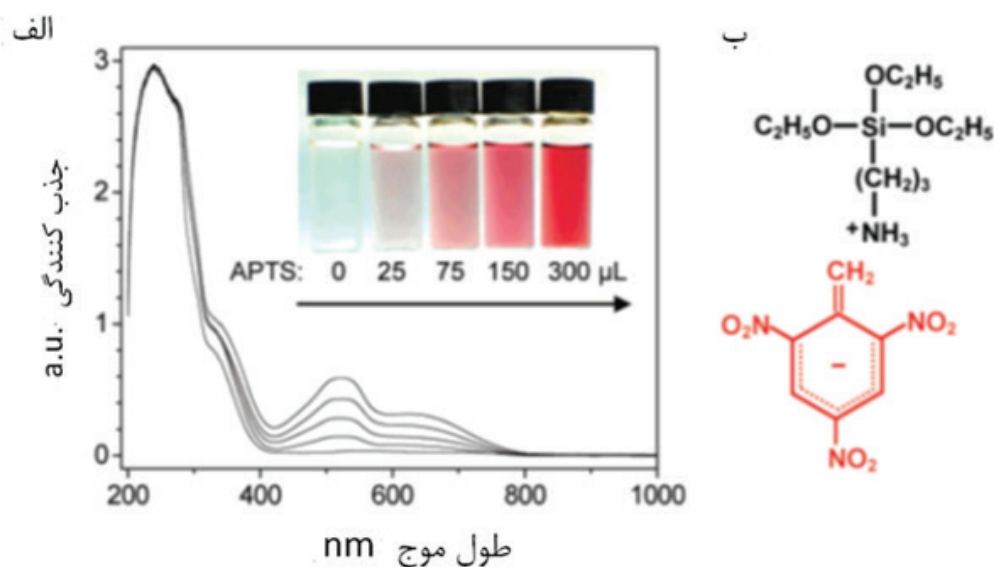
شکل ۴ فرآیند تشکیل MIP-SERS [۴۸]

شکل ۳ لایه ((SERS (SERS Substrate)) با آرایش شبکه‌ای (Grid Pattern) و فیلم MIP پوشش داده شده بر روی آن و سطح مقطع واکنش میان اشعه تابیده شده بر روی پوشش MIP را نشان می‌دهد.

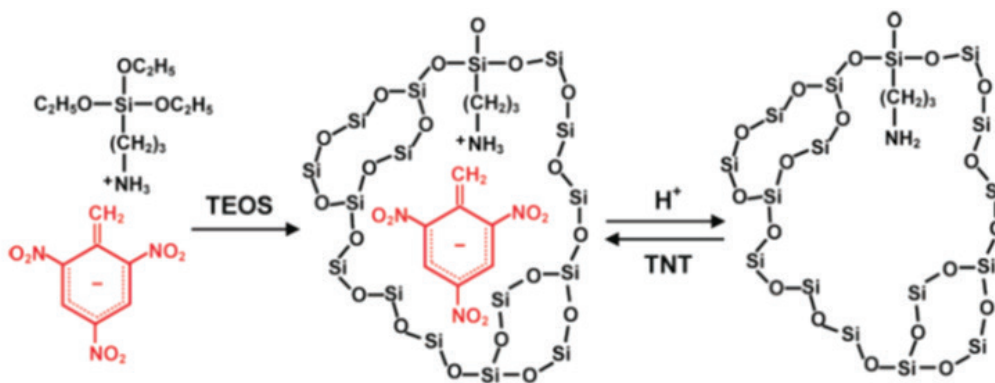
هولت آف (Holthoff) و همکارانش، سل دوپه شده با TNT (به عنوان مولکول الگو) حاصل از پلیمره شدن APTES (به عنوان مونومر عاملی)، MPTMS و C1-TriEOS (Methyltriethoxysilane) (به ترتیب به عنوان مونومرهای سازه‌ای و عامل شبکه‌ای کننده) را در حلال پروژنیک استونیتریل (Acetonitrile) به روش پوشش‌دهی چرخشی بر روی لایه کارلیت (Klarite) پوشش داده، پس از حذف الگو برای شناسایی TNT به کار گرفته‌اند (شکل ۴). ثابت تجزیه (Dissociation Constant) این حسگر $10^{-5} \times (2/3 \pm 0/3)$ است. این مقدار ثابت تجزیه به این معنی است که تجزیه کمپلکس MIP و نمونه بسیار کند و در نتیجه بسیار پایدار بوده، حد شناسایی آن در



شکل ۷ طرحواره قراردادن مولکول TNT در دیواره حفرات اصلاح شده با APTS و به دنبال آن ساخت نانورشته‌های قالب‌گیری TNT با نسبت بالایی از محل‌های سطحی قالب‌گیری شده [۴۹]



شکل ۶ برهم‌کنش اسید-باز بین مولکول TNT و APTS (الف) بررسی طیف جذبی UV-vis با اضافه کردن مقداری از APTS به ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۱ میلی‌مولار TNT تغییر رنگ را طی این افزایش نشان می‌دهد. (ب) طرحواره واکنش بین TNT و APTS و تشکیل کاتیون APTS و آنیون TNT [۵۱]



شکل ۸ طرحواره سازوکار قالب‌گیری مولکولی برای مولکول TNT در ماتریس سیلیکا از طریق جفت کردن آنیون-کاتیون و واکنش انعقاد [۵۱]

می‌گیرند. طیف جذبی UV-vis در شکل ۶ نشان دهنده واکنش اسید-باز بین مولکول‌های TNT و APTS و وجود زوج آنیون-کاتیون TNT^- و RNH_3^+ در محلول و در دیواره غشای آلومینای اصلاح شده با APTS است [۵۱]. برای تهیه نانوسیم، در نهایت آلومینای اصلاح شده با APTS مطابق شکل ۷ در محلول اکریلید آمید و EGDMA و مولکول الگو و AIBN قرار می‌گیرد تا شبکه پلیمری MIP کاملاً درون حفره‌های آلومینا را پر نماید. پس از حذف الگو با حلال‌های استخراج و حذف غشای آلومینا با محلول‌های انتخابی مناسب، نانوسیم با پایه MIP برای شناسایی مواد منفجره تهیه می‌شود [۴۹].

برای تهیه نانولوله قالب مولکولی از روش سل-ژل (Sol-Gel) استفاده می‌شود. مطابق شکل ۸ محلول TEOS و اتانول و بافر استات سدیم به محلول قرمز رنگ TNT و APTS و استونیتریل اضافه می‌شوند تا پیش ماده سل-ژل سیلیکا تهیه شود، سپس آلومینای اصلاح شده با APTS در این محلول به مدت ۳ ساعت قرار می‌گیرد تا درون حفره‌ها کاملاً پر شود و قالب‌گیری انجام شود. سپس غشای از محلول خارج و زل شدن در آن انجام می‌شود. غشای آلومینایی در اسید فسفریک حل و نانولوله‌های رها شده با آب شستشو داده می‌شوند [۵۱].

۴ بررسی پژوهش‌های مختلف

نتایج تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی استفاده از پلیمرهای قالب مولکولی در شناسایی مواد منفجره در جدول ۲ خلاصه شده است.

مونومر عاملی استفاده شده در تحقیقاتی مورد بررسی، متاکریلیک اسید MAA، اکریل آمید AAM، متاکریل آمید MAM، فنیل تری متوکسی سیلان PTMS، آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان APTES، بیس آنیلین و ۲- (تری سیلیل اتیل) پیریدین-TMSE-Pyr است. از مونومرهای عاملی ذکر شده فقط سه مورد AAM، MAA و APTES در بیش از یک تحقیق مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همچنین معمولاً از

از ۳۵ کار تحقیقاتی ارائه شده در جدول ۲ در ۱۷ مورد، از اتیلن گلیکول دی متاکریلات (EGDMA) به‌عنوان عامل شبکه‌ای کننده استفاده شده است که نشان می‌دهد این عامل شبکه‌ای کننده ساختار سه‌بعدی حفره قالب‌گیری شده در پلیمر MIP را به خوبی حفظ می‌کند. روش‌های مبدل‌سازی استفاده شده، QCM، پلیمرهای نشان‌دار شده با فلورسانس و ولتامتری بوده است. حد شناسایی نیز تا ۵۰ ppb گزارش شده است. در زمینه شناسایی مواد منفجره، استفاده از پلیمرهای قالب مولکولی یکی از روش‌های شناسایی با توانایی تشخیص نوع ماده است که توانایی گزینش‌پذیری و قدرت تشخیص مولکولی بسیار بالایی دارد.

جدول ۲ نتایج تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی استفاده از MIP در آشکارسازی مواد منفجره

ردیف	سال	حد شناسایی LOD	روش مبدلسازی	روش پلیمره شدن	آغازگر	شبکه کننده	مونومر عاملی	مولکول الگو	مولکول هدف
[52]	2006	-	-	bulk & precipitation	AIBN(Cold or Photochemical & Thermal)	EGDMA	MAA	trans-aconitic acid	TNT
[53]	2004	-	-	5 Methods	DMPAP	EGDMA	MAA	PRPN	PRPN
[54]	2010	3 μ M	SERS	Bulk	HCl	C1 TriEOS + MPTMS	APTES	TNT	TNT
[55]	2012	1×10^{-8} mol/L	SPR	-	AIBN	EGDMA	AA	TNT	TNT
[56]	2011	1 Hz/ng	PZT	precipitation	AIBN	EGDMA	MAA	TNT	TNT
[57]	2012	-	QCM	-	UV starter with UV point lamp	EGDMA	MAA	TNT	TNT
[58]	2007	150 μ g/g MIP	QCM	suspension	UV starter with UV point lamp	EGDMA	MAA or AAM	TNT	TNT&2,4-DNT
[59]	2009	150 μ g/g MIP	QCM	suspension	UV starter with UV point lamp	EGDMA	MAA	TNT	TNT
[60]	2007	5 μ g/L	IOW	bulk	TBAF	BTEB	TMSE-Pyr	Synthesized Template	TNT
[49]	2006	5×10^{-5} M	UV-Vis	precipitation	AIBN	EGDMA	AAM	TNT	TNT
[51]	2008	5×10^{-5} M	UV-Vis	precipitation	sodium acetate buffer(pH,5.1) and CTAB	TEOS	APTES	TNT	TNT
[61]	2008	46 ng/ L	Voltametry	-	-	Au Nanoparticles	PATP+2-mercaptoethane sulfonic acid	Picric Acid	TNT
[62]	2010	12 fM	SPR	-	-	Au Nanoparticles	Bisaniline	Kemp's acid	RDX
[63]	2011	200-400 fM	SPR	-	-	Au nanoparticles	Bisaniline	(1)Citric acid (2) Maleic acid or Fumaric acid	"(1)PETN or NG (2)EGDN"
[64]	2009	2.5×10^{-8} M/L	FTIR	suspension	AIBN	EGDMA	AAM	DNB	DNB
[65]	2009	-	FtTIR	precipitation	AIBN	AN & 0.01% EDGMA	MAM	TNT, DNT	TNT, DNT
[66]	2009	0.2-0.3 ng TNT per mg MIP	-	suspension	UV starter with UV point lamp	EGDMA	MAA	TNT	TNT
[67]	2010	1.5 nM	Voltametry	-	AIBN	EGDMA	MAA	TNT	TNT
[68]	2010	40.7 μ M	Fluorescent-Labeled MIP	Bulk	UV starter with UV point lamp	EGDMA	MAA	TNT, DNT	TNT, DNT
[69]	2010	-	Fluorescent-Labeled MIP	precipitation	UV starter with UV point lamp	EGDMA	MAA	TNT, DNT	TNT, DNT
[70]	2011	0.1 μ M	Fluorescent-Labeled MIP	precipitation	AIBN	EGDMA	MAA	TNT, DNT	TNT, DNT

جدول ۲ (ادامه) نتایج تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی استفاده از MIP در آشکارسازی مواد منفجره

ردیف	سال	حد شناسایی LOD	روش مبدلسازی	روش پلیمره شدن	آغازگر	شبکه کننده	مونومر عاملی	مولکول الگو	مولکول هدف
[71]	2010	-	-	Bulk	Ammonia	TEOS	PTMS	DNT	DNT
[72]	2011	7.33 nM	Voltametry	-	AIBN	EGDMA	AAM	DNB	DNB
[73]	2012	-	-	core-shell	AIBN	EGDMA	AAM	TNT	TNT
[74]	2012	< 50 ppb	IMR-MS/ GC-MS	-	-	EGDMA	MAAM	TNT	DNT
[75]	2011	5.4	QCM	-	-	-	Butanethiol	DNT	DNT
[76]	2010	1 pM	SERS	coupling polymerization	UV starter with UV point lamp	DMAB	PATP	TNT	TNT
[77]	2011	1.3 nM	EQCM (Voltametry)	-	-	-	Dodecanethiol	TNT	TNT
[78]	2009	10 fM	SPR	Electropolymerization	-	Au Nanoparticles	Bisaniline	TNT	TNT
[79]	2011	20 pM 0.1 µg/L	Voltametry	-	AIBN	TRIM	AM and GMA as pro-hydrophilic co-monomer	2,4-DNP	2,4-DNP
[80]	2010	2.4 µg/L	Optical spectroscopy	-	-	BTEB	TMSE-Pyr	TNT	TNT
[81]	2007	-	Fluorescent MIP	Emulsion polymerization	ZrCp ₂ HCl	Synthesis Conjugated Polymers	ppV	TNT	TNT
[82]	2013	0.02 to 0.76 µM	EQCM (Voltametry)	Electropolymerization	-	tris([2,2'-bithiophen]-5-yl)methane	bis(2,2'-bithienyl)-(4-aminophenyl)methane	NT's (nitroaromatic compounds)	NT's (nitroaromatic compounds)
[83]	2014	-	UV-vis	suspension	HCl	Glutaraldehyde	PVA	TNT, DNT	TNT, DNT
[84]	2011	TNT 10 ppb; DNT 180 ppb	UV-vis	-	HCl	BTME	BTPN	TNT, DNT	TNT, DNT

۵ نتیجه گیری

حلال پروژنیک: استونیتریل یا کلروفرم
روش استخراج مولکول الگو: استخراج با حلال و
سوکسله و شستشوی پلیمر
حلال استخراج مولکول الگو: مخلوطی از متانول و
اتانول به همراه مقداری اسید استیک یا اتانول و
استونیتریل به همراه مقداری اسید استیک.

رایج ترین اجزای تشکیل دهنده پلیمر قالب مولکولی
برای شناسایی ترکیبات نیترو آروماتیک انفجاری که
TNT مهم ترین آن ها است، عبارت اند از:
مونومر عاملی: متاکریلیک اسید MAA
مولکول الگو: TNT
عامل شبکه کننده: اتیلن گلیکول دی متاکریلات EGDMA

مراجع

1. Mayes A., Whitcombe M., Synthetic Strategies for the Generation of Molecularly Imprinted Organic Polymers, *Advanced drug delivery reviews*, 57, 1742-1778, **2005**.
2. Spivak D.A., Optimization, Evaluation, and Characterization of Molecularly Imprinted Polymers, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 57, 1779-1794, **2005**.
3. Haupt K., Mosbach K., Plastic Antibodies: Developments and Applications, *Trends in Biotechnology*, 16, 468-475, **1998**.
4. Fischer E., Einfluss Der Configuration auf die Wirkung der Enzyme, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **27**, 2985-2993, **1894**.
5. Alvarez Lorenzo, C., Concheiro A., Handbook of Molecularly Imprinted Polymers, Smithers Rapra Publishing, **2014**.
6. Pauling, L., A Theory of the Structure and Process of Formation of Antibodies. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 2643-2657, **1940**.
7. Dickey F.H., The Preparation of Specific Adsorbents, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 35, 227-229, **1949**.
8. Wulff G., Gross T., Schönfeld R., Enzyme Models Based on Molecularly Imprinted Polymers with Strong Esterase Activity, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36, 1962-1964, **1997**.
9. Shea K.J., Thompson E., Template Synthesis of Macromolecules. Selective Functionalization of an Organic Polymer, *The Journal of Organic Chemistry*, 43, 4253-4255, **1978**.
10. Arshady R., Mosbach K., Synthesis of Substrate-Selective Polymers by Host-Guest Polymerization. *Die Makromolekulare Chemie*, 182, 687-692, **1981**.
11. Andersson L., Sellergren B., Mosbach K., Imprinting of Amino Acid Derivatives in Macroporous Polymers, *Tetrahedron Letters*, 25, 5211-5214, **1984**.
12. Komiyama, M., Takeuchi, T., Mukawa, T., Hiroyuki

- Asanuma, H., Molecular Imprinting: from Fundamentals to Applications, Wiley-VCH, **2003**.
13. Rashid B.A., Briggs R. J., Hay J. N., Stevenson D., Preliminary Evaluation of a Molecular Imprinted Polymer for Solid-Phase Extraction of Tamoxifen, *Anal. Commun*, 34, 303-306, **1997**.
 14. Sellergren B., Polymer-and Template-Related Factors Influencing the Efficiency in Molecularly Imprinted Solid-Phase Extractions, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 18, 164-174, **1999**.
 15. Stevenson D., Molecular Imprinted Polymers for Solid-Phase Extraction, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 18, 154-158, **1999**.
 16. Haupt K., Molecularly Imprinted Sorbent Assays and the Use of Non-Related Probes, *Reactive and Functional Polymers*, 41, 125-131, **1999**.
 17. Owens P.K., Karlsson L., Lutz E.S.M., Andesson L.I., Molecular Imprinting for Bio-and Pharmaceutical Analysis, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 18, 146-154, **1999**.
 18. Ye L., Cormack P.A., Mosbach K., Molecularly Imprinted Monodisperse Microspheres for Competitive Radioassay, *Analytical Communications*, 36, 35-38, **1999**.
 19. Kugimiya, A., Yoneyama H., Takeuchi T., Sialic Acid Imprinted Polymer-Coated Quartz Crystal Microbalance, *Electroanalysis*, 12, 1322-1326, **2000**.
 20. Kugimiya, A. Takeuchi T., Surface Plasmon Resonance Sensor Using Molecularly Imprinted Polymer for Detection of Sialic acid, *Biosensors and Bioelectronics*, 16, 1059-1062, **2001**.
 21. Hedborg E., Winquist F., Lundström I., Some Studies of Molecularly-Imprinted Polymer Membranes in Combination with Field-Effect Devices, *Sensors Actuators A*, 796-799, **1993**.
 22. Walsh R., Development and Characterisation of Molecularly Imprinted Ssuspension Polymers, *Waterford Institute of Technology*, **2010**.
 23. Wulff G., Sarhan A., Use of Polymers with Enzyme-Analogous Structures for Resolution of Racemates, in *Angewandte Chemie-International Edition, Wiley-V Ch Verlag Gmbh*, 11, 341, **1972**.
 24. Guiochon G., Monolithic Columns in High-Performance Liquid Chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1168, 101-168, **2007**.
 25. Hilder E.F., Svec F., Fréchet J.M., Development and Application of Polymeric Monolithic Stationary Phases for Capillary Electrochromatography, *Journal of Chromatography A*, 1044, 3-22, **2004**.
 26. Turiel, E. Martín-Esteban A., Molecularly Imprinted Polymers for Solid-Phase Microextraction, *Journal of Separation Science*, 32, 3278-3284, **2009**.
 27. Beltran, A., Borrull F., Cormack P. A. G., Marce R. M., Molecularly-Imprinted Polymers: Useful Sorbents for Selective Extractions, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29, 1363-1375, **2010**.
 28. Nerín, C., Salafranca J., Aznar M., Batlle R., Critical Review on Recent Developments in Solventless Techniques for Extraction of Analytes, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 393, 809-833, **2009**.
 29. Daniel S., Rao P.P., Rao T.P., Investigation of Different Polymerization Methods on the Analytical Performance of Palladium (II) Ion Imprinted Polymer Materials, *Analytica Chimica Acta*, 536, 197-206, **2005**.
 30. Hantash J., Bartlett A., Oldfield P., Application of an in-Line Imprinted Polymer Column in a Potentiometric Flow-Injection Chemical Sensor to the Determination of the Carbamate Pesticide Carbaryl in Complex Biological Matrices, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 351-357, **2007**.
 31. Schork F.J., Luo L., Smulders Y., Russum w., Miniemulsion Polymerization, in *Polymer Particles. Springer*, 129-255, **2005**.
 32. Haginaka J., Kagawa C., Uniformly Sized Molecularly Imprinted Polymer for D-Chlorpheniramine: Evaluation of Retention and Molecular Recognition Properties in an Aqueous Mobile phase, *Journal of Chromatography A*, 948, 77-84, **2002**.
 33. Pérez N., Whitcombe M.J., Vulfson E.N., Molecularly Imprinted Nanoparticles Prepared by Core-Shell Emulsion Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 1851-1859, **2000**.
 34. Bagheri, H. Piri-Moghadam H., Sol-Gel-Based Molecularly Imprinted Xerogel for Capillary Microextraction, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 404, 1597-1602, **2012**.

35. De Castro M.L., Priego-Capote F., Soxhlet Extraction: Past and Present Panacea, *Journal of Chromatography A*, 1217, 2383-2389, **2010**.
36. Lorenzo R.A., Carro A. M., Alvarez-Lorenzo C., Concheiro A., To Remove or Not to Remove? The Challenge of Extracting the Template to Make the Cavities Available in Molecularly Imprinted Polymers (MIPs), *International Journal of Molecular Sciences*, 12, 4327-4347, **2011**.
37. Hageman K. J., Mazeas L., Grabanski C. B., Miller D. J., Hawthorne S. B., Coupled Subcritical Water Extraction With Solid-Phase Microextraction for Determining Semivolatile Organics in Environmental Solids, *Analytical Chemistry*, 68, 3892-3898, **1996**.
38. Madej, K., Microwave-Assisted and Cloud-Point Extraction in Determination of Drugs and Other Bioactive Compounds, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28, 436-446, **2009**.
39. Hu Y., Liu Y., Tan W., Magnetic Molecularly Imprinted Polymer Beads Prepared by Microwave Heating for Selective Enrichment of β -Agonists in Pork and Pig Liver Samples, *Talanta*, 84, 462-470, **2011**.
40. Peng, L., Wang Y., Zenga H., Yuan Y., Molecularly Imprinted Polymer for Solid-Phase Extraction of Rutin in Complicated Traditional Chinese Medicines, *Analyst*, 136, 756-763, **2011**.
41. Eskilsson C.S., Björklund E., Analytical-scale Microwave-assisted Extraction, *Journal of Chromatography A*, 902, 227-250, **2000**.
42. Garcia J.L. de Castro M.L., Acceleration and Automation of Solid Sample Treatment, Elsevier, 24, **2002**.
43. James D., Scott S. M., Zulfiquar A., O'Hare W., Chemical Sensors for Electronic Nose Systems, *Microchimica Acta*, 149, 1-17, **2005**.
44. Arshak, K., Moore E., A Review of Gas Sensors Employed in Electronic Nose Applications, *Sensor Review*, 24, 181-198, **2004**.
45. Syritski, V., Reut J., Menaker A., Gyures anyi R E., Opik A., Electrosynthesized Molecularly Imprinted Polypyrrole Films for Enantioselective Recognition of L-Aspartic acid, *Electrochimica Acta*, 53, 2729-2736, **2008**.
46. Sharma, B., Frontiera R. R., Henry A., Ringe E., Van Duyne R. P., SERS: Materials, Applications, and the Future, *Materials today*, 15, 16-25, **2012**.
47. Caygill J.S., Davis F., Higson S.P., Current trends in Explosive Detection Techniques, *Talanta*, 88, 14-29, **2012**.
48. Holthoff E.L., Stratis-Cullum D.N., Hankus M.E., A Nanosensor for TNT Detection Based on Molecularly Imprinted Polymers and Surface Enhanced Raman Scattering, *Sensors*, 11, 2700-2714, **2011**.
49. Xie, C., Zhang Z., Wang D., Guan G., Gao D., J., Surface Molecular Self-Assembly Strategy for TNT Imprinting of Polymer Nanowire/Nanotube arrays, *Analytical chemistry*, 78, 8339-8346, **2006**.
50. <http://nano.uno.edu/Porous-membranes.htm>.
51. Xie, C., Molecular Imprinting at Walls of Silica Nanotubes for TNT Recognition, *Analytical chemistry*, 80, 437-443, **2008**.
52. Booker, K., Efficient Preparation and Improved Sensitivity of Molecularly Imprinted polymers Using room Temperature Ionic Liquids, *Chemical communications*, 16, 1730-1732, **2006**.
53. Pérez-Moral, N., A. Mayes., Comparative Study of Imprinted Polymer Particles Prepared by Different Polymerisation Methods, *Analytica Chimica Acta*, 504, 15-21, **2004**.
54. Holthoff, E. Stratis-Cullum D., A Nanosensor for Explosives Detection Based on Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) and Surfaced-enhanced Raman Scattering (SERS), *DTIC Document*, **2010**.
55. Bao, H., Wei T., Li X., Zhao Z., Cui H., Zhang P., Detection of TNT by a Molecularly Imprinted Polymer Ffilm-Based Surface Plasmon Resonance Sensor, *Chinese Science Bulletin*, 57, 2102-2105, **2012**.
56. Ni, Y., Zheng St., Zhao C., Hu LL., Study of Explosives Detected System Based on Molecularly Imprinted Piezoelectric Sensor. in Biomedical Engineering and Informatics (BMEI), 4th International Conference on, **2011**.
57. Hürttlen, J., Sensor Concepts for the Detection of Explosives with Selective Layers Based on Molecularly Imprinted Polymers. *Tagungsband*, 1177-1179, **2012**.
58. Bunte, G., Hürttlen J., Pontius H., Hartlieb K.,

- Krause H., Gas Phase Detection of Explosives Such as 2, 4, 6-Trinitrotoluene by Molecularly Imprinted Polymers, *Analytica chimica acta*, 591, 49-56, **2007**.
59. Bunte, G., Heil M., Roseling D., Hurttlen J., Pontius H., Trace detection of Explosives Vapours by Molecularly Imprinted Polymers for Security Measures, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 34, 245-251, **2009**.
60. Walker, N.R., Linman M. J., Timmers, M. M., Dean S. L., Burkett, C. M., Lloyd, J. A., Keelor, J. D., Baughman, B. M., Edmiston, P.L., Selective Detection of Gas-Phase TNT by Integrated Optical Waveguide Spectrometry Using Molecularly Imprinted Sol-Gel Sensing Films, *Analytica chimica acta*, 593, 82-91, **2007**.
61. Riskin M., Tel-Vered R., Bourenko T., Granot E., Willner I., Imprinting of Molecular Recognition Sites Through Electropolymerization of Functionalized Au Nanoparticles: Development of an Electrochemical TNT Sensor Based on π -donor-Acceptor Interactions, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 9726-9733, **2008**.
62. Riskin M., Tel-Vered R., Willner I., Imprinted Au-Nanoparticle Composites for the Ultrasensitive Surface Plasmon Resonance Detection of Hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine (RDX). *Advanced Materials*, 22,1387-1391, **2010**.
63. Riskin M., Ben-Amram Y., Tel-Vered R., Chelgel V., Almog J., Willner I., Molecularly Imprinted Au Nanoparticles Composites on Au Surfaces for the Surface Plasmon Resonance Detection of Pentaerythritol Tetranitrate, Nitroglycerin, and Ethylene Glycol Dinitrate, *Analytical chemistry*, 83, 3082-3088, **2011**.
64. Qu Y., Liu Y., Zhou T., Shi G., Jin L., Electrochemical Sensor Prepared from Molecularly Imprinted Polymer for Recognition of 1, 3-Dinitrobenzene (DNB). *Chinese Journal of Chemistry*, 27, 2043-2048, **2009**.
65. Turner, N.W., Holmes N., Brisbane C., McGeachie A. B., Bowyer M. C., McCluskey A., Holdsworth C. I., Effect of Template on the Formation of Phase-inversed Molecularly Imprinted Polymer Thin Films: an Assessment, *Soft Matter*, 5, 3663-3671, **2009**.
66. Roeseling, D., Tuercke T., Krause H., Loebbecke S., Microreactor-Based Synthesis of Molecularly Imprinted Polymer Beads used for Explosive Detection. *Organic Process Research & Development*, 13,1007-1013, **2009**.
67. Alizadeh, T., Zare M., Ganjali MR., Norouzi P., Tavana B., A new Molecularly Imprinted Polymer (MIP)-Based Electrochemical Sensor for Monitoring 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) in Natural Waters and Soil Samples. *Biosensors and Bioelectronics*, 25, 1166-1172, **2010**.
68. Stringer R.C., Gangopadhyay S., Grant S.A., Detection of Nitroaromatic Explosives Using a Fluorescent-Labeled Imprinted Polymer, *Analytical chemistry*, 82, 4015-4019, **2010**.
69. Stringer R.C., Gangopadhyay S., Grant S.A., Use of Quantum Dot-Labeled Imprinted Polymer Microparticles for Detection of Nitroaromatic Compounds, in *SPIE Defense, Security, and Sensing International Society for Optics and Photonics*, **2010**.
70. Stringer R.C., Gangopadhyay S., Grant S.A., Comparison of Molecular Imprinted Particles Prepared Using Precipitation Polymerization in Water and Chloroform for Fluorescent Detection of Nitroaromatics, *Analytica chimica acta*, 703, 239-244, **2011**.
71. Lordel S., Chapuis-Hugon F., Eudes V., Pichon V., Development of Imprinted Materials for the Selective Extraction of Nitroaromatic Explosives, *Journal of Chromatography A*, 1217, 6674-6680, **2010**.
72. Liang Y., Gu L., Liu X., Yang Q., Kajiura H., Composites of Polyaniline Nanofibers and Molecularly Imprinted Polymers for Recognition of Nitroaromatic Compounds, *Chemistry-A European Journal*, 17, 5989-5997, **2011**.
73. Guan G., Liu R., Mei Q., Zhang Z., Molecularly Imprinted Shells from Polymer and Xerogel Matrices on Polystyrene Colloidal Spheres, *Chemistry-A European Journal*, 18, 4692-4698, **2012**.
74. Pohle R., Jeanty P., Stegmeier S., Hürttlen J., Fleischer M., Detection of Explosives Based on the Work Function Read-out of Molecularly Imprinted Polymers, *Procedia Engineering*, 47,1370-1373, **2012**.
75. Apodaca D.C., Pernites R.B., Del Mundo F.R., Advincula R. C., Detection of 2, 4-Dinitrotoluene (dnt) as a Model System for Nitroaromatic Compounds Via Molecularly Imprinted Short-Alkyl-Chain Sams, *Langmuir*, 27, 6768-6779, **2011**.
76. Yang L., Ma L., Chen G., Liu J., Tian Z., Ultrasen-

- sitive SERS Detection of TNT by Imprinting Molecular Recognition Using a New type of Stable Substrate, *Chemistry-A European Journal*, 16, 12683-12693, **2010**.
77. Nie D., Jiang D., Zhang D., Guoyue Shi G., Two-Dimensional Molecular Imprinting Approach for the Electrochemical Detection of Trinitrotoluene, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 156, 43-49, **2011**.
78. Riskin M., Tel-Vered R., Lioubashevski O., Willner I., Ultrasensitive Surface Plasmon Resonance Detection of Trinitrotoluene by a Bis-aniline-Cross-linked Au Nanoparticles Composite, *Journal of the American Chemical Society*, 131,7368-7378, **2009**.
79. Jing, T., Xia H., Niu J., Zhou Y., Dai Q., Hao Q., Zhou Y., Mei S., Determination of trace 2, 4-Dinitrophenol in Surface Water Samples Based on Hydrophilic Molecularly Imprinted Polymers/Nickel Fiber Electrode, *Biosensors and Bioelectronics*, 26, 4450-4456, **2011**.
80. Edmiston P.L., Campbell D.P., Gottfried D. S., Timmers M. M., Detection of Vapor Phase Trinitrotoluene in the Parts-Per-Trillion Range Using Waveguide Interferometry, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143, 574-582, **2010**.
81. Li J. Kendig C.E., Nesterov E.E., Chemosensory Performance of Molecularly Imprinted Fluorescent Conjugated Polymer Materials, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 15911-15918, **2007**.
82. Huynh T. P., Sosnowska M., Sobczak J.W., Simultaneous Chronoamperometry and Piezoelectric Microgravimetry Determination of Nitroaromatic Explosives Using Molecularly Imprinted Thiophene Polymers, *Analytical chemistry*, 85,8361-8368, **2013**.
83. Zhao H., Ma X., Li Y., Gao B., Selective Detection of TNT Using Molecularly Imprinted Polymer Microsphere, *Desalination and Water Treatment*, 1-6, **2014**.
84. Zhu W., Tao S., Tao C., Li W., Changxu Lin C., Hierarchically Imprinted Porous Films for Rapid and Selective Detection of Explosives, *Langmuir*, 27, 8451-8457, **2011**.

دندریمرها و پلیمرهای دندریتیک

سماحه السادات سجادی*

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده پتروشیمی، گروه تبدیل گاز

چکیده ...

دندریمرها درشت مولکول‌هایی سه بعدی، پرشاخه و تک‌وزن هستند که ساختاری متشکل از هسته، واحدهای تکرار شونده و گروه‌های انتهایی دارند. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی دندریمرها باعث توسعه کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف علمی به عنوان کاتالیزور، سامانه‌های حامل و نانومواد شده است. دو روش همگرا و واگرا برای سنتز دندریمرها به کار می‌روند. اخیراً روش‌های جدیدی برای سنتز دندریمرها توسعه یافته است. کوپلیمرهای خطی دندریتیک ساختارهایی هیبریدی هستند که شامل دو ساختار درشت مولکول مختلف در کنار هم هستند.

واژه‌های کلیدی:

دندریمر
پلیمر دندریتیک
دندرون
پلیمره شدن
درشت مولکول

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

samahesadjadi@yahoo.com

۱ مقدمه

ویژگی های فیزیکی و شیمیایی دندریمرها باعث توسعه کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف علمی مانند کاتالیزوری [۴-۵]، نانوپزشکی [۶]، سامانه‌های حامل [۷-۸]، نانومواد [۹-۱۰] و نانوتجهیزات [۱۱] شده است.

یکی از ویژگی‌های خاص مولکول‌های دندریتیکی آن است که آن‌ها گرانشی کمتری را در محلول نسبت به ترکیبات مربوطه با درجه شاخه‌داری کمتر نشان می‌دهند. این رفتار با شاخص شرودینگر (Staudinger)، η ، (واحد آن ml/g است). مشخص می‌شود. این مقدار با ثابت تغییر گرانشی محلول با غلظت‌های مختلف دندریمر (یا پلیمر) و سپس برون‌یابی غلظت صفر به کمک معادلات تجربی تعیین می‌شود. وابستگی جرم مولکولی شاخص شرودینگر که با عنوان گرانشی ذاتی (Intrinsic Viscosity) یا گرانشی محدودکننده (Limiting Viscosity) معروف است با رابطه مارک-هوینک (Mark-Houwink) تعیین می‌شود:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1)$$

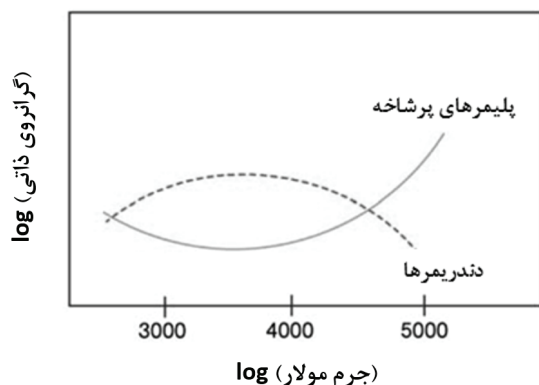
η : شاخص شرودینگر

K: ثابت وابسته به سامانه

M: جرم مولکولی

α : شاخص توانی که به شکل دندریمر حل شده بستگی داشته و می‌تواند بین صفر تا دو باشد.

برخلاف پلیمرهای خطی، گرانشی ذاتی دندریمرها به طور خطی با جرم مولار افزایش نمی‌یابد (شکل ۲) بلکه در یک نسل خاص (نسل محدود کننده) به حداکثر می‌رسد و دوباره در نسل‌های بالا کاهش می‌یابد. البته گرانشی ذاتی پلیمرهای پرشاخه با افزایش جرم مولکولی افزایش می‌یابد.

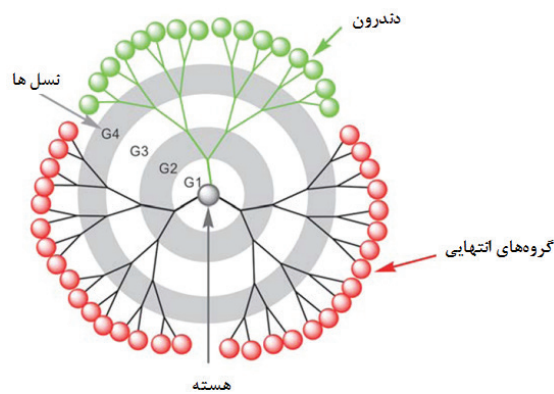


شکل ۲ گرانشی ذاتی دندریمرها در مقایسه با پلیمرها [۱].

نام دندریمر (Dendrimer) که به طور گسترده‌ای جایگزین نام اصلی "مولکول‌های آبشاری" (Cascade Molecules) شده است، از کلمه یونانی دندرون (Dendron) و مروس (Meros) مشتق شده است و بر ساختار شاخه‌دار درخت مانند این دسته از ترکیبات تأکید دارد.

اغلب در طبیعت، علم، هنر و زندگی روزمره، با ساختارهای شاخه‌دار چندگانه (دندریتیکی) (Dendritic) مواجه می‌شویم. مثال‌هایی از ساختارهای دندریتیکی که به طور طبیعی اتفاق می‌افتند عبارتند از شاخه‌ها و ریشه‌های درختان، رگ‌های خونی، سلول‌های عصبی، دریاچه‌ها، رعد و برق، دانه‌های برف و مرجان. فلزات رسوب‌یافته بر روی الکترودها یا فلزات نجیب اغلب شاخه‌ای شدن را نشان می‌دهند. همچنین الیاف و ژل‌ها نیز مثال‌های دیگری از این دست هستند.

دندریمرها، (نانو)ساختارهای مولکولی با اندازه و تعداد گروه‌های انتهایی مشخص هستند. با شروع از واحد هسته چند عاملی، ساختار (اغلب در لایه‌های (پوسته‌های) منظم مشابه با پیاز) در سه بعد از داخل به خارج به شکل نسل (Generations) به نسل شاخه می‌زند. ساختارهای شاخه‌دار که به شکل اجزا به واحد هسته متصل هستند، دندرون (Dendrons) نامیده می‌شوند [۱-۲]. گروه‌های انتهایی که ممکن است گروه‌های عاملی باشند در سطح دندریمرها وجود دارند و اغلب به عنوان پیرامون (Periphery) در نظر گرفته می‌شوند (شکل ۱). بسته به ماهیت گروه‌های انتهایی، دندریمرها از نظر شکل، پایداری، حلالیت، انعطاف‌پذیری/صلبیت، صورت‌بندی و گرانشی با یکدیگر متفاوت هستند [۳].



شکل ۱ اسکلت دندریمر با سه دندرون، G نشان دهنده نسل است [۱].

۲-۴ دندریمر پلی لیزین (Polylysine dendrimer)

مانند دندریمرهای PAMAM، دندریمرهای پلی لیزین با پیوندهای آمید خود شناخته می‌شوند. این دندریمرها به عنوان عوامل درمانی برای کاربرد در درمان جذب نوترون بور (Boron Neutron Capture Therapy) و تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI) مورد توجه قرار گرفته‌اند چراکه پلی لیزین‌های دندریتیک دارای سمیت کمتری نسبت به هم‌تاهای خطی خود هستند.

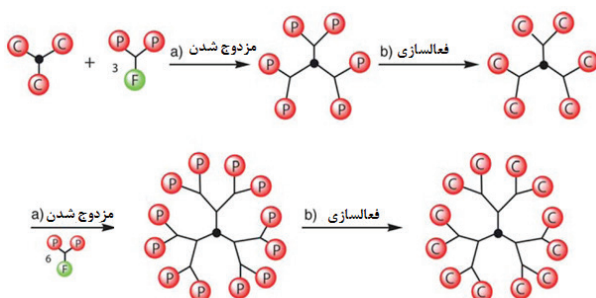
۳ روش‌های سنتز دندریمرها

دو روش اصلی برای سنتز دندریمرها عبارتند از سنتز واگرا و همگرا. اخیراً روش‌های جدید مانند روش همگرای دو مرحله‌ای، ارتوگونال و تصاعدی دو تایی نیز برای سنتز این ترکیبات به کار رفته است [۱۲-۱۳].

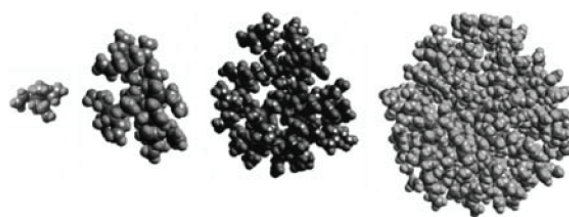
۳-۱ سنتز واگرا (Divergent Synthesis)

سنتز دندریمر طبق روش واگرا (شکل ۴) به طور مرحله‌ای و با شروع از یک هسته چندعاملی پیش می‌رود. در این روش واحدهای شاخه‌ای از طریق عاملیت انتهایی به مناطق واکنش‌پذیر قابل مزدوج شدن آن (C)، به شکل شاخه‌های دندریک متصل می‌شوند.

در طول واکنش، گروه‌های عاملی دیگر واحد شاخه، محافظت می‌شوند که به شکل P نشان داده شده‌اند. پس از اولین مرحله واکنش، گروه‌های عاملی محافظت شده P، محافظت‌زدایی می‌شوند (فعال می‌شوند) و سپس برای واحدهای شاخه‌ای بیشتر به عنوان مناطق مزدوج شدن واکنش‌پذیر عمل می‌کنند. نسل جدید دندریمر از هر واحد



شکل ۴ سنتز واگرا، C: نقاط جفت شدن، F: گروه عاملی فعال محافظت نشده، P: عاملیت محافظت شده غیر فعال. هسته دندریمر به صورت نقطه مرکزی سیاه نشان داده شده است. مراحل (a) جفت شدن و (b) فعال‌سازی نماینده زوج مراحل ساخت نسل بعدی است [۱].



شکل ۳ افزایش کروی شدن که با افزایش نسل ایجاد می‌شود. (برای دندریمر کربوسیلان از نسل صفر تا سوم) [۱].

این پدیده را می‌توان با انتقال تدریجی از ساختار باز در نسل‌های پایین دندریمرها به شکل تقریباً کروی در نسل‌های بالاتر توجیه کرد (شکل ۳).

۲ انواع دندریمرها

انواع متنوعی از دندریمرها سنتز شده و مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این قسمت به چند نمونه پرکاربرد و تجاری اشاره می‌شود.

۲-۱ دندریمر POPAM

هر چند نام پلی (پروپیلن ایمین)، PPI صحیح است اما پیشوند "الیگو" برای نمایش وزن مولکولی پایین مناسب‌تر است. از آنجایی که عبارت ایمین حضور گروه ایمینو ($C=N>$) را تداعی می‌کند، این نام‌ها چندان ایده‌آل نیستند. برای تأکید بر ماهیت منحصراً آمین، نام پلی پروپیلن آمین POPAM برای این گروه از ترکیبات به کار می‌رود. این نوع دندریمر به طور تجاری در دسترس بوده، از جمله دندریمرهایی هستند که بسیار مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

۲-۲ دندریمر PAMAM

نام اختصاری PAMAM برای دندریمر پلی آمیدوآمین برای تأکید بر پیوندهای آمید موجود در مولکول و تمیز دادن آن از دندریمرهای POPAM است. این دندریمرها به صورت تجاری به شکل دندریمرهای اشباع در دسترس هستند.

۲-۳ دندریمر POMAM

ساختارهای هیبریدی دندریتیک دو نوع دندریمر، POPAM و PAMAM، توسط ماجورال (Majoros) و همکارانش به عنوان دندریمرهای POMAM خوانده شدند. چنین دندریمری با واحدهای شاخه‌زای PAMAM که از واحد هسته POPAM شروع می‌شود آرایش یافته‌اند.

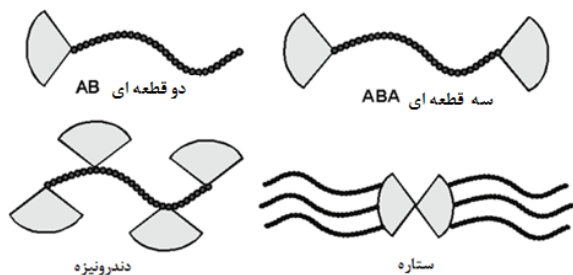
پس از هر مرحله، به راحتی قابل جداسازی هستند. ممانعت فضایی در طول واکنش دندرون‌ها در پیرامون، رشد دندریمر را محدود می‌کند. به همین دلیل این روش سنتزی عمدتاً برای تهیه دندریمرهای نسل پایین‌تر استفاده می‌شود. بنابراین، سنتزهای همگرا و واگرا مکمل هم هستند. روش سنتزی همگرا برای تهیه ساختارهای درشت‌مولکول مناسب است.

۴ هیبریدهای کوپلیمر خطی - دندریتیک

کوپلیمرهای خطی دندریتیک، ساختارهایی هیبریدی هستند که شامل دو ساختار درشت‌مولکول مختلف در کنار هم هستند. با در نظر گرفتن رابطه بین ساختار مولکولی و ویژگی‌ها، ترکیب کردن یک یا تعداد بیشتری جزء کروی شاخه‌دار با یک (یا تعداد بیشتری) زنجیر خطی به شکل درشت‌مولکول تکی می‌تواند اثر چشمگیری بر ویژگی‌های نهایی ماده هیبریدی حاصل داشته باشد. این ویژگی‌ها نه تنها متأثر از نسبت اجزای ساختاری است بلکه از ویژگی‌های ذاتی اجزا، موقعیت آن‌ها در درشت‌مولکول و حضور گروه‌های عاملی در موقعیت‌های خاص ماهیت هیبریدی نیز تأثیر می‌پذیرد.

این طبقه خاص از درشت‌مولکول‌های هیبریدی را به چهار دسته زیر تقسیم می‌کنند (شکل ۶):

۱. کوپلیمرهای دو قطعه ای AB
۲. کوپلیمرهای سه قطعه‌ای ABA، که وقتی B درشت‌مولکولی خطی باشد به کوپلیمر دمبلی (Dumbbell) شکل نیز معروف است.
۳. کوپلیمرهای دندرونیزه یا عاملدار شده در زنجیر جانبی
۴. کوپلیمرهای ستاره‌ای دندریتیک-خطی که اغلب از طریق فرایندهایی که در آن‌ها دندریمرها به عنوان هسته‌های آغازگر چندعاملی برای پلیمر شدن پلیمرهای خطی عمل می‌کنند به دست می‌آیند.



شکل ۶ انواع درشت‌مولکول‌های خطی-دندریتیک هیبریدی [۱۵].

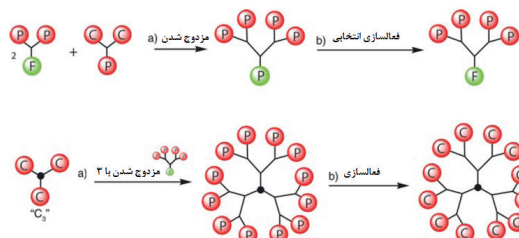
شاخه‌ای ایجاد می‌شود. توالی مکرر سنتزی که هم شامل مرحله ساخت (که در آن مزدوج شدن واحد شاخه‌ای به دو واحد دیگر اتفاق می‌افتد. ۱ به ۲) و هم مرحله فعال‌سازی است، به طور تصاعدی به نسل‌های بالاتر انجامیده، امکان رشد از درون به بیرون را فراهم می‌کند.

۲-۳ سنتز همگرا (Convergent)

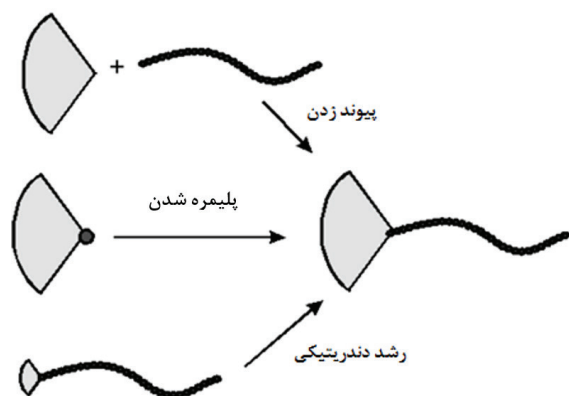
سنتز همگرا در جهت مخالف یعنی از سمت خارج به داخل (از پیرامون به سمت هسته) پیش می‌رود. اجزای دندریمر (عاملدار) (دندرون‌ها) (Dendrons) به گروه‌های انتهایی فعال وصل و به نقطه کانونی واحد هسته چندعاملی متصل می‌شوند (شکل ۲).

مزدوج کردن گروه انتهایی عاملی F، که دارای دو منطقه اتصالی محافظت شده است (P)، با واحد شاخه‌ای، که دارای دو منطقه مزدوج شدن فعال (C) و گروه عاملی غیرفعال (محافظت شده) است به دندریمر/دندرون نسل اول می‌انجامد (مرحله a). برای ادامه ساخت نسل بعدی دندرون، گروه غیرفعال این دندرون G₁ (نسل اول) می‌تواند فعال شود (مرحله b) و واحد شاخه‌زای دیگری با دو منطقه فعال C و گروه عاملی غیرفعال P را تشکیل دهد این مراحل می‌توانند تکرار شوند تا زمانی که همه دندرون‌های نسل مورد نظر با مدل هسته الیگومالی واکنش دهند (برای مثال C₃ در شکل ۵) تا دندریمر نسل بالاتر مورد نظر را بسازند [۱۴].

به علت تعداد کم گروه‌های انتهایی فعال درگیر، این نوع سنتز به نقص ساختاری منتهی نمی‌شود. این روش سنتزی می‌تواند با کمیت‌های هم‌مولار (Equimolar) و بدون نیاز به مقادیر اضافی انجام شود و بنابراین مراحل خالص‌سازی و جداسازی را تسهیل می‌کند. محصولات جانبی تنها به دلیل واکنش ناتمام دندرون‌های حجیم با واحد شاخه‌دار تشکیل می‌شوند و از نظر جرم مولکولی کاملاً متفاوت بوده



شکل ۵ سنتز همگرا C: گروه مزدوج شونده، F: گروه عاملی، P: گروه محافظ [۱].



شکل ۷ تولید هیبریدهای دو قطعه ای [۱۵].

۵ تولید هیبریدهای دو قطعه ای با پلیمر شدن از یک آغازگر دندریتیک

درحالی که سه روش سنتز نشان داده شده در شکل ۷ برای تولید هیبریدهای دو قطعه ای استفاده می شوند، در این بخش تنها به روش پلیمره شدن زنجیر خطی از دندرون (که به عنوان آغازگر به کار می رود) می پردازیم این دستاورد از چندگانگی عاملی دندرون های پلی (بنزیل اتر) بهره می برد که با رشد همگرا تهیه می شوند. تک گروه فعال مستقر در نقطه کانونی دندرون همگرا نه تنها برای پیوند زدن به زنجیر خطی مناسب است بلکه برای رشد زنجیر خطی (که می تواند به عنوان آغازگر پلیمره شدن عمل کند) نیز مطلوب است [۱۵].

۶ هیبریدهای سه قطعه ای ABA کوپلیمر

هیبریدهای سه قطعه ای ABA با دندرون ها به عنوان قطعه های A و پلی استایرن به عنوان نقطه مرکزی B با رشد دوجتهی آنیونی پلی استایرن و به دنبال آن اتصال دندرون های فعال در پایانه های زنجیر پلیمر خطی تهیه می شوند (شکل ۸). برای مثال، برای دستیابی به رشد دوجتهی ساختار پلی استایرن فعال؛ پلیمره شدن آنیونی استایرن با پتاسیم نفتالینید آغاز می شود. سپس فرایند کاملاً کنترل شده پلیمره شدن آنیونی زنده با ۱،۱-دی فنیل اتیلن پایان می یابد تا پلیمری با دو پایانه زنجیر آنیونی به دست آید که قادر به رشد بیشتر توسط استایرن نیست اما می تواند در جفت شدن هسته دوستی (Nucleophilicity) با نقطه کانونی فعال (بنزیلیک هالید، آلدهید یا استر) دندرون های همگرا شرکت کند. مانند هیبریدهای دو قطعه ای، این

بدون در نظر گرفتن ساختار مدنظر، سه روش اصلی برای سنتز کوپلیمرهای هیبریدی وجود دارد که شامل فرایندهای رشد دندریتیک مرحله ای، پلیمره شدن و پیوند زدن (Grafting) است:

۴-۱ پیوند زدن

هیبریدها با جفت کردن یک یا تعداد بیشتری گروه های فعال زنجیر پلیمری خطی از پیش تشکیل شده به قسمت کانونی فعال دندرون یا قسمت دندریتیک رشد یافته به شکل همگرا به دست می آیند. فرایند پیوند زدن مشابه، که به ساختارهای ستاره ای شکل می انجامد شامل پیوند زدن زنجیرهای خطی به پایانه های زنجیر چندگانه دندریمر است.

۴-۲ پلیمره شدن

هیبریدها در این روش با پلیمره شدن زنجیر خطی یا با پلیمره شدن یا کوپلیمره شدن منومر دندرونیزه، به دست می آیند. پلیمره شدن از نقطه کانونی دندریمر همگرا یا پایانه های زنجیر دندریمر آغاز می شود.

۴-۳ رشد دندریتیک

در این روش، هیبریدها با استفاده از یک یا تعداد بیشتری گروه های عاملی زنجیر خطی از پیش تشکیل شده، تهیه می شوند تا رشد مرحله ای یک یا تعداد بیشتر قسمت های دندریتیک را از طریق سنتز واگرا متأثر سازند.

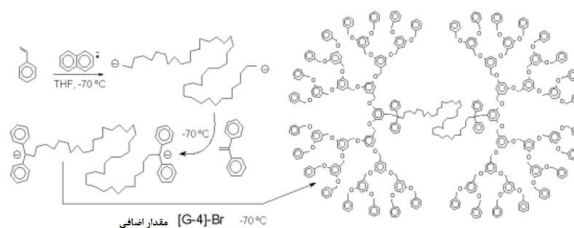
ساختار مولکول های نهایی به شدت متأثر از مسیر سنتزی به کار رفته است. بعلاوه، سازگاری قسمت ها و همچنین شرایط واکنش به کار رفته در طول تولید این هیبریدها ممکن است انتخاب روش سنتز را محدود کند. برای مثال، طراحی سنتز چند مرحله ای به کار رفته برای رشد دندریتیک واگرا از پلیمر خطی باید طوری سازمان دهی شود تا اجزای خطی کوپلیمر قطعه ای را جای دهد در حالی که امکان خالص سازی حدواسط در طول رشد را نیز فراهم سازد. برعکس، اتصال زنجیر خطی به نقطه کانونی مجزای دندریمر همگرا شامل تک مرحله است که در نتیجه آن، طراحی سنتز را تسهیل می کند؛ درحالی که سازگاری دو قسمت و دسترسی مناطق واکنش پذیر مشکل مهمی محسوب می شود.

۸ کopolymerهای هیبریدی الکتروفعال

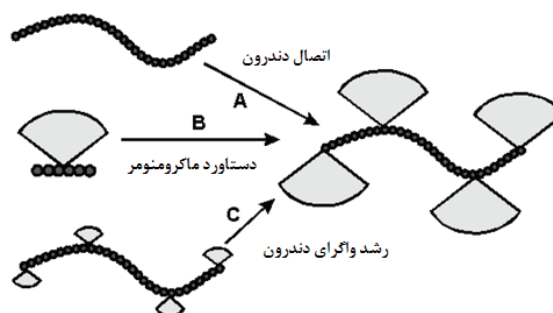
زمینه تحقیقاتی پلیمرها و الیگومرهای مزدوج به دلیل کاربرد این مواد در تجهیزات عملیاتی مانند دیویدهای نشرکننده نور آلی، سلولهای فتوولتائیک و ترانزیستورهای اثر میدان آلی (Organic Field Effect Transistor)، بسیار رشد داشته است. گروه‌های تحقیقاتی مختلفی ویژگی‌های الیگومرهای مزدوج کوتاه را به عنوان ترکیبات مدل برای مشابه‌های پلیمری چندتوزیعی مورد مطالعه قرار داده‌اند. تهیه الیگومرهای مزدوج بلند مشخص که به عنوان سیم‌های مولکولی رفتار کنند مهمترین هدف در این زمینه است. به دلیل این‌که ویژگی‌های منحصر به فرد مواد مزدوج نه تنها به مزدوج شدن موثر ذاتی بستگی دارد بلکه به برهم‌کنش‌های بین زنجیرهای مجزا نیز وابسته است، شیمی دندریمر فرصت‌های زیادی را برای دست‌کاری و تنظیم این برهم‌کنش‌های خاص به شکل کنترل شده ایجاد می‌کند. استخلاف دندریتیک می‌تواند به پوشیده شدن موثر زنجیر اصلی هادی منجر شده، بنابراین قسمت دندریمری ساختارهای هیبریدی می‌تواند به عنوان لایه عایق کننده عمل کند. به علاوه، اسکلت دندریمر به شدت فرایندپذیری ماده هیبریدی به دست آمده را ارتقا می‌بخشد و به این ترتیب امکان تسهیل فرایندهای تولید تجهیزات را فراهم می‌کند [۱۶-۱۷].

۹ نتیجه‌گیری

دندریمرها و پلیمرهای دندریتیک به دلیل خواص ویژه خود از جمله پرکاربردترین ماکرومولکول‌ها هستند. این مواد در زمینه‌های مختلف مانند داروسازی هدفمند، کاتالیزوری، نانوپزشکی و سنتز نانومواد قابل استفاده هستند. از میان روش‌های مختلف برای تولید دندریمرها می‌توان به دو روش واگرا و همگرا اشاره کرد. ماکرومولکول‌های هیبریدی (پلیمر-دندریمر) را می‌توان به چهار دسته، کopolymerهای دو قطعه‌ای AB، کopolymerهای سه قطعه‌ای ABA، کopolymerهای دندرونیزه یا عاملدار شده در زنجیر جانبی و کopolymerهای ستاره‌ای دندریتیک-خطی تقسیم کرد. این مواد به دلیل داشتن یک یا تعداد بیشتری جزء کروی شاخه‌دار با زنجیر خطی تکی درشت‌مولکول می‌توانند ویژگی‌های منحصر به فردی داشته باشند.



شکل ۸ تهیه هیبرید سه قطعه ای از پلی استایرن آنیونی دو پایانه‌ای [۱۵].



شکل ۹ تولید ماکرومولکول‌های دندرونیزه [۱۵].

مواد Tg منفردی نشان می‌دهند که بیانگر آن است که برخلاف مخلوط‌های فیزیکی، اجزای آن‌ها، قطعه‌های خطی و دندریتیک در سطح مولکولی امتزاج پذیر هستند. مطالعات محلول‌های هیبریدهای ABA سه قطعه‌ای نشان دادند که پیچ نمی‌خورند بلکه قطعه پلی استایرن در طول افزایش می‌یابد. بنابراین وقتی قطعه پلی استایرن کوتاه باشد، ساختار دمبلی شکل شبیه دندریمر کلاسیک عمل می‌کند، در صورتی که وقتی قطعه پلی استایرن به اندازه کافی بلند باشد، هیبرید حالت مارپیچی به خود می‌گیرد که یادآور هموپلیمر پلی استایرن خطی است.

۷ هیبریدهای کopolymer دندرونیزه یا عاملدار شده در زنجیر جانبی

نوع دیگر ساختارها، دارای زنجیر اصلی خطی هستند که با زنجیرهای جانبی دندریتیک احاطه شده‌اند. واژه دندرونیزه توسط شلوتر (Schluter) برای تفسیر این دسته جدید از ساختارهای درشت‌مولکول به کار رفت. اگرچه سه روش مجزا برای تهیه این هیبریدهای دندرونیزه به کار می‌روند (شکل ۹)، موفق‌ترین روش تا به امروز شامل پلیمره شدن منومرهای دندرونیزه است.

مراجع

- Vogtle F., Richardt G., Werner N., Dendrimer Chemistry. WILEY-VCH **2009**.
- Malinga S.P., Arotiba O.A., Krause R.W., Mapolie S.F., and Mamba B.B., Synthesis and Characterisation of Generation 2 and 3 Poly(Propylene Imine) Dendrimer Capped NiFe Nanoalloy, *Material Lett.* 68, 324–326, **2012**.
- Bronstein .LM., and Shifrina Z.B., Dendrimers as Encapsulating, Stabilizing, or Directing Agents for Inorganic Nanoparticles, *Chem. Rev.* 111, 5301–5344, **2011**.
- Wang D and Astruc D., Dendritic Catalysis-Basic concepts and Recent Trends. *Coord, Chem. Rev.* 257, 2317–2334, **2013**.
- Deraedt C., Pinaud N., and Astruc D., Recyclable Catalytic Dendrimer Nanoreactor for Part-Per-Million CuI Catalysis of “Click” Chemistry in Water, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 12092–12098, **2014**.
- Qiao Z., and Shi X., Dendrimer-Based Molecular Imaging Contrast Agents. *Prog. Polym. Sci.* 44, 1-27., **2015**.
- Mura S., Nicolas J., and Couvreur P., Stimuli-Responsive Nanocarriers for Drug Delivery, *Nat.Mater.* 12, 991-1003, **2013**.
- Liua R., Sunb M., Liua X., Fana A., Wanga Z., and Zhaoa Y., Interplay of Stimuli-Responsiveness, Drug Loading and Release for a Surface-Engineered Dendrimer Delivery System. *Int. J. Pharm.* 462, 103-107, **2014**.
- Love C.S., Chechik V., Smith D.K., and Brennan C., Dendron-Stabilised Gold Nanoparticles: Generation Dependence of Core Size and Thermal Stability. *J. Mater. Chem.* 14, 919-923, **2004**.
- Kuhn M., Jeschke J., Schulze S., Hietschold M., Lang H., and Schwarz T., Dendrimer-Stabilized Bimetallic Pd/Au Nanoparticles: Preparation, Characterization and Application to Vinyl Acetate Synthesis, *Catal. Commun.* 57, 78-82, **2014**.
- Chandra S., Patel M.D., Lang H., and Bahadur D., Dendrimer-Functionalized Magnetic Nanoparticles: A New Electrode Material for Electrochemical Energy Storage Devices. *J. Power Sources* 280, 217-226, **2015**.
- Astruc D., Boisselier E., and Ornelas C., Dendrimers Designed for Functions: From Physical, Photophysical, and Supramolecular Properties to Applications in Sensing, Catalysis, Molecular Electronics, Photonics, and Nanomedicine, *Chem. Rev.* 110, 1857-1959, **2010**.
- Van Heerbeek R., Kamer P.C.J., Van Leeuwen P.W.N.M., and Reek J.N.H., Dendrimers as Support for Recoverable Catalysts and Reagents, *Chem. Rev.* 102, 3717-3756, **2002**.
- Grayson S.M., and Frechet J.M.J., Convergent Dendrons and Dendrimers: from Synthesis to Applications, *Chem. Rev.* 101, 3819-3867, **2001**.
- Frechet J.M.J., and Tomalia D.A., Dendrimers and Other Dendritic Polymers, John Wiley & Sons: 2001.
- Tour J.M., Conjugated Macromolecules of Precise Length and Constitution. Organic Synthesis for the Construction of Nanoarchitectures, *Chem. Rev.* 96, 537-553, **1996**.
- Martin R.E., and Diederich F., Linear Monodisperse π -Conjugated Oligomers: Model Compounds for Polymers and More, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 38, 1350-1377, **1999**.

واژه‌های کلیدی:

خوردگی
خود ترمیم شونده
پوشش‌های پلیمری

پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی بر پایه سامانه‌های خودترمیم شونده

فرهاد عزیزادگان، سید مجتبی میرعابدینی، شهلا پازکی فرد*
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه رنگ و روکش های سطح

چکیده ...

استفاده از پوشش‌های پلیمری، یکی از روش‌های حفاظت فلزات در برابر خوردگی است. خوردگی در فلزات به عنوان فرایندی مخرب باعث ایجاد خسارات اقتصادی قابل توجهی می‌شود. هزینه‌ی سالانه ناشی از پدیده خوردگی در جهان بالغ بر ۳۰۰ میلیارد دلار در سال تخمین زده می‌شود. تنش‌های اعمال شده بر پوشش منجر به بروز ترک‌های (Crack) ریز و درشت در آن می‌شود که موجب نفوذ بیشتر رطوبت و اکسیژن در سطح مشترک (Interface) فلز با پوشش شده، منجر به خوردگی، افت چسبندگی و در نهایت جدا شدن پوشش از سطح فلز می‌شود. معمولاً قطعات آسیب دیده از طریق روش‌های مرسوم مانند جوشکاری (Welding)، چسباندن (Gluing) یا وصله زدن (Patching) ترمیم می‌شوند. این روش‌ها برای ترمیم پوشش‌های سطح، کاربردی نیستند. استفاده از سامانه خودترمیمی، روش جدیدی برای ترمیم ناحیه آسیب دیده در پوشش است. خودترمیمی به معنای توانایی مواد و ترکیبات در ترمیم آسیب دیدگی خود با کمترین مداخله عوامل خارجی است. در این مقاله به معرفی سامانه‌های خودترمیم شونده، نظریه‌های مربوط، نکات کلیدی در انتخاب آن‌ها و آخرین دستاوردها در این زمینه پرداخته می‌شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

s.pazokifard@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

۲ فرایند خودترمیمی

خوردگی به عنوان عاملی مخرب، سالانه موجب هزینه‌های بسیار زیادی می‌شود و هزینه‌ای معادل با درصد قابل توجهی از تولید ناخالص کشورها (بالغ بر ۳۰۰ میلیارد دلار) را بر اقتصاد آن‌ها وارد می‌کند [۱]. ضعف در خواص مکانیکی پوشش‌های پلیمری منجر به بروز عیوبی از قبیل آسیب دیدن پوشش در هنگام قرارگیری در معرض تنش‌های مختلف شده، با گذشت زمان در اثر نفوذ رطوبت و اکسیژن، افت چسبندگی پوشش بر سطح فلز و جداشدگی پوشش از سطح فلز را به دنبال خواهد داشت [۲]. استفاده از پلیمرهای خودترمیم شونده، به عنوان نسل جدیدی از ترکیبات هوشمند، یکی از راه‌کارهایی است که برای رفع این مشکل به کار می‌رود. این ترکیبات، توانایی خود ترمیم شونده بدون نیاز به عوامل خارجی را دارند. خودترمیم شونده‌گی مزایایی از قبیل کاهش احتمال تخریب پوشش، افزایش زمان خدمات‌رسانی و کاهش هزینه نگهداری دارد [۲]. اغلب پلیمرهای تولید شده در سال‌های اخیر جزء ترکیبات هوشمند بوده، با هدف کاهش هزینه‌های حفظ و نگهداری و بازسازی، طراحی و ساخته شده‌اند. ویژگی مهم سامانه‌های خودترمیمی، حضور ساختاری پاسخگو به تحریک‌های خارجی با توانایی بازگرداندن خواص اولیه ترکیبات است. پلیمر قادر به شناسایی آسیب بوده، به صورت خودکار ناحیه تخریب شده را ترمیم می‌کند [۳]. از دیدگاه ترمودینامیکی برای این که فرایندی به صورت خودبه خودی انجام بگیرد، انرژی کل فرایند (رابطه ۱)، باید کمتر از صفر باشد [۴].

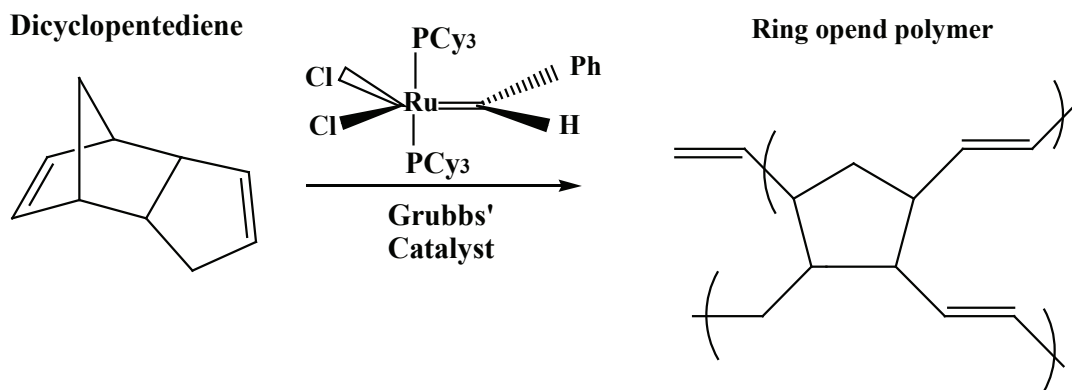
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (1)$$

در رابطه ۱، ΔG تغییرات انرژی آزاد گیبس، ΔH تغییرات آنتالپی، T دما و ΔS تغییرات آنتروپی (بی نظمی) است. بدین ترتیب لازمه انجام فرایند خودترمیمی آن است که ΔG چنین سامانه‌ای منفی باشد. تغییرات آنتالپی در طول چرخه ترمیم، ΔG را تحت تأثیر قرار می‌دهد و برای اینکه ترمیم روی بدهد باید $\Delta H < 0$ باشد. تغییرات مثبت در مقدار ΔS عامل مؤثر دیگر در رسیدن به خودترمیمی است، زیرا با افزایش بی‌نظمی، تعداد احتمالات موجود برای بازآرایی زنجیرهای پلیمری افزایش یافته و مقدار $\Delta S > 0$ و در نتیجه تغییرات انرژی گیبس منفی می‌شود و ترمیم روی می‌دهد.

مواد خودترمیم شونده، گروهی از ترکیبات هوشمند هستند که از نظر ساختاری توانایی ترمیم خودبه‌خودی آسیب‌های ایجاد شده در اثر عوامل مختلف را در زمان خدمات‌رسانی دارند [۴]. ترکیبات خودترمیم شونده، می‌توانند با بازگرداندن یکپارچگی ساختاری پس از ایجاد ترک و آسیب در پوشش و یا خوردگی، باعث افزایش طول عمر مفید محصول شوند [۵]. میکروترک در جایی که زنجیرهای پلیمری مجاور یکدیگر صدمه می‌بینند و آسیب ایجاد شده سبب تضعیف تمامی زنجیرهای پلیمری می‌شود، به وجود می‌آید. ترکیبات پلیمری خودترمیم شونده، از فرایندی سه مرحله‌ای پیروی می‌کنند. مرحله اول تحریک سریع در ناحیه آسیب دیده پس از ایجاد صدمه است. مرحله دوم شامل انتقال مواد ترمیم کننده به ناحیه آسیب دیده است که این مرحله نیز سریع انجام می‌گیرد و مرحله سوم که بسته به سازوکار ترمیم متفاوت است، فرایند ترمیم شیمیایی در ناحیه ترک است (به عنوان مثال: پلیمر شدن، گره خوردگی، شبکه‌ای شدن برگشت‌پذیر و ...) [۴].

اولین سامانه ترمیم‌شونده توسط White و همکارانش [۵] در سال ۲۰۰۱ معرفی شد. این سامانه حاوی میکروکپسول‌هایی با هسته دی‌سیکلوپنتادی‌ان (DCPD) به عنوان مایع ترمیم کننده و غشایی از جنس پلی‌اوره-فرمالدهید (PUF)، همراه با ذرات کاتالیزور Grubb's بود که فرایند خودترمیمی طی فرایند پلیمر شدن حلقه‌گشایی دی‌سیکلوپنتادی‌ان انجام می‌شود (شکل ۱). دو سال بعد همین محققان از طریق پلیمر شدن درجا (In Situ Polymerization)، پوشش خودترمیمی حاوی میکروکپسول با هسته DCPD و غشای PUF را سنتز کردند [۶].

روش‌های فعال‌سازی فرایند ترمیم شونده برای ایجاد خاصیت خودترمیمی را می‌توان از جنبه‌های مختلفی طبقه‌بندی و بررسی کرد. یکی از این طبقه‌بندی‌ها براساس ذاتی (Intrinsic) یا غیرذاتی بودن (Extrinsic) فرایند خودترمیم‌شوندگی است [۷ و ۸]. خودترمیمی ذاتی براساس برهمکنش‌های فیزیکی (حرارتی)، شیمیایی (واکنش‌های معکوس و تشکیل مجدد زنجیرها) و سوپرامولکولی صورت می‌گیرد. ترکیبات دارای خاصیت ترمیم‌کنندگی، توانایی انجام فرایند ترمیم به صورت چند مرتبه‌ای را دارند و توانایی آن‌ها در بازگرداندن خواص، ذاتی است. این توانایی به صورت محسوسی به فرایند گره خوردگی (Entanglement)



شکل ۱ پلیمر شدن حلقه گشای DCPD معرفی شده به عنوان اولین سامانه خودترمیمی [۴]

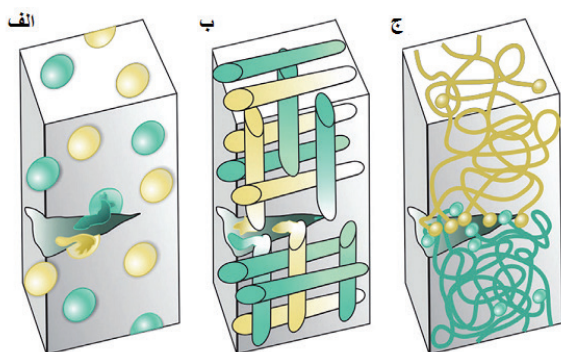
پوشش‌های خودترمیم شونده، معمول‌ترین و مرسوم‌ترین روش است [۹].

۳ میکروکپسوله کردن (Micro-Encapsulation)

میکروکپسوله کردن فرایندی است که در آن ذرات یا قطرات ریز توسط پوشش (Coating)، احاطه شده، کپسول‌های کوچکی را با خواص مفید متعدد فراهم می‌آورد. از این فرایند می‌توان برای محاط کردن جامدات، مایعات یا گازها در درون غشا با ضخامت میکرونی ساخته شده از مواد سخت یا نرم استفاده کرد. در ساده‌ترین شکل، میکروکپسول گره‌ای کوچک با قطر میکرونی و ضخامت پوسته مشخص تعریف می‌شود. مواد داخل میکروکپسول به عنوان هسته یا فاز داخلی شناخته می‌شوند و دیواره‌ی آن، پوشش، محافظ یا پوسته نامیده می‌شود [۱۰]. میکروکپسول‌ها قطری بین چند میکرومتر تا چند میلی‌متر دارند. کاربردهای میکروکپسول‌ها بسیار گسترده است که می‌تواند شامل تهیه کاغذ کپی

زنجیرهای پلیمری در زمینه پلیمری بستگی دارد. اگر ترمیم به صورت خودبه‌خودی و پس از ایجاد خراش در زمینه پلیمری ایجاد نشود از یک تحریک خارجی مانند فشار، نور یا حرارت و ... استفاده می‌شود. پلیمرهای ترمیم کننده ذاتی بر اساس تشکیل شبکه‌ی سوپرامولکولی با پیوند هیدروژنی، یونومرها، برهمکنش‌های $\pi-\pi$ یا واکنش‌های برگشت پذیر حرارتی از نوع پیوند فلزی ایجاد می‌شوند [۳].

سامانه خودترمیمی طبیعی غیرذاتی، آسیب‌های ناشی از شکست یا خستگی را ترمیم می‌کنند. سامانه‌های ترمیمی غیرذاتی که بر اساس سامانه‌های زیستی (Biologic Systems) طرح ریزی شده‌اند، به هیچ عامل تحریک خارجی برای ترمیم نیاز ندارند و ترمیم در آن‌ها به طور کاملاً مستقل صورت می‌گیرد. ترمیم مستقل آسیب‌ها باعث افزایش ایمنی و نیز اطمینان از عملکرد پوشش می‌شود و با افزایش عمرکاری قطعات، هزینه‌های بازرسی و نگهداری به طور محسوسی کاهش می‌یابد. یکی از مؤثرترین روش‌ها برای ترمیم غیرذاتی، ذخیره و پراکندن عامل ترمیم کننده درون زمینه کامپوزیت است، به نحوی که در حضور ترک بتواند وارد عمل شده، عیوب مورد نظر را ترمیم نماید. ذخیره عامل ترمیمی درون الیاف تو خالی، شبکه‌های مویرگی و میکروکپسول‌ها ممکن خواهد بود (شکل ۲) [۸]. علیرغم نوپا بودن ایده پلیمرهای خودترمیم شونده، روش‌های مختلفی برای ایجاد این پلیمرها معرفی شده‌اند. در همه این روش‌ها عوامل ترمیم‌دهنده باید در داخل واسطه ذخیره و در داخل ترکیبات برای ترمیم تعبیه شوند که پس از آسیب سطح، امکان خروج آنها وجود داشته باشد و بتواند در مجاورت کاتالیزور، آسیب وارده را ترمیم کند. روش استفاده از میکروکپسول‌ها به دلیل سهولت تهیه

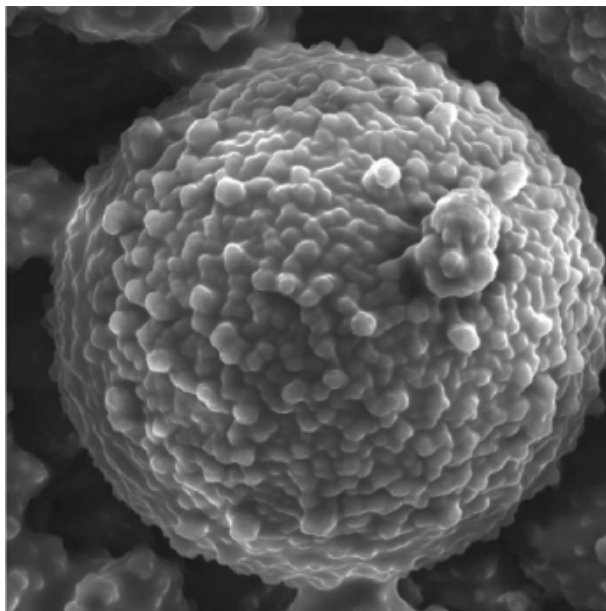


شکل ۲. روش‌های خودترمیمی غیرذاتی با استفاده از: الف) میکروکپسول‌ها (ب) الیاف تو خالی (ج) شبکه‌های مویرگی [۳]

مزایا، معایبی را هم به همراه دارد که در برخی موارد کاربرد آن‌ها را محدود کرده است. وجود میکروکپسول‌ها می‌تواند منجر به افت خواص مکانیکی و کاهش عمر مفید پوشش‌ها شود. یکی دیگر از معایب اینگونه پوشش‌ها عدم وجود اطمینان کافی در استفاده مجدد آن‌ها پس از اولین ترمیم‌دهندگی است [۱۴].

بهبودنسب و همکارانش [۱۵]، میکروکپسول‌هایی حاوی روغن بزرک با پوسته اوره-فرمالدهید را از طریق پلیمره شدن درجا تهیه کردند (شکل ۳)، و به بررسی خواص مکانیکی پوشش اپوکسی حاوی این میکروکپسول‌ها پرداختند. تحقیقات نشان داده است که افزایش هر چه بیشتر میکروکپسول‌ها سبب کاهش خواص کششی پوشش می‌شود به طوری که پوشش حاوی ۳٪ وزنی از میکروکپسول‌های با قطر ۵۳ میکرون باعث کاهش ۸/۶٪ مدول الاستیک پوشش می‌شود.

اسحاقی و همکارانش [۱۶]، در سال ۲۰۱۵ به بررسی خواص خودترمیمی و مکانیکی پوشش آب پایه اکریلیک حاوی میکروکپسول‌هایی از جنس اتیل سلولز با هسته روغن بزرک پرداختند. در این تحقیق نشان داده شده است که اضافه شدن میکروکپسول‌های اصلاح سطح شده با سیلان تأثیر مثبتی بر خواص مکانیکی پوشش دارد. میزان این تأثیر به نوع سیلان و درصد وزنی میکروکپسول‌های استفاده شده در پوشش



شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی میکروکپسول اوره-فرمالدهید حاوی روغن بزرک [۱۵]

بدون کربن، چسب‌ها، وسایل آرایشی، آفت‌کش‌ها و ... باشد. میکروکپسوله کردن در صنایع متفاوتی از قبیل کشاورزی، ریسندگی، کامپوزیت‌ها، داروسازی، صنایع بهداشتی و پوشش‌ها کاربردهای فراوانی دارد [۷]. نظریه تشکیل کپسولی از یک مایع در مایع دیگر اساساً بر مبنای تفاوت انرژی سطحی دو مایع استوار است. به طوری که، ترکیب تشکیل دهنده هسته، انرژی سطحی بیشتری نسبت به ترکیب دیواره دارد. هسته با داشتن انرژی سطحی بیشتر، استحکام داخلی بیشتری دارد که توانایی کپسوله شدن این ترکیب را ایجاد می‌کند.

۴ روش‌های کپسوله کردن

در حالت کلی تهیه میکروکپسول‌ها به دو روش فیزیکی و شیمیایی انجام می‌گیرد. اگر در راکتور مربوط به تولید میکروکپسول، فاز مایع باشد فرایند، شیمیایی و اگر فاز گاز باشد فرایند، فیزیکی یا مکانیکی است. به بیان دیگر فرایندهای شیمیایی شامل روش‌هایی است که مواد واکنشگر به صورت منومر یا پیش‌پلیمر هستند و برای تهیه میکروکره‌ها واکنش‌های شیمیایی انجام می‌گیرد. فرایندهای فیزیکی شامل روش‌هایی است که مواد واکنشگر به صورت پلیمری بوده، بدون دخالت واکنش‌های شیمیایی تشکیل میکروکره‌ها به صورت کاملاً فیزیکی انجام می‌شود [۱۱]. روش‌های مختلفی برای ایجاد قابلیت خودترمیم‌شوندگی با استفاده از میکروکپسول‌ها در توده مواد وجود دارد، اما تمام آن‌ها بر یک اصل مشترک استوار هستند؛ ماده ترمیم‌کننده درون فضایی که اطراف آن را پوسته‌ای از ماده پلیمری فراگرفته، محبوس می‌شود. فرایندهای متعددی مانند پلیمره شدن بین‌سطحی (Interfacial Polymerization)، انباشته شدن (Coacervation)، پلیمره شدن درجا، جدایی فازی (Phase Separation) و ... برای تولید میکروکپسول‌ها استفاده می‌شود. یکی از مهم‌ترین سامانه‌های مصرفی برای فرایند توده‌ای پیچیده، سامانه ژلاتین-صمغ است. ژلاتین و صمغ عربی به عنوان ماده غشا یا دیواره استفاده می‌شوند [۱۱]. بار سطحی ژلاتین وابسته به pH است. همین امر باعث می‌شود که فرایند ساخت میکروکپسول‌ها وابسته به pH بوده، به سادگی قابل کنترل باشد [۱۲ و ۱۳]. از بین روش‌های مختلف، پلیمره شدن درجا، آسان‌ترین و بهترین روش برای تهیه میکروکپسول‌ها است، زیرا نیاز به تجهیزات بسیار مدرن و پیشرفته ندارد [۱۴ و ۱۵].

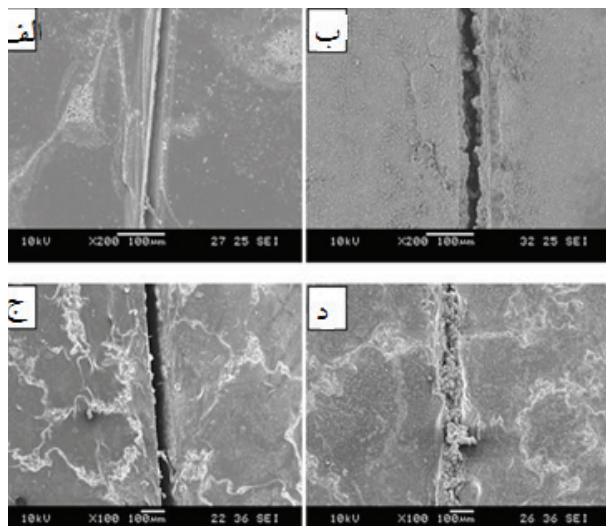
استفاده از میکروکپسول‌ها در پوشش‌های سطح، در کنار

سامانه‌ها، رطوبت موجود در محیط است. به عنوان مثال، در سال ۲۰۰۸ یانگ و همکارانش [۱۸]، توانستند از طریق تهیه پیش‌پلیمر پلی‌یورتانی دارای ترکیبات فعال ایزوسیاناتی، میکروکپسول پلی‌یورتانی با هسته ایزوفورن‌دی ایزوسیانات (IPDI) تهیه کنند. این سامانه عاری از کاتالیزور است و در حضور رطوبت پخت می‌شود. پوسته این میکروکپسول‌ها از طریق تهیه پیش‌پلیمری که از او-۴- بوتان دی‌ال و تولوئن دی ایزوسیانات تهیه شده بود، به دست آمد (شکل ۴) [۱۹].

۵ بررسی خواص خودترمیمی و ضدخوردگی در پوشش‌های حاوی میکروکپسول‌ها

شکل ۵، تصاویر SEM پوشش اپوکسی تازه خراش داده شده فاقد میکروکپسول (الف) و حاوی میکروکپسول‌ها (ب)، بر روی سطح فلز که به مدت ۴۸ ساعت در داخل آب نمک قرار گرفته بود را نشان می‌دهد. تصاویر نشان دهنده این مطلب است که پوشش فاقد ترکیب ترمیم‌دهنده پس از خراش به همان حالت باقی مانده است (ج)، ولی پوشش دارای عامل ترمیم‌دهنده (د) محل خراش را پر کرده و ترمیم یافته است. [۲۰]

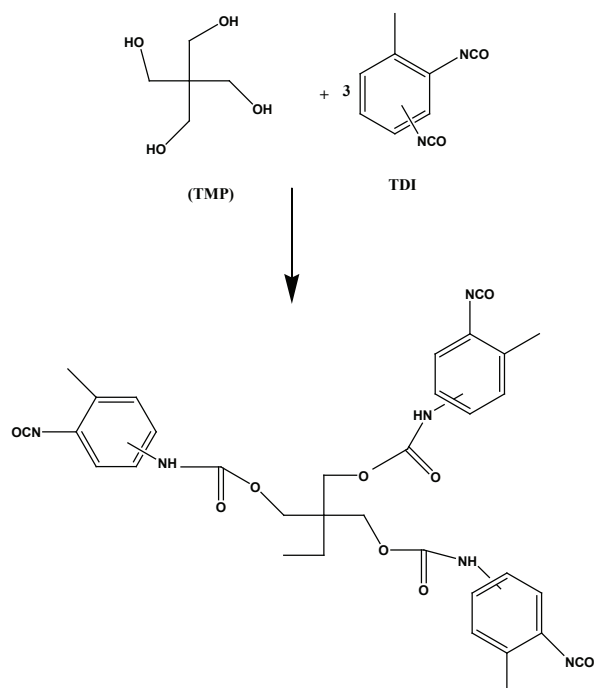
برای بررسی مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌های پلیمری به طور معمول از دو آزمون پاشش مه نمک (Salt-Spray) و طیف‌سنجی الکتروشیمیایی امدانس (Electrochemical



شکل ۵ تصاویر SEM سطح پوشش اپوکسی (الف) بلافاصله پس از ایجاد خراش در فیلم فاقد میکروکپسول (ب) بلافاصله پس از ایجاد خراش در فیلم حاوی میکروکپسول (ج) خراش داده شده فاقد میکروکپسول پس از ۴۸ ساعت قرارگیری در آب-نمک (د) خراش داده شده حاوی میکروکپسول پس از ۴۸ ساعت قرارگیری در آب-نمک [۲۰]

بستگی دارد. پوشش اپوکسی حاوی میکروکپسول‌های اصلاح شده با سیلان بر پایه آمین خواص مقاومتری بهتری از خود نشان داد که به خاطر برهم‌کنش مناسب بین آمین و زمینه پلیمری است. حقایق و همکارانش [۱۷]، نشان دادند که با افزایش درصد میکروکپسول‌های پلی‌یورتانی از ۱ به ۱۰ درصد وزنی در پوششی از جنس اپوکسی خواص مکانیکی پوشش کاهش می‌یابد که این پدیده می‌تواند به علت تجمع یا توزیع نامناسب میکروکپسول‌ها و نیز حضور هرچه بیشتر حباب‌های هوا در پوشش باشد.

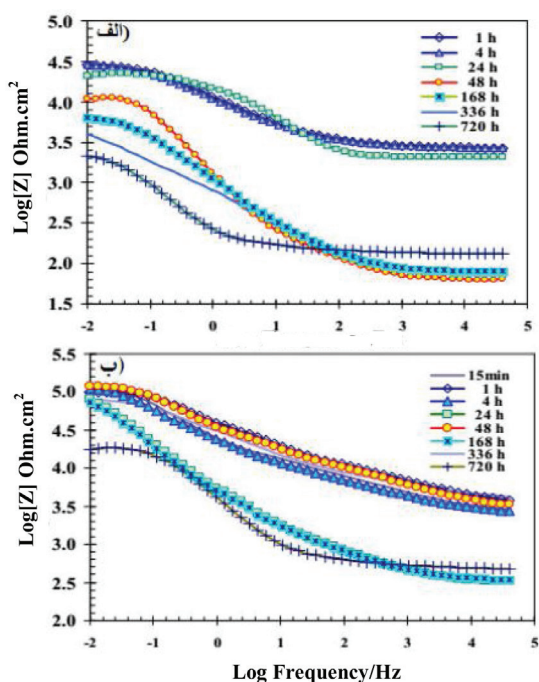
یکی از عواملی که در پوشش‌ها به خصوص در کاربردهای مقاوم در برابر خوردگی همواره مورد توجه بوده است، تأثیر رطوبت بر جدایش فیلم محافظت‌کننده از سطح زیرین و ایجاد خوردگی است. در اغلب پوشش‌هایی که برای کاربرد در محیط‌های مرطوب طراحی می‌شوند، سعی بر این است که زمان عبور رطوبت از فیلم و رسیدن به سطح زیرین تا حد ممکن طولانی شود. برای بهبود کارایی سامانه‌های خودترمیمی از طریق تعبیه میکروکپسول‌ها، تلاش‌ها در راستای تهیه سامانه‌های عاری از کاتالیزور است. یکی از ترکیباتی که تمایل زیادی به واکنش با رطوبت و تشکیل فیلم دارند، ایزوسیانات‌ها هستند. از ترکیبات ایزوسیاناتی به عنوان ترکیب هسته استفاده می‌شود که در حضور رطوبت توانایی پخت دارند. به عبارت ساده‌تر، عامل پخت در این



شکل ۴ پیش‌پلیمر پلی‌یورتانی برپایه تولوئن دی ایزوسیانات [۱۹]

خوردگی از طریق اندازه‌گیری تغییرات امپدانس پوشش صورت می‌گیرد.

حقایق و همکارانش [۱۷]، آزمون EIS را برای پوشش اپوکسی خالص و حاوی ۵٪ حاوای میکروکپسول‌های حاوی IPDI در محلول الکترولیت ۳/۵٪ NaCl انجام دادند. نتایج نشان داد که امپدانس پوشش فاقد میکروکپسول به دلیل عدم وجود لایه محافظتی (مانع تحرک یون‌های انتقال بار)، بیشتر از پوشش حاوی میکروکپسول کاهش یافته است. پوشش دارای میکروکپسول با هسته IPDI کاهش امپدانس کمتری را در طول زمان‌های مختلف در معرض محلول الکترولیت، نشان داد. در شکل ۷، منحنی‌های Bode برای نمونه فاقد و حاوی ۵٪ وزنی میکروکپسول ایزوسیاناتی در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که حضور میکروکپسول در پوشش خراش‌دار، موجب افزایش امپدانس پوشش در فرکانس‌های پایین در اثر ترمیم محل خراش توسط مواد ایزوسیاناتی شده است.



شکل ۷ منحنی‌های Bode برای نمونه پوشش‌های خراش‌دار در طول ۷۲۰ ساعت غوطه‌وری در محلول الکترولیت ۳/۵٪ NaCl (الف) اپوکسی خالص (ب) اپوکسی حاوی ۵٪ وزنی میکروکپسول‌های حاوی IPDI [۱۷]

(Impedance Spectroscopy)، استفاده می‌شود. در آزمون پاشش مه نمک، نمونه‌های خراش داده شده و بدون خراش در معرض مه نمک قرار داده می‌شوند و در زمان‌های مختلف تغییرات ناشی از بروز خوردگی در زیر لایه از قبیل تاول زدگی، جداشدگی، وجود زنگ و محصولات خوردگی در نمونه مورد آزمون بررسی می‌شود. در شکل ۶، تصاویر نمونه پوشش اپوکسی عاری از میکروکپسول‌های پر شده و حاوی میکروکپسول‌های پر شده از هگزامتیلن دی ایزوسیانات (HDI)، پس از ۴۸ ساعت قرارگیری در معرض آزمون مه نمک (۱۰ درصد NaCl) نشان داده شده است. چنانچه در شکل مشاهده می‌شود، پوشش ترمیم شونده، عاری از زنگ زدگی و خوردگی است، در حالی که نمونه پوشش اپوکسی فاقد میکروکپسول، دچار خوردگی و زنگ زدگی شده است [۲۰].

آزمون دوم برای بررسی خوردگی در فلزات، آزمون طیف‌سنجی الکتروشیمیایی امپدانس (EIS) است. در این روش می‌توان قابلیت حرکت و انتقال یون‌ها از الکترولیت به سطح فلز و تشکیل جریان خوردگی را قبل از اینکه آثار خوردگی در زیر لایه قابل رویت باشد، بطور کمی شناسایی کرد. اساس کار این روش، اعمال جریان متناوب بر سامانه متشکل از الکترولیت، الکتروود مرجع و سطح فلز پوشش‌دار و اندازه‌گیری امپدانس متناوب در محدوده‌ای از فرکانس است [۲۱]. آزمون EIS در بحث خوردگی فلزات، بسیار کاربردی‌تر از آزمون پاشش مه نمک عمل می‌کند، زیرا قبل از پدیدار شدن آثار خوردگی در سطح فلز، EIS می‌تواند فرایند خوردگی را ارزیابی کند. بررسی فرایند



شکل ۶ (الف) صفحه فلزی با پوشش اپوکسی فاقد میکروکپسول و ایجاد محصولات ناشی از خوردگی (ب) صفحه فلزی با پوشش اپوکسی حاوی میکروکپسول بدون زنگ‌زدگی. نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت در معرض محلول ۱۰ درصد آب-نمک قرار گرفتند [۲۰]

۶ نتیجه‌گیری

یکی از مهم‌ترین انواع پوشش‌های هوشمند، پوشش‌های خودترمیم شونده هستند که هم‌زمان یا پس از ایجاد ترک، با آزادسازی محتویات فعال درون کپسول‌ها، باعث ترمیم خودبه‌خودی پوشش می‌شوند. سامانه‌های خودترمیم شونده در دو نوع دوجزئی و تک‌جزئی تهیه می‌شوند. نوع دوجزئی، حاوی هسته و کاتالیزور است و نوع تک‌جزئی شامل میکروکپسول‌های دارای هسته ایزوسیاناتی است که پس از رهاسازی با رطوبت هوا واکنش داده، باعث ترمیم در پوشش می‌شود و همچنین با ممانعت از رسیدن رطوبت به سطح فلز، از ایجاد خوردگی در سطح فلز جلوگیری می‌کند. قطر و غلظت میکروکپسول‌ها نقش مؤثری در میزان

ترمیم‌شوندگی پوشش مورد نظر دارند. هرچه قطر میکروکپسول‌ها بزرگ‌تر باشد و غلظت آن‌ها در پوشش بیشتر باشد، عامل ترمیم‌دهنده بیشتری در پوشش ذخیره شده، ترمیم به صورت مؤثرتری انجام می‌شود، در نتیجه زنگ‌زدگی و خوردگی در سطح فلز کمتر اتفاق می‌افتد. برای بررسی مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌های پلیمری به طور معمول از دو آزمون پاشش مه نمک و طیف‌سنجی الکتروشیمیایی امپدانس استفاده می‌شود. آزمون EIS در بحث خوردگی فلزات، بسیار کاربردی‌تر از آزمون پاشش مه نمک عمل می‌کند؛ زیرا قبل از پدیدار شدن آثار خوردگی در سطح فلز، EIS می‌تواند فرایند خوردگی را از طریق اندازه‌گیری تغییرات امپدانس پوشش ارزیابی کند.

مراجع

1. Koh E., Kim N., Polyurethane Microcapsules for Self-Healing Paint Coatings, *RSC Advances.*, 4, 16214-16223, **2014**.
2. White S.R., Braun P., Self-Healing Polymer Coating, *Advanced Materials.*, 21, 645-649, **2009**.
3. Wolfgang H. Binder, Self-Healing Polymers From Principles to Application, WILEY-VCH, Germany, 43-50, **2013**.
4. Yang Y., Urban M.W., Self-Healing Polymeric Materials, *Chemical Society Reviews*, 42, 7446-7467, **2013**.
5. White, Scott R., Geubelle P. H., Brown E. N., Autonomous Healing of Polymer Composites, *Nature*, 409, 794-797, **2001**.
6. Brown E. N., Kessler M. R., Sottos N. R., White S. R., In Situ poly(Urea-Formaldehyde) Microencapsulation of Dicyclopentadiene, *Journal of Microencapsulation*, 20, 719-730, **2003**.
7. Murphy Erin. B., The World of Smart Healable Materials , *Progress in Polymer Science* , 35, 223-251, **2010**.
8. Emami M., Aram E., Mahdavian A., Smart Polymers: III. Self Healing Polymers , *Baspaersh*, 3, 27-38, **2013**.
9. Hassani E., http://www.civilica.com/Paper-process04-process04_177.html, The fourth science and engineering congress of process, **2015**.
10. Umar H., Nigam H., Tamboli, A.M., Microencapsulation: Process, Techniques and Applications, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Sciences.*, 2, 2229-3701, **2011**.
11. Dubey R., Shami T.C., Bhasker Rao K.U., Microencapsulation Technology and Applications, *Defence Science Journal.*, 59, 1, 82-95, **2009**.
12. Lyklema. J., Fundamentals of Interface and Colloid Science: Particulate Colloids, 1st Edition, Academic Press , **2005**.
13. Thimmaa R. T., Tammishetti S., Study of Complex Coacervation of Gelatin with Sodium Carboxymethyl Guar Gum: Microencapsulation of Clove Oil and Sulphamethoxazole, *Journal of Microencapsulation: Micro and Nano Carriers*, 20, 203-210, **2003**.
14. Samadzadeh M., Bouraa S., Peikaria M., Kasirihab S.M., Ashrafc A., A Review on Self-Healing Coatings Based on Micro/nanocapsules, *Progress in Organic Coatings.*, 68, 159-164, **2010**.
15. Behzadnasab M., Esfandeh M., Mirabedini S.M., Zohuriaan-Mehr M.J., Farnood R.R., Preparation and Characterization of Linseed Oil-Filled Urea-Formaldehyde Microcapsules and Their Effect on Mechanical Properties of an Epoxy-Based Coating, *Colloids and Surfaces A, Elsevier*, 457, 16-26, **2014**.
16. Es-haghi H., Mirabedinia S. M., Imani M., Farnood R.R., Mechanical and Self-Healing Properties of a Water-based Acrylic Latex Containing Linseed Oil filled Microcapsules: Effect of Presilanzation of Microcapsules' Shell, *Compound Composites Part B, Elsevier*, 85, 305-314, **2016**.
17. M. Haghayegh, S. M. Mirabedini, H. Yeganeh, Preparation of Microcapsules Containing Multi-Functional Reactive Isocyanate-Terminated-Polyurethane-Prepolymer as Healing Agent, Part II: Corrosion Performance and Mechanical Properties of a Self Healing Coating, *RSC Advances*, 6, 50874-50886, **2016**.
18. Yang J., Keller M. W., Moore J. S., White S. R., Sottos N. R., Microencapsulation of Isocyanates for Self-Healing Polymers, *Macromolecules*, 41, 9650-9655, **2008**.
19. Haghayegh M., Mirabedini S. M., Yeganeh H., Microcapsules Containing Multi-Functional Reactive Isocyanate Terminated Polyurethane Prepolymer as a Healing Agent, Part 1: Synthesis and Optimization of Reaction Conditions, *Journal of Materials Science*, 51, 3056-3068, **2016**.
20. Huang M. X., Yang J., Facile Microencapsulation of HDI for Self-Healing Anticorrosion Coatings , *Journal of Materials Chemistry.*, 21, 11123-11130, **2011**.
21. Stanburg E. E., Buchanan R. A., Fundamentals of Electrochemical Corrosion, *Materials Park*, ASM International, 233-268, **2000**.

انجمن علوم پلیمر هندوستان

The Society for Polymer Science, India (SPSI)

هوری میوه‌چی

عضو هیئت مدیره انجمن پلیمر ایران

انجمن علوم پلیمر هندوستان تاریخچه‌ای با بیش از سه دهه فراز و نشیب را سپری کرده است. انجمن مذکور به صورت حرفه‌ای از مارس ۱۹۷۹ تحت ریاست پروفیسور کوتاندرامان (H. Kothandraman) در دانشکده علوم پلیمر دانشگاه آنا در شهر مدرس آغاز به کار کرد. در سال ۱۹۹۱ دکتر ماشلکار (R.A. Mashelkar) هم‌زمان با سمپوزیوم پلیمر ۱۹۹۱ به عنوان رئیس جدید انجمن انتخاب شد. وی با هدف توسعه انجمن به انجمنی فعال و فراگیر در سطح ملی، به اتحاد و سازمان دهی همه انجمن‌های مرتبط با پلیمر در زیر چتری واحد مبادرت کرد. در سال ۱۹۹۵، پروفیسور وارما (I.K. Varma) به سمت رئیس انجمن انتخاب شد و کمیته‌ای با مأموریت بازبینی مقررات و قوانین اجرایی انجمن شکل گرفت و متعاقباً اساسنامه انجمن و مقررات و این نامه‌های داخلی انجمن در مجمع عمومی ماکرو ۱۹۹۵ (Macro ۹۵) تصویب شد و دفتر مرکزی از شهر مدرس به پونا (Pona) تحت مدیریت دکتر سیوارام (S. Sivaram) انتقال یافت. انجمن در شعبه‌های منطقه‌ای، بنگالور (Bangalore)، کالیکات (Calicut)، خپای (Chennai)، دهلی (Delhi)، خاراکیپور (Kharagpur)، پون و تیرووانانتوپورام (Thiruvananthapuram) فعال است. هر منطقه از نقطه نظر عضوگیری، حسابداری و انجام فعالیت‌های حرفه‌ای در آن منطقه به صورت مستقل عمل می‌کند.

اهداف

هدف اصلی و چشم‌انداز فعالیت انجمن علوم پلیمر هندوستان پیشرفت و گسترش علوم و فناوری پلیمر در کشور و ایجاد فضای مناسب به منظور تبادل اطلاعات در بین اعضا و همه افراد مرتبط با انجمن تعیین شده است. برای تحقق این هدف، اهم فعالیت‌های مستمر انجمن عبارت است:

- ۱- تشویق، تقدیر و ترغیب نخبگان علمی در علوم، مهندسی و فناوری پلیمر.
- ۲- گسترش و تعمیق ارتباط بین دانشمندان پلیمر، مهندسان

و فناوران این علم در مراکز پژوهشی، دانشگاه‌ها و مراکز صنعتی.

۳- چاپ و نشر کتاب‌های حاوی مقالات سمپوزیوم‌ها، سمینارها، مجلات، مونوگراف‌ها و هر منابع اطلاعاتی.

۴- توسعه پژوهش‌های علمی و فناورانه پلیمری در ارتباط نزدیک با نیازهای کشور.

طبق اظهارنظر دکتر راماکریشنان (S. Ramakrishnan)، رئیس فعلی انجمن، سال ۱۹۹۱ با اتحاد انجمن‌ها، راه برای اقدامات اساسی در تشکلی واحد و فراگیر هموار شد و باعث شکوفایی ایده‌های واحد در رفع مشکلات ملی موجود آن زمان شد. وی با ارج گذاری بر زحمات همه روسای قبلی، معتقد است انجمنی پرشور و زنده برای همه فعالان پلیمری در کشور در دسترس است که از قدرت، ثبات و اعتبار خوبی برخوردار است و این مشخصه در نشست‌های دو سالانه بین‌المللی ماکرو (Macro) تجلی پیدا کرده است.

ایشان قدردانی و تجلیل خاصی از مدیریت موثر دکتر سیوارام مبذول داشت که تحت مدیریت ایشان پایه و

بنیان انجمنی قوی گذاشته شد. برگزاری نشست‌های ملی دو سالانه را مرهون زحمات رئیس پیشین انجمن دانست و این که شعبه‌های مختلف منطقه‌ای توانسته اند نقش بسیار چشمگیری در همه عرصه‌ها منجمه ارائه سیاست‌های همگرایی، جذب اعضا، جمع‌آوری حق عضویت و سایر فعالیت‌های موثر داشته باشند. در ضمن از ابتکارات ایشان در برخورد با مسائل مختلف و ارائه راه‌حل‌های حرفه‌ای و پایدار یاد کرد که آثار آن در ارتقا جایگاه انجمن در سطح ملی و بین‌المللی بسیار موثر بوده است. او موفقیت بیش از پیش انجمن را با عنایت به این که علوم پلیمر عرصه علمی بسیار شاخص و غنی است و در برگیرنده زمینه‌های متعدد و چند وجهی از شیمی تا فیزیک، مهندسی مواد تا مهندسی شیمی و به تازگی زیست‌شناسی تا علوم پزشکی است، آرزو کرد.

انجمن علوم پلیمر هندوستان در سال ۲۰۱۷ چهاردهمین سمپوزیوم دوسالانه بین‌المللی "ماکرو" را در تاریخ ۸-۱۱ ژانویه در ایالت کرالا برگزار می‌کند. در این سمپوزیوم سخنرانان سرشناس علوم و مهندسی پلیمر از کشورهای ژاپن، آمریکا، بلژیک، فرانسه، آلمان، کره جنوبی، هلند، انگلستان، تایلند، تایوان و بویژه بسیاری از متخصصان کشور هندوستان شرکت دارند. آدرس اینترنتی www.macroindia2017.org کمیته علمی بین‌المللی نیز متشکل از متخصصان از کشورهای مختلف و افزون بر آن خود هندوستان و کمیته اجرایی ملی متشکل از ۵۰ نفر از اعضا انجمن براساس نمایندگان منطقه‌ای و

محلی هستند.

کل سمپوزیوم همراه با نام سخنرانان و موضوع مقالات بطور دقیق جدول‌بندی شده است و مقالات شفاهی در ۲۵ قسمت طی ۴ روز ارائه می‌شوند.

سخنرانی‌ها و پوسترها در ۵ زیرمجموعه علمی تقسیم‌بندی و از ۹ ژانویه تا ۱۱ ژانویه برگزار می‌شوند. پنج قسمت شامل:

۱- الاستومرها، فیزیک پلیمر و مدل سازی

۲- پلیمرها برای کاربردهای انرژی و حسگرها

۳- پلیمرهای زیستی سبز و تجدیدپذیر

۴- پلیمرهای نانو ساختار، خود سازمان‌دهی و بزرگ مولکولی (Supramolecular)

۵- سنتز پلیمر و شناسایی

سخنرانی‌ها نیز براساس محتوا و هدف ارائه به ۸ زیرمجموعه تقسیم می‌شوند.

۱- یادبود و بزرگداشت ۲- سخنرانی با تقدیر ۳- سخنرانی

کلیدی ۴- سخنرانی عمومی ۵- سخنرانی ویژه ۶- سخنرانی

با دعوت ۷- سخنرانی شفاهی ۸- سخنرانی تجاری

از سال ۱۹۹۴ مجموعه مقالات همه دوران‌ها در تارنمای بالا قابل دسترسی است.

نشست‌های ایالتی که هر سال در یک یا دو و یا سه منطقه برگزار می‌شود خاص موضوع‌های مرتبط با نیازهای هر منطقه برگزار می‌شود. به طور مثال در سال ۲۰۱۴ در سه تاریخ و منطقه مختلف نشست‌های مرتبط با نیازهای آنها صورت گرفته است.

شرکت مشاور فنی و مهندسی رویان پلیمر آریا

عضو کانون مشاوران اعتباری و سرمایه گذاری بانکی
در حوزه نفت، گاز و پتروشیمی شماره عضویت: ۹۱۷

تهیه گزارش امکانسنجی
تهیه پلان اجرایی برای پروژه ها
مشاوره مدیریت MC




ZR ROYAN POLYMER ARIA Co

آدرس: تهران، خیابان احمدقصر (بخارست)، کوچه سوم، پلاک یک تلفن: ۸۸۵۵۵۲۰۹-۸۸۵۵۴۰۵۲

نیرومند پلیمر پارس

ما پلاستیک ها

را تقویت می کنیم

تولید کننده انواع کامپاندهای مهندسی و تقویت شده

- PP تقویت شده با الیاف شیشه .
- PP تقویت شده با پودر تالک .
- PP پر شده با کربنات کلسیم .
- PE پر شده با کربنات کلسیم .
- PA تقویت شده با الیاف شیشه .
- PP ضربه پذیر شده با EPDM .

تولید کننده انواع پلیمرهای مهندسی
بر اساس نیاز مشتری

تلفن : ۰۲۱-۳۶۴۲۵۱۷۴-۷
فکس : ۰۲۱-۳۶۴۲۵۱۷۸
فروش : sales@polymer.com





شرکت
گسترش
انرژی
پاسارگاد





تخصص ما تأمین به موقع به صرفه و مستمر
منش ما صداقت، دقت، سرعت
رسالت ما، توجه به منافع مشتری، تعهد، نوآوری

تلفن: ۰۲۱-۲۶۰۵۷۷۲-۴ (۰۲۱) ۲۶۰۱۰۸۵۳ دورنگار: ۰۲۱-۲۶۰۱۰۸۵۳
رایانامه: info@behin.co
نشانی: خیابان ولیعصر، روبروی پارک ملت، برج ملت، طبقه ۴، واحد ۶



شرکت بهین انرژی خدمات انرژی
www.behin.co




تأمین مواد اولیه، تجهیزات، ماشین آلات و فرآورده های نفت، گاز و پتروشیمی

تأمین تجهیزات از:
TPSD, ARFELU, TK CORPORATION, ZAVERRO, KURVERS, Valvosid, Van Leeuwen, RBR, VALVOLE SPA Italy, RingoValvulas Spain, LAME, SALZGITTER MANNESMAN, LVF, PERAR, OMB

تأمین کاتالیست از:
BASF, INEOS, Albemarle, NE Chemcat, AKZO NOBEL, Nitto kasei, TOYO KAKO

تأمین مواد پلیمری وارداتی از:
Honam, SAMSUNG SPI, HYOSUNG, CHIMEI, KOLON PLASTICS INC, LG CHEM, SAMYANG, HANWHA, HYUNDAI, FARMOSA PLASTICS, LOTTE CHEMICAL, LOYAL GROUP, KINGPEARL, KUMHO P&B CHEMICAL, SABIC, DAELIM, BOROUGE, EXXONMOBIL, DOW, STAREX, CHEIL INDUSTRY, KRONOS, KPIC

طرف های تجاری شرکت بهین انرژی سرمایه:
پتروشیمی ها و مجتمع های پالایشگاهی
نیروگاه ها
شرکت های پالا دستی و پایین دستی صنایع نفت، گاز و پتروشیمی
صنایع خودرو سازی
صنایع لاستیک و پلاستیک
تولید کنندگان لوازم خانگی
تولید کنندگان چرم و قوم



BAREZ[®]
TIRES



با فن آوری **Continental** آلمان

۳ ماه خدمات پس از فروش

[با ۴ جاده از آن توست]

تا بر جدید برای خودروهای مزدا ۳، نیو سراتو، مگان، جی ۵