



مجله علمی و فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی - ترویجی، سال دوم، شماره ۲
شماره پیاپی ۶، تابستان ۱۳۹۶، بهار، ۲۵۰۰۰۰ ریال
Iran Polymer Technology; Research and Development



فهرست مطالب:

شناسنامه:

۳ ... سخن نخست «

... مقالات علمی «

۵ اهمیت شاخه‌زنی پلی‌اتیلن به کمک فرآیندها

رضا پورقاسمی آستانه، یوسف جهانی

۱۵ بررسی انواع رزین پلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل

عباس کبریت‌چی، میلاد قانع قره‌باغ

۲۷ مروری بر آلکیدها و روغن‌های گیاهی

هنگامه هنرکار

۳۷ مروری بر هیدروژل‌ها: انواع، روش‌های تهیه و کاربرد

هاجر جمشیدی

۵۶ مروری بر کاربرد مواد مرکب پلیمری در تولید پوشش

مصطفی الماسی‌زفره، اعظم قاسمی، ستار محمدی اسفرجانی

۶۷ مروری کوتاه بر پلیمرهای قالب مولکولی

مسیب قرخلو، سماحه‌السادات سجادی، فهیمه عسکری

۷۷ لوله‌های پلی‌اتیلنی با دیواره‌های موجدار

پدارم ملانکه

... معرفی انجمن‌ها «

۸۷ انجمن ماکس پلانک

هوری میوه‌چی

... تبلیغات «

۸۹

صاحب امتیاز:

انجمن علوم و مهندسی پلیمر ایران

مدیر مسئول:

دکتر مهرداد کوبی

سردبیر:

دکتر فاطمه گوهرپی

دبیر اجرایی:

مهندس سیده آرزو میرقاسمی

ویراستار:

دکتر زهره دلجوی کجاباد

نشانی دفتر نشریه:

تهران، صندوق پستی ۱۱۲ - ۱۴۹۷۵

تلفن و دورنگار: ۴۴۷۸۷۰۶۰

پست الکترونیکی: irdpt.ips@gmail.com

پایگاه اینترنتی: www.irdpt.ir

چاپ و صحافی:

کانون تبلیغات معاصر

دارای مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

مسئولیت صحت مطالب بر عهده نگارنده است.

اعضای هیئت تحریریه

شروین احمدی

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

فرامرز افشار طارمی

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Afshar@aut.ac.ir

محمد حقیقت کیش

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mhkish@aut.ac.ir

رامین خسروخاور

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

اعظم رحیمی

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

مهدی رزاقی کاشانی

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

فاطمه رفیع منزلت

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

احمد رضائی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Ramazani@sharif.edu

اکبر شجاعی

استاد دانشگاه صنعتی شریف
Akbar.shojaei@sharif.edu

محمد حسین نوید فامیلی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Nfamili@modares.ac.ir

فرهنگ عباسی

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

مجید غیاث

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

مهرداد کوبکی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Mehrir@modares.ac.ir

نادره گلشن ابراهیمی

دانشیار دانشگاه تربیت مدرس
Ebrahimn@modares.ac.ir

فاطمه گوهر بی

دانشیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Goharpey@aut.ac.ir

محمد رضا مقبلی

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

حمید میرزاده

استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر
Mirzadeh@aut.ac.ir

مهدی نکومنش حقیقی

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

ابراهیم واشقانی فراهانی

استاد دانشگاه تربیت مدرس
Evf@modares.ac.ir



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

سخن نخست ...

بیابی ز هر دانشی رامشی

بیاموز و بشنو ز هر دانشی

(فردوسی)

چرا مقالات علمی ترویجی؟

امروزه به صورت گسترده، شاهد کاربرد دست‌آوردهای علمی و فناوری از یک زمینه تخصصی در زمینه‌های تخصصی دیگر هستیم، بنابراین، باید نیازهای تخصصی با نوشتارهایی ساده و بنیانی تامین و بر طرف شود. تحقق این امر، مستلزم انتشار مقالات علمی ترویجی سودمند منطبق بر نیازهای جامعه علمی است.

موضوع مفهوم، اساس و نیاز مقالات علمی ترویجی سابقه‌ای بس قدیمی دارد. برای مثال در زمان‌های دور در فقدان صنعت چاپ کتاب به صورت خطی تدوین و از آن نسخه‌برداری می‌شد. حدود ۱۲۰۰ سال پیش محمد ابن موسی خوارزمی (دانشمند معروف ایرانی واضح مفهوم الگوریتم) به تشویق خلیفه وقت در اشاعه علم جبر در مقدمه کتاب جبر و مقابله می‌نویسد: "من نیز سرشوق آمدم و برای روشن ساختن مسائل مبهم و آسان نمودن مشکلات علمی به پا خاستم و کتابی در تعریف و شناساندن حساب جبر و مقابله تالیف کردم کتابی که در عین اختصار شامل مطالب دقیق و با اهمیت علم حساب که مورد نیاز همگان است بوده باشد" [۱]. کتاب‌های علمی ترویجی جدید در حال حاضر جایگاه به خصوصی در میان انبوهی از انتشارات به خود اختصاص داده‌اند. این کتاب‌ها برای آشنا کردن عموم مردم با هر تخصصی نوشته شده‌اند. پیتر اتکینز فیزیک دان مشهور در مقدمه کتاب "قانون دوم (ترمودینامیک)" می‌نویسد: "در این کتاب امید من به آن است که در جهت پرده برداشتن از کارکرد این قانون و نشان دادن گستره کاربردها گامی به جلو بردارم" [۲]. در این کتاب نویسنده با زبانی ساده، بخش بزرگی از ترمودینامیک را از ابتدای پیدایش تا آخرین دست‌آوردهای آن، شرح داده است. فرد بیلیمیر یکی از پلیمردانان برجسته در کتاب پلیمرهای مصنوعی [۳] جهان اطراف ما را چند میلیون بار کوچک می‌کند تا ملکول‌های کوچک و ملکول‌های بسیار بزرگ (پلیمرها) را برای خواننده به تصویر بکشاند. او نیز با زبانی ساده بسیاری از مسایل علم پلیمر از ابتدای پیدایش نظریه بزرگ ملکول‌ها تا آخرین یافته‌هایی که برای همگان مفید به نظر می‌رسد شرح داده است.

در حال حاضر در کشور مجلات علمی ارزشمندی منتشر می‌شود. مجلات علمی در دو گروه علمی پژوهشی و علمی ترویجی قرار دارند. مقالات در مجلات علمی پژوهشی باید دارای تازگی و اصالت در یکی از شاخه‌های باریک علمی باشند. صد ویژگی یک مقاله علمی - پژوهشی خوب در مقاله یزدان منصوریان [۴] شرح داده شده است. دسته دوم مجلات علمی ترویجی هستند. هدف این مجلات همانطور که از نامشان پیدا است ترویج یا اشاعه علم است. چون دامنه علوم و فناوری توسعه یافته است این دسته مجلات دستاوردهای جدید علمی، فنی و حرفه‌ای را به زبانی ساده، منسجم و عمیق و قابل فهم برای علاقه‌مندان از هر تخصصی ارائه می‌دهند. خوانندگان این نوع مقالات طیف وسیعی را در بر می‌گیرند. خوانندگانی با تحصیلات سال‌های آخر دبیرستان، دوره‌های کارشناسی، دوره‌های تحصیلات تکمیلی دانشگاه‌ها و مهندسان در صنایع مختلف.

باید توجه داشت که مقالات مروری با مقالات علمی ترویجی تفاوت دارند. مقالات مروری برای متخصصان نوشته می‌شوند و بیشتر در مجلات علمی پژوهشی منتشر می‌شوند. در مقالات مروری نویسنده چندین و برخی اوقات تمام مقالات و کارهای پژوهشی انجام شده درباره یک موضوع را جمع‌آوری می‌کند. موضوع می‌تواند بسیار باریک باشد. نویسنده مقالات را برحسب تاریخ انتشار و یا برحسب مراحل دستیابی به جواب یک مسئله مرتب و نکات اساسی آنها را جمع‌آوری می‌کند، توافقات و تضادها در نظرات را ادغام کرده، راه حل، راهکار و یا نظریه جدید ارائه می‌کند. نویسندگان این مقالات غالباً خود کارهای قابل ارائه در رابطه با موضوع انجام داده‌اند و از کم و کاست آن مطلع‌اند. قادر هستند تضادها با اصول علمی را بیرون بکشند و عدم دقت و یا ناکافی بودن تجربیات را پیدا کنند و ضعف و برجستگی کارها را بسنجند و نقد کنند. در حالی که هدف مقالات علمی ترویجی اشاعه و شرح کارهای علمی انجام شده به صورتی قابل فهم برای جلب توجه مخاطبان است.

پژوهشگران، دانشجویان کارشناسی ارشد و دکتری می‌توانند مقاله علمی ترویجی خوبی از پروژه‌های در دست انجام خود استخراج کنند. لیکن باید شرح و بسط آن را برای هدفی جدید تغییر دهند. مطالب اثبات نشده که مورد تردید است باید جدا و خارج شود و برخی از علائم و اصطلاحات که جنبه بسیار تخصصی دارند تشریح شوند. در اینصورت بی‌شک می‌تواند به صورت مقاله علمی ترویجی با ارزشی در آید. در مقالات علمی ترویجی سعی می‌شود خواننده موضوع را به طور عمیقی درک کند. در مقالات علمی - ترویجی "هنر" نویسندگی وظیفه مهمی به عهده دارد. نوشته باید بتواند خواننده را جذب کند. همانطور که یک نویسنده ادبی آن چنان کلمات و مطالب را پشت سر هم قرار می‌دهد که خواننده بی اختیار تا پایان نوشتار موضوع را دنبال می‌کند و مفاهیم سخت و پیچیده برایش آسان می‌شود. در هر حال خلق این آثار قدم اول در کار آفرینی و بهبود زندگی انسان‌ها است که از ضروریات اساسی هر کشوری است. جمع‌بندی این که در این سخن به سابقه مقالات علمی ترویجی نگاهی کوتاه شد. مقالات علمی پژوهشی و علمی ترویجی تعریف شدند. تفاوت‌های اساسی بین مقالات علمی پژوهشی، علمی ترویجی و مروری شرح داده شد.

اکنون که فصل نامه علمی ترویجی پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران دوران طفولیت خود را پشت سر می‌گذارد، امیدوار است که محققان با استقبال از آن، برداشتهای با ارزش خود را در زمینه‌های مختلف علمی مرتبط، به صورت عموم پسند در آورند و منتشر سازند تا طیف وسیعی از جامعه بتواند از آن‌ها استفاده کند و به کار بندد و موجب شکوفایی بیشتر علم و دانش در کشور شود.

مراجع

۱. کنعانی، ناصر - محمد ابن موسی خوارزمی نگاهی به عصر و آثار و انتشارات فدک ایساتیس، ۱۳۹۳، ص ۳۱۶
۲. اتکینز، پیترز - قانون دوم، انرژی آشوب و شکل، ترجمه رامین رامبد، انتشارات مازیار ۱۳۹۲، صفحه ۱۱
۳. بیلیمیر، فرد، پلیمرهای مصنوعی ساختن ملکولهای بزرگ "ترجمه محمد حقیقت کیش - انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۶۴
۴. منصوریان، یزدان - صد ویژگی یک مقاله علمی پژوهشی خوب، در کتاب ماه، اطلاعات، ارتباطات و دانش شناسی، دی، ۱۳۸۸، قابل دسترسی در <http://library.um.ac.ir>

محمد حقیقت کیش
عضو هیئت تحریریه

واژه‌های کلیدی:

پلی اتیلن
شاخه زنی
اصلاح شیمیایی
اکستروژن واکنشی

اهمیت شاخه‌زنی پلی اتیلن به کمک فرایندهای پس-اصلاحی

رضا پورقاسمی آستانه^{*}، یوسف جهانی^۲

۱ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، دانشجوی کارشناسی ارشد

۲ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، عضو هیئت علمی

چکیده ...

پلی اتیلن با چگالی کم (LDPE)، رزینی تجاری و پر مصرف در کاربردهایی چون تولید فیلم‌ها، ظروف دمشی و ... است. این ماده دارای ساختاری پر شاخه بوده، طول این شاخه‌ها به صورت گسترده‌ای توزیع شده‌اند. LDPE به روش رادیکالی و تحت فشارهای بالا تولید می‌شود. ماهیت خطی زنجیرهای پلیمری انواع پلی اتیلن‌ها را می‌توان با استفاده از کومنومرهای بلندتر از اتیلن مثل بوتن و هگزن یا با استفاده از کاتالیزورهایی که الگومرهای فعال پلیمر شدن را تشکیل می‌دهند، برهم ریخت. اما استفاده از کاتالیزورها به دلیل محدودیت دسترسی و همچنین قیمت زیاد، در همه کشورها امکان پذیر نیست. روش‌های جایگزین برای ایجاد شاخه‌های بلند در ساختار پلیمر در غیاب کاتالیزورها، فرایندهای پس-اصلاحی (Post-modification) از جمله اکستروژن واکنشی (Reactive Extrusion) است. اخیراً از واکنش‌های رادیکالی در اصلاح پس-پلیمر شدن پلی‌الفین‌ها بهره گرفته شده است. در این روش، تغییر در درجه شاخه‌ای شدن با کنترل متغیرهای گوناگون از جمله دما، زمان اقامت، خوراک پراکسید، فشار و ... که به شدت روی خواص رئولوژیکی، تبلور و چگالی محصول تأثیر گذارند، امکان پذیر است. در این مقاله به معرفی فرایند اکستروژن واکنشی و کاربرد آن در پیوندزنی و شاخه‌زنی پلی اتیلن پرداخته شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

reza.poorghasemi@gmail.com

۱ مقدمه

خورده با سرعت کمتری تنش‌های وارده را رها می‌کنند و در نتیجه طیف آسودگی گسترده‌تری دارند که مبین رفتار کشسان‌تر ماده در هر دو حالت اعمال تنش به صورت برش و کشش است. حضور LCB باعث پیچیدگی رفتار حرارتی-رئولوژیکی (عدم پیروی از اصل انطباق زمان-دما) می‌شود. این پدیده در بسامدهای پایین آشکارتر است [۵]. در مقایسه با LCB، تأثیر SCB بر روی رئولوژی ضعیف‌تر است. از طرف دیگر، تأثیر LCB بر روی تبلور و خواص مکانیکی نهایی نسبتاً کم است، ولی نقش به‌سزایی بر روی خواص رئولوژیکی دارد. اثر افزودن مقادیر بسیار کمی از LCB بر رفتار رئولوژی خطی و غیرخطی، مدت مدیدی است که شناخته شده است و شامل حساسیت شدید و غیر معمول گرانیوی برشی صفر به دما یا انرژی‌های فعال‌سازی بالاتر، افزایش رقیق‌شوندگی برشی و سخت‌شوندگی کرنشی می‌شود که منجر به افزایش مقاومت پارگی و فرایندپذیری بهتر می‌شود. از لحاظ رئولوژیکی، پلیمرهای شاخه‌ای دارای استحکام مذاب بالاتری هستند که به‌طور چشمگیری به کشیدگی یکنواخت در فرایند فیلم‌سازی و رشد یکنواخت حباب‌ها در فرایند اسفنج‌سازی (Foaming) کمک می‌کند. این اصل برای پلی‌الفین‌ها به خوبی کاربرد دارد. وجود شاخه‌ها سبب افزایش نواحی بی‌نظم در کنار ساختار بلوری می‌شود و باعث تغییر نوع بلورها و کاهش دمای تبلور و همچنین نرخ تبلور نسبت به حالت زنجیر خطی می‌شود [۶ و ۷]. علاوه بر فرایندپذیری، شاخه‌ای کردن همچنین بر روی خصوصیات مانند خاصیت پوست‌کنی (Peeling) و چسبندگی چسب‌های حساس به فشار تأثیر می‌گذارد. دندریمرها (Dendrimers) یا دیگر پلیمرهای پرشاخه، کاربردهای مهمی در صنایع مختلف شامل پوشش‌دهی، افزودنی‌ها، رهایش دارو و نانوفناوری دارند [۷]. تفاوت در خواص مکانیکی پلی‌الفین‌ها ناشی از تفاوت در معماری مولکولی آن‌هاست که توسط وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی و مقدار و توزیع شاخه‌ها تعیین می‌شود. اگر شاخه‌های بلند پلیمری مانند LCB-HDPE سنتز شده به کمک کاتالیزور متالوسن، تعداد کم و طول زیادی داشته باشند، همانند زنجیرهای خطی، قابلیت تبلور دارند و روی خصوصیات حالت جامد تأثیر کمی دارند. ساختار پرشاخه LDPE با شاخه‌های بلند و کوتاه، منجر به تبلور کم و خصوصیات حالت جامد بسیار متفاوت با پلی‌اتیلن خطی می‌شود. وجود شاخه منجر به تغییر صورت‌بندی در پلیمر شاخه‌ای شده که باعث می‌شود نسبت به پلیمر خطی با همان وزن مولکولی،

قدیمی‌ترین پلی‌الفین بلوری، LDPE است که اولین بار در سال ۱۹۳۰ توسط مجموعه ICI تولید شد. این پلیمر دارای مقادیر گوناگونی از شاخه‌های کوتاه و بلند است. نقطه ذوب و چگالی LDPE به ترتیب در محدوده 115°C – 100°C و 0.940 g/cm^3 – 0.910 g/cm^3 قرار دارند و دمای انتقال شیشه‌ای آن 125°C است. رزین تجاری LDPE معمولاً در راکتورهای اتوکلاو یا لوله‌ای پیوسته و تحت فشار بین 300 MPa – 150 MPa تولید می‌شود و عموماً شاخص پراکندگی آن بین ۵ تا ۹ است. رزین‌های تولیدی در راکتور اتوکلاو از توزیع وزن مولکولی بیشتری نسبت به راکتورهای لوله‌ای برخوردارند. خصوصیات جریان LDPE نسبت به سایر پلی‌الفین‌ها تا حدودی متفاوت است. به خصوص در جریان‌های کششی که رشته‌های آن به شکل یکنواخت‌تری کشیده شده، میزان کشیدگی در شکست آن‌ها بسیار بیشتر است [۳–۱]. LDPE در تولید ظروف پلاستیکی سبک، پاکت‌های شیر و آب‌میوه، عایق کاری سیم‌ها، پوشش گلخانه‌ها، فیلم‌های کشاورزی و همچنین کیسه‌های پلاستیکی، مورد استفاده قرار می‌گیرد. از مزایای پلی‌اتیلن‌ها می‌توان به قیمت پایین، فرایندپذیری خوب، مقاومت شیمیایی بالا، مقاومت ضربه و مقاومت الکتریکی خوب و استحکام مذاب آن‌ها اشاره کرد.

۲ تأثیر شاخه‌ها بر رفتار مواد

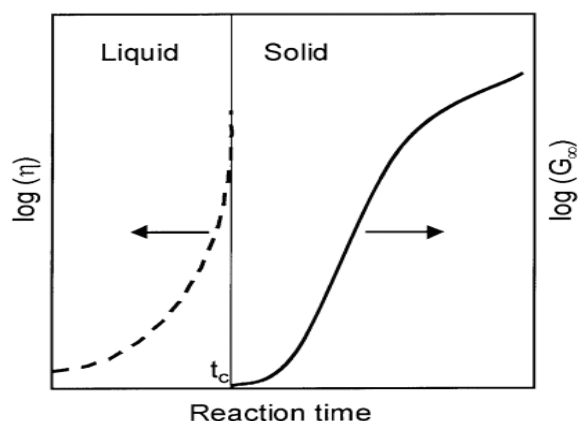
تعداد و طول هر دو ساختار شاخه‌های بلند زنجیر (LCB) و شاخه‌های جانبی کوتاه (SCB)، ویژگی‌های پلیمر را تحت تأثیر قرار می‌دهند و نحوه تأثیرگذاری آن‌ها نسبتاً مستقل از همدیگر است. طول و توزیع SCB می‌تواند برای کنترل خواصی از جمله سیستیک تبلور، سازگاری آلیاژها، خواص مکانیکی فیلم‌های دمشی و قالب‌گیری شده مانند استحکام پارگی، ضربه و مقاومت در برابر رشد ترک تنظیم شود. در نهایت وقتی که طول شاخه جانبی افزایش پیدا کند خواص مکانیکی و مقاومت ترک اصلاح می‌شوند. احتمالاً به دلیل اینکه SCB بر روی ریخت‌شناسی و غلظت مولکول‌های گره خورده تأثیر می‌گذارد، برای شروع ترک نیاز به انرژی بیشتری دارد [۴].

شاخه‌های بلند باعث ایجاد گره‌خوردگی‌های قوی با زنجیرهای مجاور می‌شوند که سبب پیچیده‌تر شدن الگوی آسودگی نسبت به حالت خطی می‌شود. زنجیرهای گره

مولکولی ایفا می‌کند و بارزترین ویژگی آن، وابستگی شدیدی به وزن مولکولی است [۹ و ۱۰].

در سال‌های اخیر از واکنش‌های رادیکالی برای اصلاح پس-پلیمر شدن پلی‌الفین‌ها استفاده شده است. شبکه‌ای کردن جزئی ماده ویسکوالاستیک از نظر صنعتی به دلایل گوناگون از جمله ایجاد استحکام مذاب برای رفتار فرایندی تا رسیدن به کشسانی شبه‌لاستیک برای بهبود دمای نرم‌شوندگی (Heat Distortion Temperature) مورد توجه قرار گرفته است. تغییرات در رفتار رئولوژیکی با درجه شبکه‌ای شدن را تنها می‌توان از طریق اندازه‌گیری همزمان عامل‌های گرانشی و کشسانی سامانه به طور کامل بررسی کرد. نقطه تأثیرگذار در تکامل شبکه، نقطه ژل است که پس از آن، ماده، رفتار شبه جامد چشمگیری نشان می‌دهد. ظهور نقطه ژل با گذشت زمان واکنش، در شکل ۲ نشان داده شده است. برای موادی که فرایند گرم‌انرم آن‌ها مد نظر است، مقادیر بالای شبکه‌ای شدن مناسب نیست [۴].

با وجود اینکه توزیع جرم مولی (Molar Mass Distribution)، همانند شاخه‌ای کردن نقش مهمی در تعیین حساسیت به شکست مذاب در ماده‌ای مشخص ایفا می‌کند، رابطه این دو عامل خطی نیست. درحالی که مقدار مشخصی از کشسانی مذاب برای اکستروژن پایدار نیاز است، مقادیر زیاد آن نیز زیان بخش خواهد بود. کاهش کشسانی مذاب منجر به تنش برشی بحرانی (Critical Shear Stress) بیشتر و شکست مذاب کمتر می‌شود و امکان افزایش خروجی در فرایند را فراهم می‌کند. پلیمرهای LCB عموماً وابستگی متفاوتی را نسبت به تاریخچه جریان از خود نشان می‌دهند.



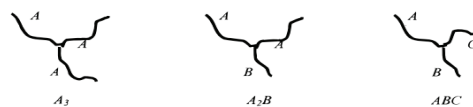
شکل ۲ گرانشی برشی پایا η و مدول تعادلی G پلیمر شبکه‌ای. t_c زمان رسیدن به نقطه ژل را نشان می‌دهد [۴].

شعاع هیدرودینامیک کمتری داشته باشد [۵]. برای اینکه شاخه‌های جانبی، بلند نامیده شوند می‌بایست جرم مولکولی آن‌ها حداقل دو برابر جرم مولکولی گره‌خوردگی (Me) باشد. برای پلی‌اتیلن، مقدار Me حدود 1000 g/mol است. بنابراین شاخه‌ها باید حداقل دو برابر این اندازه باشند تا LCB شناخته شوند. طبق تعریف فوق، برای پلی‌اتیلن، شاخه‌ها باید حداقل طولی برابر با 70 واحد متیلنی داشته باشند تا LCB محسوب شوند [۸].

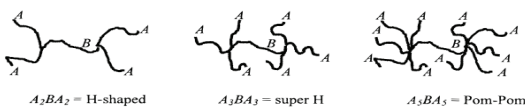
هاجیکریستیدیس و همکارانش با سنتز آنیونی پلی‌بوتادی‌ان و سپس هیدروژن‌دار کردن تحت فشار به مدل‌های مختلفی برای پلی‌اتیلن با شاخه‌های بلند مطابق شکل ۱ دست یافتند. این مدل‌ها تنها کسر کوچکی از ساختارهای ممکن را ارائه می‌دهند که عوامل گوناگونی از جمله طول زنجیر اصلی پلیمر و شاخه‌های متصل به آن، تعداد شاخه‌ها و نحوه قرارگیری آن‌ها در طول زنجیر اصلی، بر خصوصیات پلیمر تولیدی تأثیر می‌گذارند [۸].

رفتار ویسکوالاستیک خطی پلیمرهای مذاب، وابستگی شدیدی به ساختار مولکولی دارد. برای پلیمرهای خطی، خواص ویسکوالاستیک خطی، منبع دقیقی از اطلاعات در مورد ساختار مولکولی است. وگا و همکارانش بررسی جامعی بر تأثیر شاخه‌های بلند روی رفتار ویسکوالاستیک خطی انجام داده‌اند. آن‌ها دریافتند که به طور کلی توزیع وزن مولکولی و نوع شاخه‌های بلند و چگونگی توزیع آن در طول زنجیر، رفتار رئولوژیکی ماده را تعیین می‌کنند. گرانشی در برش صفر (Zero-shear Viscosity) نقش مهمی در رئولوژی پلیمرها به عنوان تعیین‌کننده وزن

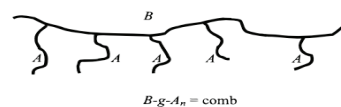
Stars:



α - ω Type:



Combs:



شکل ۱ انواع ساختارهای LCB [۸].

فضاویژه چند مکانی برای ایجاد ساختارهای شاخه بلند حین سنتز پلیمرها استفاده می‌شود. از معایب این روش می‌توان به دشواری کنترل فرایند و نیاز به فناوری‌های گران قیمت و جدید اشاره کرد.

تابش پرتوهای پر انرژی: با استفاده از انرژی بالای تابش پرتوهای پرانرژی همچون گاما و اشعه الکترونی، مولکول‌های پلیمر را برای تولید یون‌های مثبت - منفی تحریک کرده که سرانجام با ایجاد رادیکال‌ها، منجر به یک سری واکنش‌های شیمیایی می‌شود.

اکستروژن واکنشی: فرایندی است که از فواید آن می‌توان به سهولت، قیمت پایین و کنترل عالی فرایند اشاره کرد که در آن واکنش‌های شیمیایی پیچیده‌ای در خلال اکستروژن از قبیل شبکه‌ای شدن، شاخه‌ای شدن و تخریب زنجیر پلیمر (Chain Scission) رخ می‌دهند. واکنش‌ها در حالت مذاب صورت گرفته و به دلیل اختلاط مناسب، بازده پیوندزنی مناسبی حاصل می‌شود. در این روش از آغازگرها برای شروع واکنش و از منومرهای چندعاملی به منظور نظم بخشیدن به ساختار استفاده می‌شود.

در سال‌های اخیر از واکنش‌های رادیکالی برای اصلاح پس‌پلیمر شدن (Post-polymerization) پلی‌الفین‌ها استفاده شده است. در ادامه به تشریح نقش عوامل مذکور در فرایند اکستروژن واکنشی پرداخته شده است.

۴ نحوه عملکرد آغازگر

فرایند اصلاح کردن در مخلوط‌کن‌های مکانیکی و اکسترودرها در غیاب حلال انجام می‌شود. با این وجود، برای رسیدن به مقادیر گرانیوی لازم و اصلاح شیمیایی یکنواخت، از دمای بالا (بسیار بیشتر از دمای ذوب پلی‌الفین) و آغازگر به عنوان تولیدکننده رادیکال آزاد به منظور فعال‌سازی واکنش پیوندزنی استفاده می‌شود. تنش مکانیکی و حرارتی و حضور رادیکال‌های آزاد، کنترل فرایند را بسیار سخت می‌کنند و مقادیر متنوعی از واکنش‌های جانبی را در درشت‌مولکول‌های پلی‌الفینی ایجاد می‌کنند [۱۲].

یکی از رایج‌ترین آغازگرهای به کار برده شده برای اصلاح پلی‌اتیلن‌ها، دسته پراکسیدها و به ویژه دی‌کیومیل پراکسید (DCP) است. برای رسیدن به محصول یکنواخت، باید پراکسید را به نحوی همگن در پلیمر توزیع کرد. در اینجا عدم واکنش پراکسید حین اختلاط، عامل مهمی محسوب می‌شود. حضور پراکسید می‌تواند منجر به واکنش‌های شبکه‌ای شدن شود. نرخ شبکه‌ای شدن با تغییر فشار، دما،

در صنعت از این نکته برای اصلاح برشی LDPE استفاده می‌شود ولی این پدیده ممکن است در برخی موارد مانند اسفنج‌سازی PP با شاخه‌های بلند، به صورت مشکل فرایندی عمل کند [۹].

از رئولوژی کششی نیز می‌توان به عنوان ابزاری کلیدی به منظور بررسی اثر حضور شاخه‌های بلند نام برد. زاتلوکال در بررسی LDPE پرشاخه، بیان کرد که اگر زنجیرهای این ماده در اثر کشیده شدن در حالت مذاب به اندازه کافی به یکدیگر نزدیک شوند به دلیل وجود زنجیرهای شاخه‌ای، گره خوردگی‌های جدیدی ایجاد می‌شوند که مقاومت در برابر جریان کششی را افزایش می‌دهد. مطابق شکل ۳، وی و همکارانش نشان دادند که شاخه‌ای شدن باعث ظهور پدیده سخت شوندگی کرنشی در گرانیوی کششی می‌شود و بیشینه گرانیوی کششی با افزایش دما به نرخ‌های کششی بالاتر انتقال می‌یابد [۱۱].

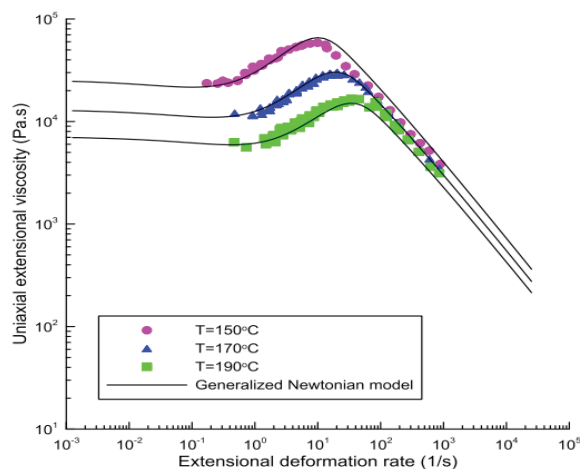
تغییر درجه شاخه‌ای شدن به کمک متغیرهای گوناگونی از جمله دما، مقدار پراکسید، زمان اقامت و ... که خصوصیات رئولوژیکی و نهایی مواد را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهند، امکان‌پذیر است.

۳ روش‌های کلی شاخه‌زنی

روش‌های مختلفی برای تهیه پلیمرهای با طول شاخه بلند پیشنهاد می‌شوند که عبارتند از:

- پلیمر شدن کنترل شده
- تابش پرتوهای پر انرژی
- اکستروژن واکنشی

پلیمر شدن کنترل شده: در این روش از کاتالیزورهای



شکل ۳ مقایسه گرانیوی کششی تک جهت LDPE در دماهای مختلف [۱۱].

است. ژانگ و همکارانش تأثیر مقادیر مختلف DCP را بر LDPE بررسی کردند و مطابق شکل ۴ نشان دادند که در مقادیر کم F_{gel} ، DCP سریعاً افزایش یافته در حالی که تغییرات MC ناچیز است. اما در مقادیر زیاد DCP، افزایش F_{gel} ناچیز بوده در حالی که MC به طور چشمگیری کاهش می‌یابد [۱۴].

تشکیل شبکه دارای اتصالات عرضی از تا خوردن زنجیرها در لایه (Lamella) بلور جلوگیری کرده، تبلور را کاهش می‌دهد و بنابراین چگالی شبکه‌ای شدن نیز کاهش می‌یابد. از طرفی با افزایش مقدار شبکه‌ای شدن در اثر افزایش مقدار مصرفی DCP چگالی نسبی افزایش می‌یابد. شبکه‌ای کردن نه تنها مدول ذخیره را بسیار افزایش داده بلکه باعث انتقال از حالت سیال به جامد با افزایش مقدار DCP می‌شود [۱۴].

جورجنسون و همکارانش از بنزن دی سولفونیل آزید برای شبکه‌ای کردن پلی اتیلن تحت تابش استفاده کردند و مشاهده کردند که شبکه‌ای کردن، تغییری در رفتار آسودگی زنجیر در فواصل کم ایجاد نمی‌کند. آن‌ها نشان دادند که افزودن بنزن دی سولفونیل آزید منجر به تشکیل شاخه‌های بلند در پلی اتیلن شده، باعث افزایش شدید گرانیروی به همراه افزایش رقیق شونده‌گی برشی و کشسانی مذاب می‌شود. به علاوه، هیچ اثری از تشکیل نمونه‌های با وزن مولکولی پایین مشاهده نشد که بیان‌گر قابلیت صرف نظر کردن از واکنش‌های رادیکالی منجر به برش زنجیر است [۵].

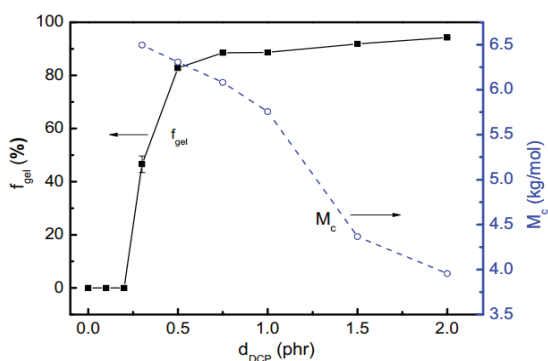
۵ نقش منومرهای چند عاملی

این منومرها ساختارهایی پرشاخه ایجاد می‌کنند که برای کاربرد در زمینه‌های بسته‌بندی و محصولات نقلیه به کار می‌روند و می‌توانند به صورت تک عاملی (تی اوره، مشتقات مونواکریلات)، دو عاملی (دی اکریلات‌ها،

مقدار پراکسید و نرخ اکستروژن تغییر می‌کند. پس از افزودن پراکسید به پلی‌اتیلن، افزایش سریع اولیه‌ای در محتوای ژل رخ می‌دهد. همچنین ممکن است تخریب مولکولی صورت گیرد. از طرفی، مقادیر چشمگیر شبکه‌ای شدن، جهت‌گیری مولکول‌ها در کنار یکدیگر را درون شبکه بلور دشوار می‌کند و بنابراین مقدار تبلور در پلی‌اتیلن شبکه‌ای شده تحت فشار بالا بسیار کم است. بنابراین اصلاح پراکسیدی سامانه‌های بر پایه پلی‌اتیلن عموماً منجر به واکنش‌های شاخه‌ای شدن و شبکه‌ای شدن با افزایش جرم مولی میانگین و پهن شدن توزیع جرم مولی می‌شود. پراکسیدهای دارای دمای تجزیه پایین‌تر، در مراحل زودتری از فرایند اکستروژن فعال می‌شوند و این مزیتی برای انجام واکنش‌های اصلاحی محسوب می‌شود [۹ و ۱۳].

شبکه‌ای کردن با DCP با سازوکار رادیکال آزاد منجر به تولید شبکه‌های نامنظم با توزیع غیریکنواخت مکان‌های شبکه و مقادیر زیاد نقایص شبکه (حلقه یا زنجیر آویزان) با توزیع اندازه گسترده و در نتیجه ظهور طیف پهنی از آسودگی می‌شود. واکنش پیوندزنی در زیر نقطه ژل (Gel Point)، باعث تولید LDPE اصلاح شده با شاخه‌های بلند می‌شود که افزایش مدول کمپلکس با پیشرفت واکنش را به همراه دارد. شبکه دارای اتصالات عرضی زیاد، شامل زنجیرهای جانبی اساساً کوتاه می‌شود. همچنین شبکه‌ای کردن اتفاقی معمولاً باعث ایجاد گره خوردگی‌های حبس شده در بخشی از کسرهای سل (Sol) شبکه می‌شود که به عنوان اجزای آسودگی داخل شبکه عمل می‌کنند و به شدت بر حرکات زنجیر تأثیر می‌گذارند [۱۶-۱۴].

با افزایش غلظت DCP، وزن مولکولی متوسط پلی‌اتیلن افزایش می‌یابد و تشکیل ژل غیرقابل حلی پس از نقطه بحرانی آغاز می‌شود. در مقادیر کم DCP اثر اولیه اصلاح پراکسیدی روی LDPE، پهن شدن توزیع در انتهای دارای وزن مولکولی بالا است. در مقادیر بیشتر DCP و هنوز زیر نقطه ژل، طیف در هر دو سمت وزن مولکولی پایین و بالا پهن می‌شود که نشانگر غالب بودن هر دو پدیده شکست زنجیر و جفت شدن رادیکال‌های آزاد درشت مولکولی است. برخی از این رادیکال‌های آزاد درشت مولکولی تجزیه شده ممکن است به بخش‌هایی از شبکه حمله کرده، باعث کاهش قابل ملاحظه‌ای در جرم مولکولی بین اتصالات عرضی (MC)، بدون افزایش چشمگیر کسر ژل (F_{gel}) شوند. اثر کلی تجزیه پلیمر و جفت شدن رادیکال‌های آزاد درشت مولکولی، پهن شدن بیشتر توزیع وزن مولکولی



شکل ۴ اثر DCP روی F_{gel} و MC در LDPE شبکه‌ای شده [۱۴]

قرار می‌گیرند [۱۲]. شکل ۶ پیوندزنی منومر عامل‌دار (M) بر زنجیر اصلی پلی‌الفین را از طریق ایجاد درشت‌رادیکال‌ها و تبدیل موفق آن‌ها به گروه قطبی غیررادیکالی با ترکیب واکنش‌های پیوندزنی و انتقال در واکنش عامل‌داری پس-پلیمر شدن نشان می‌دهد.

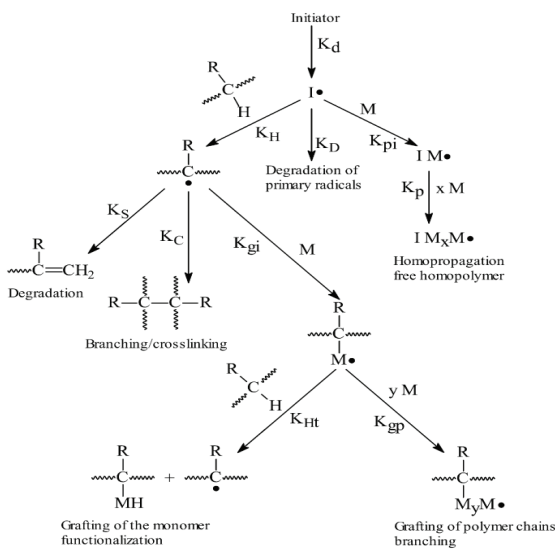
مهم‌ترین واکنش‌های جانبی توسط فعالیت و پایداری رادیکال‌های متفاوت تشکیل شده مشخص می‌شوند. رادیکال اولیه (ناشی از تجزیه آغازگر، K_d) می‌تواند با رایش هیدروژن از زنجیر اصلی پلی‌الفین، منجر به تشکیل درشت‌مولکول (K_H)، جورپلیمر شدن آزاد ماده عامل‌دار کننده (K_{pi}) یا تجزیه (K_D) شود. درشت‌رادیکال تولیدی از K_H می‌تواند در واکنش پیوندزنی با منومر قطبی (K_{gi}) درشت‌رادیکال عامل‌دار تولید کند و همچنین می‌تواند درشت‌مولکول شاخه‌ای/شبکه‌ای یا تجزیه شده را از طریق ترکیب (K_C) و واکنش شکست (K_S) تولید کند. درشت‌رادیکال عامل‌دار شده می‌تواند محصول عامل‌دار را از طریق واکنش انتقال هیدروژن (K_{HH}) تولید کند و واکنش جورپلیمر شدن منومر پیوندی (K_{gp}) را انتشار دهد. تعادل بین محصول و نمونه‌های نامطلوب به شدت به عوامل کلیدی از جمله ساختار ماده کمکی و شرایط عملی مثل نوع منومر و آغازگر، ترکیب شیمیایی درشت‌رادیکال‌های پلی‌الفینی بر اساس واحدهای منومری، نظم فضایی و توالی، نوع تجهیزات، زمان و دما بستگی دارد. قابلیت جورپلیمر شدن منومر، عاملی مهم در فرایند

مشتقات دی‌متاکریلات)، سه عاملی (تری‌متیلول‌پروپان‌تر ی‌متاکریلات، TMPTMA) یا چهارعاملی (تترامتیلول‌متان تتراکریلات) باشند [۱۷].

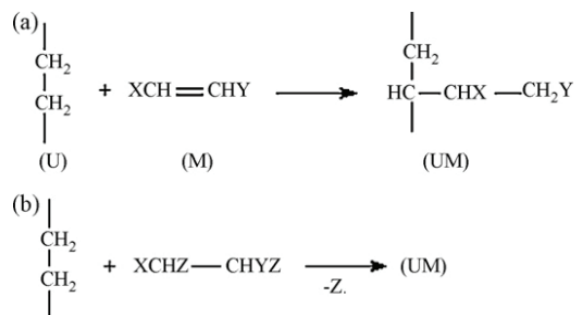
از منومرهای چندعاملی برای رسیدن به درجه بالای از شبکه‌ای کردن و شتاب دادن به این فرایند استفاده می‌شود. منومر TMPTMA به عنوان عامل کمک‌کننده در شبکه‌ای کردن PE، PVC، اتیلن وینیل استات و الاستومرها شناخته شده است. این ماده به بهبود بازده شبکه‌ای کردن و خواص فیزیکی LDPE تحت تابش کمک می‌کند [۱۸].

طرح بسیار ساده‌ای از واکنش مورد نظر در شکل ۵ نشان داده شده است ولی توضیحی درباره نحوه بازآرایی و معماری مولکولی درشت‌مولکول‌ها نمی‌دهد. در بسیاری از کاربردها، تعداد نمونه‌های قطبی پیوند خورده بسیار پایین و معمولاً کمتر از ۱٪ مولی است و در نتیجه ۹۹٪ پلی‌اتیلن، دست نخورده باقی می‌ماند.

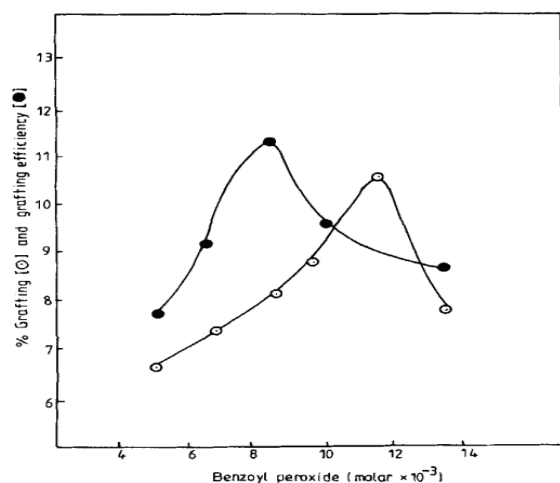
زنجیر PE می‌تواند دچار واکنش‌های دیگر موثر بر متوسط وزن مولکولی، پراکندگی و خطی شدن زنجیر شود. درشت‌مولکول نهایی علاوه بر قطبیت بیشتر، ممکن است ساختاری متفاوت با پلیمر اولیه داشته باشد. در نتیجه، علاوه بر تعدیل میزان عامل‌داری، کنترل معماری نهایی نیز حائز اهمیت است. شاخه‌ای شدن/شبکه‌ای شدن و تجزیه، مهم‌ترین واکنش‌های جانبی حین پس-اصلاح پلی‌الفین‌ها هستند. این واکنش‌ها به همراه پیوندزنی احتمالات وقوع متفاوتی دارند که برای هر پلی‌الفینی می‌توان آن‌ها را به کمک متغیرهای واکنش از جمله سازوکار پیوندزنی، دما، ساختار منومر، ترکیب خوراک و زمان واکنش تعدیل کرد. از آنجاکه عوامل کمکی قطبی به طور کامل در محیط آب‌گریز فراهم شده توسط مذاب پلی‌الفین حل نمی‌شوند، واکنش‌ها اساساً در سطح مشترک رخ می‌دهند که در نتیجه توسط بازده اختلاط و طراحی پیچ اکسترودر نیز تحت تأثیر



شکل ۶ تصویر کلی فرایند پس‌اصلاح رادیکالی پلی‌الفین [۱۲].



شکل ۵ نمایش تصویری ساده از فرایند پیوندزنی [۱۲].



شکل ۷ اثر غلظت آغازگر بوتیل اکریلات بر درصد پیوندزنی و بازده پیوندزنی روی LDPE [۲۰].

چو و همکارانش از TMPTMA به عنوان عامل کمکی شبکه‌ای کردن برای LDPE تحت تابش اشعه الکترونی استفاده کردند. این ماده در حین تابش با ایجاد رادیکال‌های آزاد منومری بیشتر برای واکنش با رادیکال‌های آزاد پلیمری و در نتیجه تشکیل شبکه پلیمری سه بعدی بزرگتر کمک می‌کند. تشکیل این شبکه‌ها می‌تواند با حفاظت از زنجیر اصلی پلیمری در برابر شکستن، واکنش شکست زنجیر را به تأخیر اندازد. از طرفی مقادیر اضافی رادیکال‌های آزاد منومری باعث برتری واکنش شکست زنجیر نسبت به واکنش تشکیل شبکه می‌شوند. شایان گفتن است که وجود تابش برای عمل کردن TMPTMA الزامی است و در غیر این صورت، TMPTMA عمل نکرده در ماده باعث تضعیف نیروهای بین مولکولی زنجیرهای LDPE و کاهش مقاومت کششی شده، حتی می‌تواند به عنوان نرم‌کننده عمل کرده، مانع نزدیک شدن مولکول‌های پلیمری به یکدیگر شود [۲۱].

علی و همکارانش از TMPTMA به عنوان منومر سه عاملی برای آلیاژهای LDPE/PP تحت تابش اشعه الکترونی استفاده کردند و مشاهده کردند با افزایش مقدار TMPTMA از صفر تا ۵٪ وزنی و افزایش مقدار تابش، محتوای ژل سامانه افزایش می‌یابد. مقادیر زیاد LDPE در سامانه باعث افزایش مقدار ژل می‌شود درحالی که مخلوط‌های غنی از PP میزان ژل کمتری نشان دادند [۲۲].

سیکونیا و همکارانش از مائیک اندرید به عنوان ماده عامل‌دارکننده، ۲ و ۵ بیس (ترت بوتیل پراکسی) -۲ و ۵-دی

پیوندزنی است. اکریلات‌ها، متاکریلات‌ها، استایرن، مائیک اندرید، وینیل سیلان‌ها و برخی از منومرهای چند عاملی با موفقیت به پلی‌الفین‌های مختلف پیوند زده شده‌اند. می‌توان از طریق واکنش سریع بین درشت‌رادیکال‌های تشکیل شده و پیوند دوگانه منومرهای غیراشباع به عنوان عامل کمکی برای عامل‌داری، در جهت بهبود پیوندزنی حرکت کرد و بنابراین از تجزیه رادیکال‌ها (K_p) و گسترش زنجیر (K_c) ممانعت کرد. این ویژگی تا حد زیادی توسط چگالی الکترونی پیوندهای دوگانه منومر تعیین می‌شود. البته عواملی چون ممانعت فضایی و حلالیت/سازگاری با مذاب پلیمر نیز می‌توانند نقش مهمی ایفا کنند. درشت‌رادیکال‌های حاصل از پلی‌الفین‌های خطی را می‌توان رادیکال‌های آلکیل در نظر گرفت که در نتیجه، حاوی گروه‌های استخلافی اهداکننده الکترون به ترتیب در حالت‌های نوع سوم، دوم و اول هستند. سینتیک اضافه شدن رادیکال ظاهراً توسط اثر متقابل بین آنتالپی واکنش و انتقال بار حین فرایند واکنش و اثرات قطبی هسته‌دوستی و الکترون‌دوستی استخلافات کنترل می‌شود [۱۲].

در سال‌های اخیر، علاقه زیادی به پیوندزنی منومرهای وینیلی به پلی‌الفین‌ها ایجاد شده است. این پیوندزنی می‌تواند در حلالی خنثی صورت گیرد اما روش پیوندزنی مستقیم منومر به مذاب پلی‌الفین در حضور آغازگر رادیکال آزاد ترجیح داده می‌شود. دلیل عملی استفاده از دمای بالا، لزوم آن برای ذوب شدن پلیمر است. دما بر ثابت سرعت واکنش‌های گوناگون آغاز و انتشار تأثیر می‌گذارد [۱۹].

راوال و همکارانش از پیوند زدن بوتیل اکریلات بر روی LDPE در حضور آغازگر بنزوئیل پراکسید و حلال تولوئن برای بهبود سازگاری بین سطحی آلیاژ LDPE و پلی‌آمید ۶ استفاده کردند و از تغییرات رفتار حلالیت برای اثبات رخداد پیوندزنی استفاده کردند. حضور شاخه‌های پلی بوتیل اکریلات بر روی زنجیر LDPE باعث ایجاد پایداری حرارتی به دلیل افزایش قطبیت می‌شود. آن‌ها اثر غلظت آغازگر را بر واکنش پیوندزنی مطابق شکل ۷ بررسی کردند. افزایش اولیه در درصد و بازده پیوندزنی به دلیل افزایش غلظت رادیکال‌های تشکیل شده از تجزیه آغازگر است. بنابراین هر چه غلظت آغازگر بیشتر باشد، انتقال زنجیر به پلیمر و درصد و بازده پیوندزنی بیشتر خواهند بود. افزایش بیشتر غلظت آغازگر به دلیل وقوع واکنش‌های اختتام بیشتر، وزن مولکولی متوسط شاخه‌های جانبی را کاهش می‌دهد. این دو اثر متضاد دلیل ظهور قله در نمودار هستند.

متیل هگزان به عنوان آغازگر پراکسیدی و همچنین بوتیل ۳- (۲-فوریل) پروپونات (BFA) به عنوان عامل کمکی مناسب برای جلوگیری از تخریب پلی پروپیلن تک‌نظم (IPP) و کمک به واکنش‌های درون درشت‌مولکولی، برای اصلاح آلیاژ LDPE و IPP استفاده کردند. استفاده از BFA با هدف کمک به کنترل واکنش‌های جانبی ناشی از رادیکال‌ها و تشکیل کوپلیمرهای پیوندی بین سطحی انجام گرفت. تجزیه و تحلیل ریخت‌شناسی مخلوط مکانیکی دو پلیمر اولیه، تأییدکننده ناسازگاری پلیمرها و کروی شکل بودن فاز متفرق IPP است. درحالی که پس از اصلاح، قطر فاز متفرق کاهش می‌یابد و از بین رفتن شکل کروی آن را می‌توان به سازگاری بین پلیمرها نسبت داد [۲۳].

۶ نتیجه‌گیری

حضور شاخه‌های بلند در ساختار پلی‌الفین‌ها باعث

بهبود چشمگیر فرایندپذیری و خواص رئولوژیکی این مواد می‌شود. یکی از مهم‌ترین روش‌های ایجاد شاخه‌های بلند، فرایند اکستروژن واکنشی در حالت مذاب است که کنترل بهتر و هزینه کمتری در مقایسه با روش‌های کاتالیزوری دارد و برخلاف روش‌های کاتالیزوری که حین سنتز پلیمرها مورد استفاده قرار می‌گیرند، روش اکستروژن واکنشی پس از سنتز پلیمر و برای اصلاح آن به کار می‌رود. در این روش به منظور پیشبرد واکنش، حضور آغازگرها و منومرهای چند عاملی اجتناب‌ناپذیر است. در مورد LDPE با توجه به فعالیت بسیار زیاد درشت‌رادیکال‌های آن، رقابت شدیدی بین واکنش‌های شبکه‌ای شدن/شاخه‌ای شدن وجود دارد. بنابراین انتخاب نوع و مقدار آغازگر و منومر و همچنین شرایط فرایندی از اهمیت بالایی برای دستیابی به تعداد شاخه‌های مورد نظر برخوردار هستند.

مراجع

1. Nield S. A., Budman H. M., and Tzoganakis C., "Control of a LDPE Reactive Extrusion Process," *Control Eng. Pract.*, 8, 911–920, **2000**.
2. White J. L., Choi D., and Choi C.-H., "Crystallization and Structure Development in Polyolefin Processing," *Arab. J. Sci. Eng.*, 27, 69–97, **2002**.
3. Santamaria A. and White J. L., "Rheological Properties, Shrinkage and Melt Spinning Instability of Blends of Linear Polyolefins with Low Density Polyethylene," *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 209–224, **1986**.
4. Channell A. D. and Clutton E. Q., "The Effects of Short Chain Branching and Molecular Weight on the Impact Fracture Toughness of Polyethylene," *Polymer*, 33, 4108–4112, **1992**.
5. Jorgensen J. K., Stori A., Redford K., and Omundsen E., "Introduction of Long-chain Branches in Linear Polyethylene by Light Cross-linking with 1, 3-benzenedisulfonyl azide," *Polymer*, 46, 12256–12266, **2005**.
6. Chae H. G., Kim B. C., Im S. S., and Han Y. K., "Effect of Molecular Weight and Branch Structure on the Crystallization and Rheological Properties of Poly (butylene adipate)," *Polym. Eng. Sci.*, 41, 1133–1139, **2001**.
7. Gao C. and Yan D., "Hyperbranched Polymers: from Synthesis to Applications," *Prog. Polym. Sci.*, 29, 183–275, **2004**.
8. Hadjichristidis N., Xenidou M., Iatrou H., Pitsikalis M., Poulos Y., Avgeropoulos A., Sioula S., Paraskeva S., Velis G., and Lohse D. J., "Well-defined, Model Long Chain Branched Polyethylene. 1. Synthesis and Characterization," *Macromolecules*, 33, 2424–2436, **2000**.
9. Gahleitner M., "Melt Rheology of Polyolefins," *Prog. Polym. Sci.*, 26, 895–944, **2001**.
10. Vega J., Aguilar M., Peón J., Pastor D., and Martínez-Salazar J., "Effect of Long Chain Branching on Linear-Viscoelastic Melt Properties of Polyolefins," *e-Polymers*, 2, 624–658, **2002**.
11. Zatloukal M., "Measurements and Modeling of Temperature-Strain Rate Dependent Uniaxial and Planar Extensional Viscosities for Branched LDPE Polymer Melt," *Polymer*, 104, 258–267, **2016**.
12. Passaglia E., Coiai S., and Augier S., "Control of Macromolecular Architecture During the Reactive Functionalization in the Melt of Olefin Polymers," *Prog. Polym. Sci.*, 34, 911–947, **2009**.
13. Manley T. R. and Qayyum M. M., "The Effects of Varying Peroxide Concentration in Crosslinked Linear Polyethylene," *Polymer*, 12, 176–188, **1971**.
14. Zhang X., Yang H., Song Y., and Zheng Q., "Rheological Behaviors of Randomly Crosslinked Low Density Polyethylene and its Gel Network," *Polymer*, 53, 3035–3042, **2012**.
15. Curro J. G., Pearson D. S., and Helfand E., "Viscoelasticity of Randomly Crosslinked Polymer Networks. Relaxation of Dangling Chains," *Macromolecules*, 18, 1157–1162, **1985**.
16. Gustafsson B., Boström J., and Dammert R. C., "Stabilization of Peroxide Crosslinked Polyethylene," *Macromol. Mater. Eng.*, 261, 93–99, **1998**.
17. Romani F., Corrieri R., Braga V., and Ciardelli F., "Monitoring the Chemical Crosslinking of Propylene Polymers Through Rheology," *Polymer*, 43, 1115–1131, **2002**.
18. Tai H., "Molecular Structural Evolution in Crosslinking Low Density Polyethylene–Trimethylolpropane Trimethacrylate Systems," *Polym. Eng. Sci.*, 41, 95–106, **2001**.
19. Russell K. E., "Free Radical Graft Polymerization and Copolymerization at Higher Temperatures," *Prog. Polym. Sci.*, 27, 1007–1038, **2002**.
20. Raval H., Singh Y. P., Mehta M. H., and Devi S., "Grafting of Low Density Poly (ethylene) with Butyl Acrylate: Synthesis and Characterisation," *Polym. Int.*, 24, 99–104, **1991**.
21. Chew W. S., "Investigation of TMPTMA Added ABS, LDPE, HDPE and EVA with Electron Beam." PhD Thesis, UTAR, **2015**.
22. Ali Z. I., Youssef H. A., Said H. M., and Saleh H. H., "Influence of Electron Beam Irradiation and

Polyfunctional Monomer Loading on the Physico-Chemical Properties of Polyethylene/Polypropylene Blends,” *Adv. Polym. Technol.*, 25, 208–217, **2006**.

23. Cicogna F., Coiai S., Moliterni D., Ruggeri G.,

Coltelli M., Lazzeri A., and Passaglia E., “Co-agent Mediated Functionalization of LDPE/iPP Mixtures for Compatibilization of WEEE-Recovered Polyvinylchloride,” *Polym. Int.*, 65, 621–630, **2016**.

بررسی انواع رزین پلی بوتادیان با انتهای هیدروکسیل (HTPB) پرانرژی نیترات دار شده و خواص پیشرانده جامد مرکب بر پایه آن

عباس کبریتچی*، میلاد قانع قره باغ^۲

۱ تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، استادیار

۲ تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشجوی کارشناسی ارشد

چکیده ...

پلی بوتادیان با انتهای هیدروکسیل (HTPB) علی رغم برخورداری از خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب، رزینی خنثی به شمار می رود که به دلیل پایین بودن انرژی کل خروجی ترکیب، منجر به کاهش کارایی سامانه موشکی می شود. هدف ما در این پژوهش یافتن فرمول بندی است که بتواند انرژی کل خروجی ترکیب را بالا ببرد بدون آن که منجر به کاهش کارایی آن بشود. موثرترین روش، به کار بردن پیونددهنده های پرانرژی است که در ساخت مواد منفجره کارآمد و پیشرانده های موشکی پیشرفته کاربرد دارد. یک روش محتمل، افزودن گروه های عاملی پرانرژی به HTPB است که منجر به افزایش آنتالپی تشکیل فرمول بندی و بهبود موازنه کل اکسیژن می شود. در این پژوهش ابتدا روش سنتز و خواص انواع رزین HTPB پرانرژی نیترات دار شده بیان می شود و سپس خواص پیشرانده بر پایه آن مورد بررسی قرار می گیرد. نتایج نشان می دهد که HTPB نیترات دار شده می تواند در مسیر انبوه سازی مقیاس تولید و ارزیابی با همکاری صنعت قرار بگیرد، چراکه این ماده از طریق مواد اولیه کم هزینه به راحتی در مقیاس بزرگ قابل تولید است و خواص مطلوبی را برای استفاده به عنوان پیونددهنده در فرمول بندی های پیشرانده با عملکرد بالا و آسیب پذیری پایین نشان می دهد.

واژه های کلیدی:

HTPB پرانرژی
HTPB نیترات دار شده
سنتز NHTPB
پیشرانده جامد مرکب و
خواص پیشرانده جامد مرکب

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

a.kebritchi@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

هشت دسته تقسیم‌بندی شده‌اند. هر کدام از این گروه‌ها اصطلاحاً قابل انفجار (Explosophore) هستند که عبارتند از:

(۱) NO_2 و ONO_2 (در مواد آلی و غیرآلی، ۲) $\text{N}=\text{N}-$ و $\text{N}=\text{N}=\text{N}-$ در آزیدهای آلی و غیرآلی و ترکیبات دی-آزو، (۳) NX_2 (هرگاه X-هالوژن، ۴) $\text{N}=\text{C}$ در فولمینات‌ها، (۵) OCIO_2 و OCIO_3 - به ترتیب در کلرات‌ها و پرکلرات‌های آلی و غیرآلی، (۶) $\text{O}-\text{O}-$ و $\text{O}-\text{O}-\text{O}-$ به ترتیب در پراکسیدها و ازونیدهای آلی و غیرآلی، (۷) $\text{C}\equiv\text{C}-$ در استیلن و استیلیدهای فلزی و (۸) $\text{M}-\text{C}$ کربن متصل به فلز در برخی ترکیبات آلی-فلزی [۵]. پیونددهنده‌های پرانرژی به پلیمرهایی اطلاق می‌شود که حاوی گروه‌های شیمیایی دارای خاصیت انفجاری (Explosophoric) مانند نیترو ($\text{C}-\text{NO}_2$)، نیترامین ($\text{N}-\text{NO}_2$)، دی‌فلوئوروآمینو ($-\text{NF}_2$)، گروه‌های آزیدو (N_3) و نیترات استر ($-\text{ONO}_2$) باشند [۶]. دو روش ممکن برای سنتز پلیمرهای پرانرژی وجود دارد که عبارتند از: الف) پلیمرشدن مونومری پرانرژی و ب) الحاق گروه پرانرژی به پلیمر خنثایی که از قبل شکل گرفته است. روش دوم که برای سنتز پلی‌اکستان‌ها و پلی‌اکسیران‌های پرانرژی به کار برده می‌شود در سنتز NHTPB نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷]. ساده‌ترین راه برای پرانرژی کردن HTPB افزودن گروه‌های عاملی پرانرژی به آن است که ممکن است آنتالپی داخلی تشکیل فرمول بندی را افزایش دهد و/یا موازنه کل اکسیژن را بهبود بخشد [۳].

۱- نیترات‌دار شده، ۲- آزیده شده، ۳- کوپلیمر شده، ۴- آلیازی، ۵- متصل به فلز و ۶- آلکینه شده است. در این پژوهش از میان انواع HTPB پرانرژی نمایش داده شده در نمودار ۱، به بررسی انواع مختلف HTPB پرانرژی شده به وسیله افزودن گروه پرانرژی نیترو که به سه شکل مختلف Nitro-HTPB، Nitrate-HTPB و DNCB-HTPB هستند پرداخته می‌شود. در مورد هر یک از HTPB ها، ضمن تعریف کلی، روش سنتز، خواص و کاربرد آن‌ها در پیشرانده جامد مرکب مورد بررسی قرار گرفته است.

۲ HTPB نیترات‌دار شده

HTPB نیترات‌دار شده (NHTPB) به HTPB گفته می‌شود که حاوی گروه پرانرژی NO_2 یا ONO_2 است. HTPB

پیشرانده‌های جامد مرکب اغلب پلی‌یورتان‌های دارای اتصالات عرضی هستند که از مخلوطی از پیش‌پلیمر با وزن مولکولی پایین، مواد پرانرژی جامد و نرم‌کننده تهیه شده‌اند [۱]. این ترکیبات منبعی بزرگ برای استفاده در فضاپیماها و موشک‌ها به شمار می‌روند. فرمول‌بندی‌های مربوط به آن‌ها عموماً شامل پیونددهنده، نرم‌کننده، پرکننده پرانرژی، عامل پیوندی، عامل پخت، اصلاحگر نرخ سوزش و ... است [۲]. در فرمول‌بندی‌های پیشرانده، اجزای جامد با پلیمر مخلوط می‌شوند که در ادامه برای دستیابی به شبکه الاستومری، قالب‌گیری و پخت صورت می‌گیرد. پیونددهنده پلیمری از طریق مرطوب‌ترساز اجزای جامد، زمینه‌ای فاقد را فراهم می‌سازد که به فرمول بندی اجازه می‌دهد تا بتواند در بدنه‌های بزرگ و غیرعادی قالب‌گیری شود. پلیمر، یکپارچگی مکانیکی لازم به منظور دستیابی به محصول نهایی را تأمین می‌کند و به همراه نرم‌کننده، به دلیل برخورداری از انرژی جذب و پراکنش در برابر عوامل تحریک خطرناک که ممکن است در حین انبارش و حمل و نقل رخ دهد، می‌تواند ایمنی لازم در طول سر و کار داشتن با آن را تضمین کند [۳].

رایج‌ترین پیونددهنده استفاده شده تاکنون، پلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل (HTPB: Hydroxyl Terminated Polybutadiene) دارای اتصالات عرضی با ایزوسیانات‌ها به منظور دستیابی به شبکه پلی‌یورتانی است [۳]. HTPB به دلیل ماهیت کشسانی خود می‌تواند خواص مکانیکی، ایمنی و فیزیکی مطلوب هسته پیشرانده از قبیل دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) پایین، کشش بالا، استحکام خوب در برابر پارگی (Tear Strength)، گرانروی پایین و مقاومت شیمیایی مناسب داشته باشد؛ بنابراین به منظور ایجاد ضربه ویژه بالاتر در پیشرانده‌ها و مواد منفجره استفاده می‌شود [۴]. با این حال از نقطه‌نظر پیشرانده، HTPB به دلیل ماهیت خنثای (غیرپرانرژی) آن، در بسیاری از موارد فقط یک جرم مرده محسوب می‌شود که تأثیری در انرژی کل خروجی ندارد و کارایی ترکیب را محدود می‌کند. بدین منظور برخی پلیمرهای پرانرژی مورد توجه قرار گرفته‌اند، روش محتمل، تعویض HTPB با مواد جایگزین از جمله پلیمرهای پرانرژی است که هم به عنوان پیونددهنده عمل می‌کنند و هم در انرژی کل خروجی تأثیر دارند [۳].

مواد منفجره بر اساس گروه‌های انفجاری که دارند به

پلیمرها با استفاده از روش‌های نیترات‌دار شدن رایج مانند نیترات‌دار شدن با نیتریک اسید یا مخلوطی از اسیدها هم منجر به تخریب زنجیر اصلی پلیمر شده است و هم تشکیل اتصالات عرضی پلیمر به همراه تشکیل مواد نامحلول را سبب شده است. مطالعه مقدماتی در رابطه با نیترات‌دار شدن با استفاده از دی‌نیتروژن پتوکسید (Dinitrogen Pentoxide N_2O_5) نشان داد که HTPB به طور مستقیم می‌تواند از طریق افزایش مولکول N_2O_5 به پیوند دوگانه کربن-کربن نیترات‌دار شود و در عین حال زنجیر اصلی، دست نخورده باقی بماند [۷]. مطابق این روش، نیترات‌دار شده ۱۰٪ از پیوندهای دوگانه، تعادل خوبی را میان انرژی خروجی، خواص مکانیکی و امتزاج‌پذیری با نرم‌کننده‌های پرانرژی نشان می‌دهد. با مقایسه پلیمرهای نیترات‌دار شده، مشخص شد که Nitrated-HTPB هزینه تولید پایین‌تری دارد. استفاده از پیوندهای پرانرژی علاوه بر افزایش محتوای انرژی پیشرانده، می‌تواند ضریب ایمنی را در فرآیند تولید و انبارش پیشرانده افزایش دهد [۹].

در نیترات‌دار شدن با استفاده از دی‌نیتروژن پتوکسید، میزان نیترات‌دار شدن با تغییر نسبت مولی N_2O_5 / پلیمر، قابل کنترل است به گونه‌ای که بالای حدود ۹۰ درصد پیوندهای دوگانه قادر به انجام واکنش هستند. با این حال، با بالا بردن درجه‌ها به بالای حدود ۵۰ درصد، مواد تولید شده در حالت غیرقابل کنترل دیده می‌شوند که همانند جامد ژله‌ای، باعث شتاب دادن به واکنش می‌شوند. رفع حباب حلال تحت خلأ منجر به حصول ماده‌ای به شکل پودر زردرنگ می‌شود که خواص لاستیکی خود را از دست داده است. با مقادیر کوچک نیترات‌دار شدن در حدود ۱۰ تا ۲۰ درصد روابط مهمی در رابطه با ناپایداری حرارتی ذاتی محصولات به دست می‌آید. از کار هم‌زمان بر روی واکنش‌های N_2O_5 با لایه‌های مختلف، مشخص می‌شود که تحت شرایط عادی، N_2O_5 با اکسیران‌ها برای تولید گروه‌های دی‌نیترات استر مجاور (Vicinal) به‌طور کامل واکنش می‌دهد [۷].

ترکیبات دارای گروه‌های دی‌نیترات استر مجاور از پایداری قابل قبولی برخوردارند. بنابراین، به منظور افزودن گروه‌های نیترات استر به پلی‌بوتادی‌ان با استفاده از واکنش N_2O_5 / اپوکسید، ابتدا ضروری است که نسبتی از پیوندهای دوگانه $C=C$ در زنجیر اصلی به گروه‌های اپوکسید تبدیل شوند. این تبدیل به منظور رسیدن به پلیمرهایی با درصدی از پیوندهای دوگانه تبدیل شده به گروه‌های اپوکسید، به آسانی از طریق

نیترات‌دار شده (NHTPB) خود دارای سه نوع است: الف) HTPB نیترات‌دار شده (Nitrated-HTPB) ب) HTPB نیترو دار شده (Nitro-HTPB) ج) HTPB با انتهای ۱-کلرو-۲-دی‌نیتروبنزن (DNCB-HTPB)

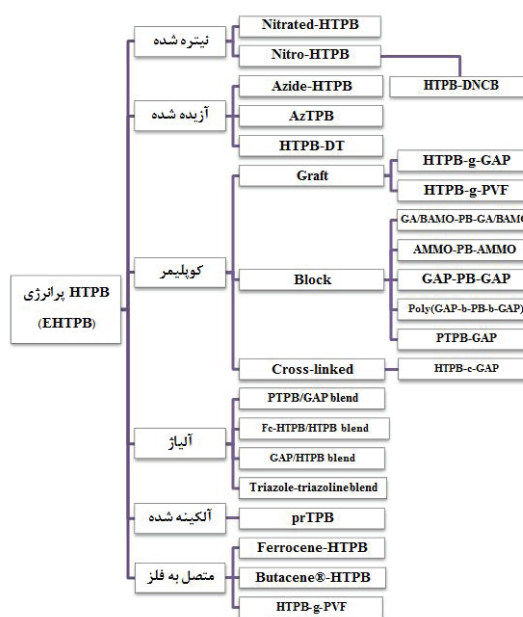
۲-۱-۲ HTPB نیترات‌دار شده (Nitrated-HTPB)

۲-۱-۱-۲ تعریف کلی

مطابق تحقیقات استوارت (Stewart) و همکاران در سال ۱۹۹۰، HTPB نیترات‌دار شدن می‌تواند در مسیر انبوه‌سازی تولید و ارزیابی با همکاری صنعت قرار گیرد، چراکه این ماده از طریق مواد اولیه کم‌هزینه به راحتی در مقیاس بزرگ قابل تولید است و خواص مطلوبی را برای استفاده به‌عنوان پیونددهنده نشان می‌دهد. در سال ۱۹۹۱، دنبهام (Debenham) و همکاران دریافتند که لاستیک‌های پرانرژی حاصل طبقه جدید مهمی از مواد پرانرژی با کاربرد گسترده در زمینه پیشرانده و فناوری مواد منفجره تشکیل می‌دهند. فرمول‌بندی‌های پیشرانده کم‌آسیب‌پذیر با عملکرد بالا و بادوام قادر هستند با همکاری صنعت به منظور تولید انبوه، در مسیر انبوه‌سازی تولید قرار بگیرند [۸].

۲-۱-۲ سنتز

تلاش‌ها برای معرفی گروه‌های پرانرژی مورد استفاده در



نمودار ۱ انواع HTPB پرانرژی (EHTPB)

نیترات دار شدن گروه هیدروکسیل واکنشی گرمنازاست و اغلب اوقات نیازمند کنترل گرمایی است. این مشکل از طریق نیترات دار شدن در یک راکتور جریان پیوسته با دفع توسط محلول سدیم کربنات مائی، برطرف می‌شود. نیترات دار کردن HTPB با استفاده از روش جیوه‌دار کردن-جیوه‌زدایی یا تناوبی، با تعدادی واکنش جانبی همراه است که منجر به تخریب پیکره (Backbone) پلی‌بوتادیان و تشکیل اتصالات عرضی پلیمر به همراه تشکیل مواد نامحلول می‌شود [۷].

نیترات دار شدن با استفاده از دی‌نیتروژن پنتوکسید ابتدا شامل اپوکسیددار کردن پلی‌بوتادیان با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل و سپس نیترات دار شدن با دی‌نیتروژن پنتوکسید است که در شکل ۱ نشان داده شده است [۱۰]. در سطح نیترات دار شدن ۱۰/۱۵٪ دمای انتقال شیشه پلیمر پایین نگه‌داشته می‌شود (50°C) که با امتزاج‌پذیری کامل در اغلب نرم‌کننده‌های پرانرژی همراه است. Nitrated-HTPB دارای گرانیروی پایین و Tg پایین است و به سهولت با ایزوسیانات‌ها واکنش می‌دهد [۱۰].

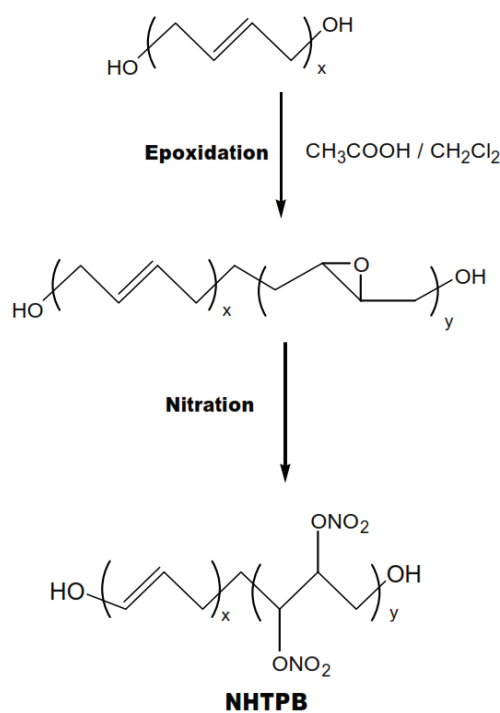
۲-۱-۳ خواص و کاربردها

Nitrated-HTPB دارای برخی خواص است که بی‌شبهت به HTPB نیست. گرانیروی پایین در دمای محیط، منجر به سهولت کارکردن با آن در آزمایشگاه یا محیط تولید می‌شود. این پیونددهنده دارای خواص پخت مطلوبی است، به طوری که با ایزوسیانات‌های آلیفاتیک و آروماتیک در دسترس، پخت می‌شود که البته پخت آن با مورد اول به علت سرعت پخت مناسب‌تر، بهتر است. همان‌طور که انتظار می‌رود، دمای انتقال شیشه آن به دلیل حضور گروه‌های بزرگ بر روی زنجیره اصلی پلیمر، اندکی بالاتر از HTPB است. گرچه Nitrated-HTPB هنوز هم از نقطه نظر حفظ خواص الاستومری در دماهای مورد نیاز، بسیار خوب است. در رابطه با مسئله انرژی، پیونددهنده‌های پلی‌بوتادیان به علت غیر اشباع بودن، با گرمای تشکیل نسبتاً مطلوبی (100 Ca/g تا 100 Ca/g) همراه است [۷].

ترکیبات پرانرژی به دلیل قابلیت پلی‌بوتادیان در رسیدن به بارگیری‌های بالای جامد، قابل دستیابی‌اند. بنابراین، این بدان معنی است که Nitrated-HTPB در موارد خاص می‌تواند مفید واقع شود چراکه حضور گروه‌های نیترات استری در ساختارش، ممکن

واکنش با پراستیک اسید در حضور رزین تبادل یونی به عنوان کاتالیست حاصل می‌شود. گروه‌های اپوکسید تشکیل شده توانایی واکنش با N_2O_5 به منظور تولید گروه‌های دی‌نیترات استر مجاور روی زنجیره اصلی پلیمر را دارند [۷].

درصد پیوند دوگانه تبدیل شده به گروه‌های دی‌نیترات استر در HTPB، در تعیین خواص فیزیکی محصول اهمیت دارد. هم گرانیروی و هم دمای انتقال شیشه با افزایش سطح نیترات دار شدن، افزایش می‌یابد. این محصول که در آن اغلب توجهات بر ۱۰٪ نیتره متمرکز می‌شود که به نظر می‌رسد سازگاری منطقی بین پایداری گرانیروی و دمای انتقال شیشه پایین، انرژی و حضور گروه‌های نیترات استر کافی برای اطمینان از امتزاج با نرم‌کننده‌های پرانرژی، داشته باشد. با این حال، پتانسیل لازم برای تغییر خواص نیز نکته‌ای مهم است چراکه کاربران مختلف ممکن است نیازمندی‌های مختلفی داشته باشند. مثلاً انرژی بیشتر یا کمتر، گرانیروی بالاتر یا پایین‌تر، Tg بالاتر یا پایین‌تر، همه این موارد با تغییر میزان نیترات، قابل کنترل هستند [۷].



شکل ۱ سنتز Nitrated-HTPB [۱۰].

جدول ۱ خواص فیزیکی مربوط به ۱۰٪ Nitrated-HTPB [۱۳].

ΔH_f (kJ/kg)	Tg (°C)	گرانروی Poise(°C)	چگالی (kg/m ³)	وزن مولکولی میانگین عددی (GPC)
-۴۴۲	-۵۸	۱۲۸(۲۵)	۱۲۰	۲۵۰۰
-	-۵۴۵	۱۵۰(۲۰)	-	۳۷۱۵

میان انرژي خروجی و خواص مکانیکی نشان می‌دهد. خواص ۱۰٪ Nitrated-HTPB که برای استفاده به عنوان پیونددهنده، مناسب است در جدول ۱ گردآوری شده است [۱۳].

پیونددهنده Nitrated-HTPB بدون نرم‌کننده پرانرژی به عنوان پلیمر پرانرژی خوب با بارگیری جامد ۸۷٪، فرآیندپذیری مطلوب و چگالی بالا ارائه می‌شود اما نسبت به HTPB خالص، به مراتب دارای خواص مکانیکی ضعیف‌تری در دماهای پایین است. با این حال، هنگامی که با بوتیل‌نیتروکسی‌اتیل‌نیترامین نرم می‌شود، کشسانی در دماهای پایین مربوط به پیشرانده Nitrated-HTPB را بهبود می‌بخشد (از ۲۵ تا ۴۰ درصد در ۹۰ °C) و گرانروی نهایی اختلاط را کاهش می‌دهد (از ۹/۵ تا ۶۳ kp در ۵۰ °C). علاوه بر این، منجر به بهبود عملکرد کلی از طریق افزودن بخش‌های پرانرژی به پیونددهنده Nitrated-HTPB می‌شود [۱۴].

مقایسه خواص اصلی پیشرانده جامد مرکب بر پایه Nitrated-HTPB با پیشرانده جامد مرکب بر پایه HTPB در جدول ۲ گردآوری شده است [۱۵].

جدول ۲ خواص HTPB و Nitrated-HTPB [۱۵].

Nitrated-HTPB	HTPB	عامل
۳۹۹۱	۲۸۰۰	وزن مولکولی میانگین عددی
۱۱۴۱۵	۶۱۶۰	وزن مولکولی میانگین وزنی
۲/۸۶	۲/۲	ضریب پراکنندگی
۱/۲۵	۰/۷۲	مقدار هیدروکسیل (meq/g)
۳۴۰۰	۴۴۰۰	گرانروی (mPas) و (۳۰°C)
۸/۸۶	-	درصد گروه‌های ONO ₂
۲/۴۶	-	درصد گروه‌های اپوکسی

است منجر به کاهش اندکی در توان بارگیری جامد شود. Nitrated-HTPB علاوه بر خواص فیزیکی و حرارتی خوب، سازگاری خوبی نیز با نرم‌کننده‌های پرانرژی شناخته شده دارد [۱۱]. حضور این گروه‌ها باعث می‌شود انرژی سامانه به هنگام استفاده از نرم‌کننده‌های پرانرژی فعال شود. این آزادسازی انرژی بالا در ارتباط با گروه‌های نیترات استر است که با بارگیری بالای جامد همراه می‌شود؛ بنابراین پیونددهنده پرانرژی منجر به ترکیب با انرژی بسیار بالا خواهد شد. متناوباً، استفاده از Nitrated-HTPB با یا بدون نرم‌کننده پرانرژی می‌تواند منجر به خواص مکانیکی و ایمنی بهتر شود به گونه‌ای که همین انرژی در مقایسه با HTPB با استفاده از بارگیری کمتر جامد، قابل حصول است [۷].

نیترات‌دار کردن با استفاده از N₂O₅ نسبت به دیگر عوامل نیترات‌دارکننده متداول دارای چند مزیت است:

- ۱) به طور قابل توجهی سریع‌تر از عوامل نیتره‌کننده است.
- ۲) بازده بالاتری دارد $\approx 90-80\%$.
- ۳) دارای خلوص بهتری است.
- ۴) سهولت کنترل دما، به طوری که واکنش عمدتاً گرم‌مازا نیست.
- ۵) اسیدهای زائد که بایستی دفع شوند وجود ندارند.

۶) عامل نیترات‌دارکننده عمومی است که می‌تواند به منظور تولید هر سه نوع مواد منفجره C-نیترو، O-نیترو و N-نیترو مورد استفاده قرار گیرد [۱۲].

با استفاده از این روش جدید نیترات‌دار کردن، میلار و همکاران (Millar and co-workers) سنتز تریس-X و مشابه متیل آن تریس-X متیل را گزارش کردند. به طور مشابه، محققان فرانسوی سنتز ۱، ۳، ۴، ۶-تترانیتروگلیسلوریل (TNGU) را با استفاده از N₂O₅ گزارش کردند. علاوه بر این، گونه جدیدی از پیونددهنده‌های پرانرژی و اکسیدکننده‌ها به عنوان اجزای اصلی تشکیل دهنده فرمول‌بندی‌های مواد منفجره یا پیشرانده، اخیراً در منابع مختلف گزارش شده است. پلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل نیترا شده (Nitrated-HTPB) از طریق نیترات‌دار کردن انتخابی با استفاده از N₂O₅ از مواد اولیه ارزان، در مسیر انبوه‌سازی و ارزیابی در کشور انگلستان قرار گرفته است. همان‌طور که قبلاً ذکر شد، Nitrated-HTPB با ۱۰٪ پیوند دوگانه تبدیل شده به گروه‌های دی‌نیترات استر، سازگاری خوبی

جدول ۳ ترکیب نمونه‌های پیشرانه تولید شده [۱۵].

اجزا	نمونه‌های پیشرانه				
	P ₄	P ₃	P ₂	P ₁	P ₀
HTPB	۶/۴۹۸	۷/۸۷۰	۸/۲۳۴	۸/۵۵۳	۹/۰۱۰
Nitrated- HTPB	۲/۷۰۰	۱/۳۵۰	۰/۹۹۰	۰/۶۷۵	۰
DOA	۲/۱۱۰	۲/۱۱۰	۲/۱۱۰	۲/۱۱۰	۲/۱۱۰
AP	۷۰/۰۷۰	۷۰/۰۷۰	۷۰/۰۷۰	۷۰/۰۷۰	۷۰/۰۷۰
Al	۱۶/۰۱۰	۱۶/۰۱۰	۱۶/۰۱۰	۱۶/۰۱۰	۱۶/۰۱۰
DDI	۱/۸۶۲	۱/۸۴۰	۱/۸۳۶	۱/۸۳۲	۲/۰۵۰
افزودنی‌ها	۰/۷۵۰	۰/۷۵۰	۰/۷۵۰	۰/۷۵۰	۰/۷۵۰

جدول ۴ مقادیر حساسیت به اصطکاک و ضربه پیشرانه‌ها [۱۵].

پیونددهنده	نمونه پیشرانه	حساسیت	
		اصطکاک (N)	ضربه (J)
HTPB	P ₀	۱۲۰	۷/۵
HTPB+Nitrated- HTPB	P ₁	۶۰	۱۰
HTPB+Nitrated- HTPB	P ₂	۶۰	۱۰
HTPB+Nitrated- HTPB	P ₃	۸۰	۱۰

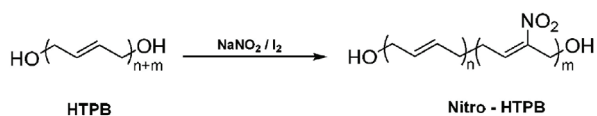
ترکیب نمونه‌های پیشرانه تولید شده در جدول ۳ گردآوری شده است. مقادیر حساسیت به اصطکاک و ضربه پیشرانه‌ها در جدول ۴ گردآوری شده است. مطابق جدول ۴، نمونه‌های پیشرانه P₁، P₂ و P₃ که به ترتیب حاوی ۰/۶۷۵، ۰/۹۹۰ و ۱/۳۵۰ درصد پیونددهنده Nitrated-
HTPB هستند، در مقایسه با نمونه پیشرانه P₀ که فاقد پیونددهنده Nitrated-
HTPB است، حساسیت به اصطکاک کمتر و حساسیت به ضربه بالاتری دارند. مطالعات نشان می‌دهد که امکان استفاده از Nitrated-
HTPB به عنوان افزودنی پیشرانه راکت در مقادیر بالا بین ۱۰ الی ۲۰ درصد وزنی در مقایسه با HTPB وجود دارد. پیشرانه‌های حاوی Nitrated-
HTPB با افزایش تقریبی ۳ الی ۵ درصدی در محتوای انرژی همراه هستند. مقایسه این پیشرانه‌ها با پیشرانه فاقد Nitrated-
HTPB، افزایش در حساسیت به اصطکاک و کاهش در حساسیت به ضربه را نشان می‌دهد [۱۵]. علاوه بر این، تأثیر Nitrated-
HTPB در افزایش دمای تجزیه‌ای نمونه‌های

آزمایش شده دیده می‌شود. تحقیقات نشان می‌دهد که محتوای لاستیک Nitrated-
HTPB بر روی تغییرات سرعت سوزش خطی متناسب با فشار تأثیر می‌گذارد. استفاده از لاستیک Nitrated-
HTPB، خواص پرتابی پیشرانه جامد مرکب را بهبود می‌بخشد. افزایش میزان کوچکی از لاستیک Nitrated-
HTPB (>۲٪) می‌تواند بر انرژی و خواص پرتابی پیشرانه جامد مرکب تأثیرگذار باشد. افزایش بیش از ۲/۷٪ در محتوای لاستیک، منجر به افزایش گرانیوی دوغاب پیشرانه می‌شود؛ بنابراین طول عمر (Life Time) آن کاهش می‌یابد که این مسئله از لحاظ فناوری تولید خرج‌های پیشرانه نامطلوب است [۱۵].

۲-۲ HTPB نیترودار شده (Nitro- HTPB)

۲-۲-۱ تعریف کلی و سنتز

سنگ‌سپ جو (Sang-Sup Jew) و همکاران روشی را برای نیترودار شدن HTPB گزارش کردند که طی آن Nitro-
HTPB با استفاده از روشی آسان سنتز می‌شود و خلوص بالایی از محصول به دست می‌دهد. نیتریل یدید (NO₂I) معرفی فعال در طول فرآیند نیترودار شدن HTPB است که از طریق واکنش NaNO₂ با ید، در محل تولید می‌شود. مطابق شکل ۲، NO₂I به پیوندهای دوگانه در HTPB حمله نموده و به دنبال حذف HI تحت شرایط واکنش، مشتقات نیترویدو را تشکیل می‌دهد تا به مشتقات نیترواولفینی مزدوج HTPB دست یابد [۱۶]. روش فوق ابزاری موثر در سنتز Nitro-
HTPB تحت فرآیند one pot است. همچنین سنتز Nitro-
HTPB با نسبت مولی بالا از سدیم نیتريت و ید برای انجام شد، گرچه منجر به پلیمرهای بسیار گرانبه و ناپایدار شد. روش سنتز با نسبت‌های مولی بهینه شده از واکنشگرها برای تهیه پلیمر پرانرژی با کاربرد عملیاتی به عنوان پیش‌پلیمر در سامانه پیونددهنده فرمول‌بندی‌های پرانرژی، گزارش شده است که مطابق آن سنتز Nitro-
HTPB با خواص مطلوب قابل دستیابی است [۱۶].



شکل ۲ سنتز Nitro-
HTPB [۱۶].

جدول ۵ خواص مربوط به Nitro-HTPB [۱۶].

وزن مولکولی Mn/gmol ⁻¹	گرانروی ۳۰ C/Pa.s ⁻¹	وزن مخصوص در دمای ۲۵ °C	Tg، دمای انتقال شیشه (°C)	مقدار هیدروکسیل Mg KOH/g	عاملیت
۳۱۰۰	۲۷	۱/۱۲	-۶۱	۳۳	۱/۸۲

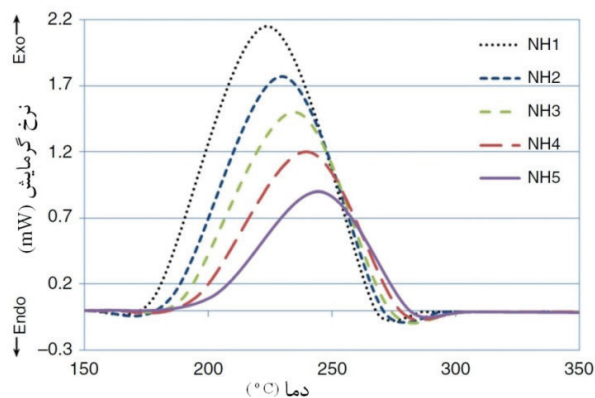
۲-۲-۲ خواص و کاربردها

خواص مربوط به نمونه Nitro-HTPB در جدول ۵ نشان داده شده است.

منحنی‌های DSC نمونه‌های Nitro-HTPB با انواع محتوای نیترو در نرخ گرمایش ۱۰ °C min⁻¹ در شکل ۳ نشان داده شده است. نمونه با محتوای نیترو ۹/۴٪ دارای بیشترین پایداری حرارتی است و نمونه حاوی ۱۷/۳٪ نیترو کمترین پایداری حرارتی را به خود اختصاص می‌دهد. مشخص شده است که پایداری حرارتی Nitro-HTPB با افزایش محتوای نیترو آن کاهش می‌یابد [۱۷]. مطالعه نتایج تجزیه و تحلیل حرارتی ۱۷/۳٪ Nitro-HTPB با Nitrated-HTPB و نیتروسولولز حاوی حداکثر محتوای

ONO₂ مورد مقایسه قرار گرفته است. مقادیر دمای آغاز و دمای قله این پلیمرها نشان داد که پایداری حرارتی Nitro-HTPB بیشتر از Nitrated-HTPB است، در حالی که پایداری حرارتی نیتروسولولز کمی بیشتر از Nitro-HTPB است (جدول ۶). همچنین، مقادیر محاسبه شده برای متغیرهای سینتیکی و ترمودینامیکی، موید این مطلب است [۱۷].

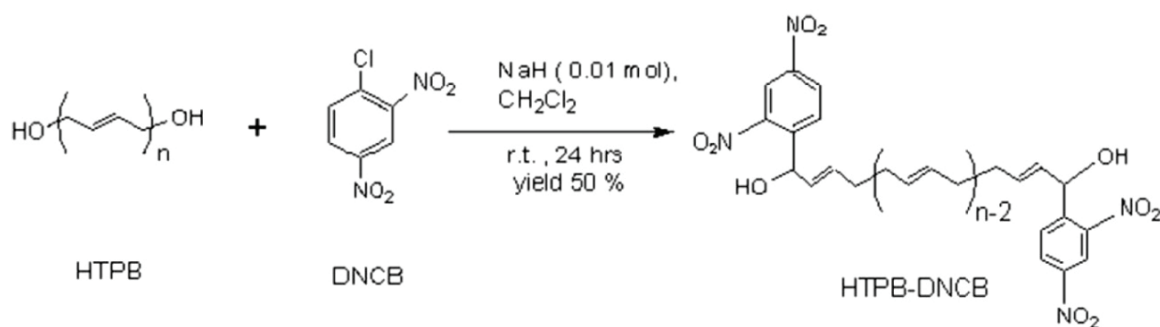
رفتار حرارتی نمونه‌های Nitro-HTPB حاوی مقادیر مختلفی از گروه‌های نیترو، با استفاده از TG-DSC به طور هم‌زمان در نیتروژن- به عنوان جو بی اثر- به دست آمده است. داده‌های ترمودینامیکی نشان می‌دهند که افزایش دمای آغاز و دمای قله به دلیل محتوای نیترو بیشتر در HTPB است. بنابراین، افزایش نرخ گرمایش DSC منجر



شکل ۳ تأثیر محتوای نیترو در Nitro-HTPB روی رفتار DSC (محتوای نیترو برای نمونه‌ها برابر NH₁:۱۷/۳، NH₂:۱۶/۱، NH₃:۱۴/۲، NH₄:۱۲/۵، NH₅:۹/۴٪ است) [۱۷].

جدول ۶ مقایسه دمای آغاز و دمای قله Nitro-HTPB با Nitrated-HTPB و نیتروسولولز در نرخ گرمایش ۱۰ °C min⁻¹ [۱۷].

دمای قله (°C)	دمای آغاز (°C)	درصد محتوای بیشینه	گروه عاملی	ترکیب
۲۲۵	۱۸۰	۱۷/۳	NO ₂	Nitro-HTPB
۱۹۹	۱۶۷	۱۰	ONO ₂	Nitrated-HTPB
۲۱۰	۱۸۸	۱۳/۹	ONO ₂	نیتروسولولز



شکل ۴ عامل دار کردن انتهای HTPB با DNCB [۱۹].

۲-۳ HTPB با انتهای ۱-کلرو-۲،۴-دینیتروبنزن (DNCB)

۲-۳-۱ تعریف کلی و سنتز

عامل دار کردن زنجیر اصلی پلی بوتادیان با انتهای هیدروکسیل (HTPB) با افزودن کووالانسی ۱-کلرو-۲،۴-دینیتروبنزن (DNCB: ۲،۴-دینیتروکلروبنزن) بر اتم‌های کربن انتهایی HTPB گزارش شده است. اصلاح HTPB با DNCB تغییری در ساختار اولیه HTPB و خواص فیزیکی-شیمیایی منحصر به فرد آن به وجود نمی‌آورد [۱۹].

مولکول‌های DNCB به طور کووالانسی به اتم‌های کربن انتهایی HTPB افزوده می‌شود. حضور پیوند هیدروژنی بین مولکولی میان گروه‌های انتهایی هیدروکسیل HTPB مشاهده شده است. مطالعات IR نشان می‌دهد که مولکول‌های DNCB اضافه شده روی اتم‌های کربن انتهایی HTPB منجر به شکست پیوند هیدروژنی بین مولکولی میان زنجیرهای HTPB و تشکیل پیوند هیدروژنی میان گروه‌های NO₂ از DNCB و گروه‌های OH از HTPB می‌شود. واکنش مربوط به اصلاح HTPB در شکل ۴ نشان داده شده است [۱۹].

به دماهایی با پایداری حرارتی کمتر در Nitro-HTPB می‌شود [۱۷].

متغیرهای آرنیوس برای ۱۷/۳٪ Nitro-HTPB با استفاده از دو روش مختلف محاسبه شده است؛ به عنوان مثال ASTM و FWO با استفاده از داده‌های غیرهم‌دما و بر اساس داده‌های به دست آمده، نیمه‌عمر مربوط به این پیونددهنده در دمای ۵۰ °C، در حدود ۱۰ سال پیش‌بینی شده است. در این میان، دمای بحرانی انفجار حرارتی تقریباً ۱۸۱ °C محاسبه شد [۱۷].

قاینی و همکاران به منظور بهینه‌سازی شرایط واکنش سنتز Nitro-HTPB، مقدار واکنشگرهای سدیم نیتريت و ید، مقدار حلال اتیل استات، دما و زمان واکنش را به عنوان متغیرهای مذکور بر میزان نیترودار شدن و بازده محصولات بررسی کرده‌اند. مطالعات ایشان نشان داد که عمل واکنشگرها تا حد زیادی وابسته به مقدار حلال است و بازده محصول رابطه مستقیمی با مقدار حلال اتیل استات دارد. اثر متغیرهای دما و زمان نیز مورد مطالعه قرار گرفت که بر اساس آن مدت زمان ۲۴ ساعت و دمای محیط، به عنوان شرایط بهینه در نظر گرفته شدند. همچنین نتایج حاصل از روش وزن‌سنجی نشان داده است که پایداری حرارتی Nitro-HTPB با افزایش محتوای نیترو کاهش می‌یابد [۱۸].

جدول ۷ مواد تشکیل‌دهنده فرمول بندی پیشرانه بر پایه HTPB-DNCB [۲۰].

پیشرانه	درصد پیش پلیمر	درصد TPB	درصد DOA+AO2246	درصد HX-752	درصد Al	درصد APf	درصد APc	درصد Fe ₂ O ₃	درصد IPDI
HTPB	۱۰/۰۶	۰/۰۱	۱+۰/۱۵	۰/۲۰	۱۹	۱۳/۷	۵۵/۲	۰/۱۰	۰/۵۸
HTPB-DNCB	۱۰/۰۰	۰/۰۱	۱+۰/۱۵	۰/۲۰	۱۹	۱۳/۷	۵۵/۲	۰/۱۰	۰/۶۴

۲-۳-۲ خواص و کاربردها

محاسبات نظری نشان می‌دهد که عملکرد انفجاری DNCB و HTPB-DNCB امیدوارکننده است. HTPB-DNCB می‌تواند دامنه کاربردهایش را گسترش داده، به عنوان پیونددهنده پرانرژی امید بخش در پیشران‌های راکتی جامد مورد استفاده قرار بگیرد و ویژگی‌های پرانرژی بودن مربوط به پیشران را بهبود ببخشد [۱۹].

در جدول ۷ مواد تشکیل‌دهنده فرمول بندی پیشران بر پایه HTPB-DNCB نشان داده شده است [۲۰].

بررسی HTPB-DNCB به عنوان پیونددهنده برای پیشران جامد نتایج شگفت‌آوری ارائه می‌دهد. خواص پرتابی بررسی شده افزایشی را در چگالی ضربه ویژه برای فرمول بندی دارای ۸۸٪ بارگیری جامد نشان داد اما در مقایسه با فرمول بندی پیشران HTPB بهبود اندکی در ضربه ویژه دارد. آزمون‌های حساسیت نشان دادند که حساسیت به ضربه و اصطکاک همانند سامانه‌های رایج HTPB آلومینوم‌دار است [۲۰]. در جدول ۸ داده‌های مربوط به ویژگی‌های HTPB و HTPB-DNCB گردآوری شده است [۲۰].

موتور HTPB اندکی سوزش صعودی از خود نشان داد. با این حال سوزش در موتور HTPB-DNCB، باز هم رفتار سوزشی خنثی دارد. افزودن DNCB به زنجیر اصلی HTPB، دارای اثر کاهش در روند صعودی پیشران بر پایه HTPB است. آزمون‌های پرتابی، نرخ سوزش و چگالی ضربه بالاتری را برای موتور HTPB-DNCB نشان داد. در مجموع، همه پیشران‌های مرکب بر پایه HTPB-DNCB کاربرد ویژه بالقوه‌ای در طبقه بندی پیشران‌های راکتی موجود دارند. نتایج حاصل از آزمون‌های سوزش استاتیک در جدول ۹ گردآوری شده است [۲۰].

جدول ۸ داده‌های مربوط به ویژگی‌های HTPB و HTPB-DNCB [۲۰].

ویژگی‌های مختلف	HTPB	HTPB-DNCB
وزن مولکولی میانگین عددی	۲۸۰۰-۳۲۰۰	۳۰۰۰-۳۵۰۰
گرانروی (cp) در دمای اتاق (۲۷°C)	۲۳۰۰	۳۲۰۰
مقدار هیدروکسیل (mg KOH/g)	۵۰	۴۰
چگالی (g/cm ³)	۰/۹۰۱	۱/۲

داده‌های مربوط به حساسیت پیشران‌های HTPB و HTPB-DNCB نشان می‌دهد که حساسیت به ضربه و اصطکاک در پیشران‌های HTPB-DNCB در مقایسه با پیشران‌های HTPB کمتر است [۲۰]. مطابق جدول ۱۱، پیشران HTPB-DNCB در مقایسه با پیشران HTPB نرخ سوزش بالاتر و نمای فشار پایین‌تری در محدوده فشار مورد نظر دارد [۲۰].

در مجموع، تغییر چشمگیری در ضربه ویژه اندازه‌گیری شده بین دو موتور مشاهده نشد، اما افزایش قابل توجهی در چگالی ضربه به دست آمد که تأیید می‌کند پیشران HTPB-DNCB برای استفاده در عملکردهای بالا از قابلیت خوبی برخوردار است [۲۰].

جدول ۹ نتایج حاصل از آزمون‌های سوزش استاتیک [۲۰].

ویژگی‌ها	موتور HTPB	موتور HTPB-DNCB
فشار بیشینه (bar)	۷۶	۸۸
فشار متوسط (bar)	۶۰	۷۹
سرعت سوزش (mm/s)	۶/۲	۷/۷
نسبت انبساط	۶/۷	۶/۹
نیروی رانش بیشینه (kN)	۱۰	۱۱/۳
نیروی رانش متوسط (kN)	۶/۲	۸/۱
ضربه کل (kN.s)	۱۳/۶۴	۱۶/۲
میانگین Isp به دست آمده (s)	۲۴۱	۲۴۷
چگالی (g/cc ³)	۱/۸	۱/۸۹
چگالی ضربه ویژه (g.s/cc ³)	۴۴۲/۸	۴۶۶/۸

جدول ۱۰ داده‌های نرخ سوزش متناسب با فشار مربوطه برای پیشران‌های HTPB و HTPB-DNCB [۲۰].

n	a	فشار (MPa)				سرعت سوزش (r) (mm/s)
		۹	۷	۴	۲	
۰/۴۰	۴/۱۵	۱۰/۸	۸/۳	۷/۱	۵/۶	HTPB-DNCB
۰/۴۴	۲/۹۶	۸/۳	۶/۸	۵/۱	۴/۲	HTPB

۳ نتیجه گیری

یکی از روش‌های بالا بردن انرژی کل خروجی پیشرانه، به کار بردن پیونددهنده‌های پرانرژی NHTPB به جای پیونددهنده خنثای HTPB است که منجر به بهبود کارایی سامانه موشکی می‌شود. اتصال HTPB و پیونددهنده‌های پرانرژی به یکدیگر به منظور حفظ مزیت‌های هردو ترکیب، رویکردی محتمل است. در فرآیند سنتز Nitrated-HTPB، درصد پیوند دوگانه تبدیل شده به گروه‌های دی نیترات استر در HTPB، در تعیین خواص فیزیکی محصول اهمیت دارد. نیترات‌دار شدن ۱۰٪ از پیوندهای دوگانه، تعادل خوبی را میان انرژی خروجی، خواص مکانیکی و امتزاج‌پذیری با نرم‌کننده‌های پرانرژی نشان می‌دهد. استفاده از Nitrated-HTPB با نرم‌کننده پرانرژی می‌تواند منجر به خواص مکانیکی و ایمنی بهتر شود به گونه‌ای که همین انرژی

در مقایسه با HTPB با استفاده از بارگیری کمتر جامد، قابل حصول است. پیشرانه‌های حاوی Nitrated-HTPB با افزایش تقریبی ۳ الی ۵ درصدی در محتوای انرژی همراه هستند. مقایسه این پیشرانه‌ها با پیشرانه فاقد Nitrated-HTPB، افزایش در حساسیت به اصطکاک و کاهش در حساسیت به ضربه را نشان می‌دهد. مشخص شده است که پایداری حرارتی Nitro-HTPB با افزایش محتوای نیترو آن کاهش می‌یابد. با این حال پایداری حرارتی Nitro-HTPB بیشتر از Nitrated-HTPB است. پیشرانه HTPB-DNCB در مقایسه با پیشرانه HTPB نرخ سوزش بالاتر و نمای فشار پایین‌تری در محدوده فشار موردنظر دارد. افزایش قابل توجه در چگالی ضربه به دست آمده در پیشرانه HTPB-DNCB، تأییدکننده برخورداری از توانایی لازم برای عملکرد بالاست.

مراجع

1. Sankar R.M., Roy T.K. and Jana T., "Functionalization of Terminal Carbon Atoms of Hydroxyl Terminated Polybutadiene by Polyazido Nitrogen Rich Molecules", *Bulletin of Materials Science*, 34, 745-754, **2011**.
2. Zhou Y., Long, X.P. and Zeng Q.X. "Simulation Studies of the Interfaces of Incompatible Glycidyl Azide P-olymer/hydroxyl-terminated Polybutadiene Blends by Dissipative Particle Dynamics. I. The Effect of Block Copolymers and Plasticizers", *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 1530-1537, **2012**.
3. Cappello M., Lamia, P., Mura C., Polacco G. and Filippi S., "Azidated Ether-Butadiene-Ether Block Copolymers as Binders for Solid Propellants", *Journal of Energetic Materials*, 34, 318-341, **2016**.
4. Toosi F., Shaghayeghi, Mansour Shahidzadeh M, and Ramezanzadeh B., "An Investigation of the Effects of Pre-polymer Functionality on the Curing Behavior and Mechanical Properties of HTPB-based Polyurethane" *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 166-173, **2015**.
5. Agrawal J.P. and Hodgson R., *Organic Chemistry of Explosives*, John Wiley & Sons, **2007**.
6. Provatas, A., "Formulation and Performance Studies of Polymer Bonded Explosives (PBX) Containing Energetic Binder Systems. Part 1 (No. DStO-TR-1397)". *Defence Science and Technology Organisation Edinburgh (Australia) Weapons Systems Div*, **2003**.
7. Colclough M.E. and Paul N.C., "Nitrated Hydroxy-terminated Polybutadiene: Synthesis and Properties" In ACS Symposium Series, *Washington, DC: American Chemical Society*, 623, 97-103, **1974**.
8. Millar R.W., Colclough M.E., Golding P., Honey P.J., Paul N.C., Sanderson A.J., Stewart M.J., Volk F. and Thomson B.J., "New Synthesis Routes for Energetic Materials Using Dinitrogen Pentoxide [and discussion]", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 339, 305-319, **1992**.
9. Mura Claudi., Fruci F., Lamia P., Cappello M., "Synthesis of GAP and PAMMO Homopolymers from Mesylate Polymeric Precursors", *Journal of Energetic Materials*, 34, 216-233, **2016**.
10. Ang H.G., and Pisharath S., *Energetic Polymers*. John Wiley & Sons, **2012**.
11. Pant C.S., Mada S.S., Mehilal Banerjee S., and Khanna P.K., "Synthesis of Azide-Functionalized Hydroxyl-Terminated Polybutadiene", *Journal of Energetic Materials*, 34, 440-449, **2016**.
12. Agrawal J.P., *High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics*. John Wiley & Sons, **2010**.
13. Wang Q., Wang L., Zhang X. and Mi Z., "Thermal Stability and Kinetic of Decomposition of Nitrated HTPB", *Journal of hazardous materials*, 172, 1659-1664, **2009**.
14. Abdullah M., Gholamian F. and Zarei A.R. "Investigation of Composite Solid Propellants Based on Nitrated Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Binder", *Journal of Propulsion and Power*, 30, 862-864, **2014**.
15. Florczak B., Bogusz R., Skupiński W., Chmielarek, M. and Dzik, A., "Study of the Effect of Nitrated Hydroxyl-terminated Polybutadiene (NITRATED-HTPB) on the Properties of Heterogeneous Rocket Propellants", *Central European Journal of Energetic Materials*, 12, **2015**.
16. Shekhar Pant C., Santosh M.S., Banerjee S. and Khanna P.K., "Single Step Synthesis of Nitro-Functionalized Hydroxyl-Terminated Polybutadiene. *Propellants, Explosives*", *Pyrotechnics*, 38, 748-753, **2013**.
17. Abusaidi H., Ghaieni H.R., Pourmortazavi S.M. and Motamed-Shariati S.H., "Effect of Nitro Content on Thermal Stability and Decomposition Kinetics of Nitro-HTPB", *Journal of Thermal Analy-*

sis and Calorimetry, 124, 935-941, **2016**.

۱۸. قاینی حمیدرضا، ابوسعیدی هادی و معتمدشریعتی سیدهادی، "بهینه سازی متغیرهای موثر بر سنتز Nitro-HT-PB". مجله علمی-پژوهشی مواد پیرانرژی، سال دهم، شماره ۲، شماره پیاپی ۲۶، تابستان ۹۴: ص ۷۴-۶۵.

19. Shankar R.M., Roy T.K. and Jana T., "Terminal

Functionalized Hydroxyl-terminated Polybutadiene: An Energetic Binder for Propellant", *Journal of applied polymer science*, 114, 732-741, **2009**.

20. Abdullah M., Gholamian F., and Zarei A. R., "Performance Analysis of Composite Propellant Based on HTPB-DNCB", *Journal of Propulsion and Power*, 30. 526-528, **2014**.

واژه‌های کلیدی:

آلکید
روغن گیاهی
روکش
پلی‌استر

مروری بر آلکیدها و روغن‌های گیاهی

هنگامه هنرکار*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه پلی یورتان و پلیمرهای پیشرفته

چکیده ...

آلکیدها دسته‌ای از پلی‌استرها هستند که در ساختار آن‌ها از روغن‌ها و اسیدهای چرب طبیعی استفاده شده است. عمده مصرف آلکیدها در رنگ و روکش است که در صنعت از آن‌ها به عنوان روکش‌های بر پایه روغن یاد می‌شود. هنگامی که روغن سیر نشده مثل روغن بزرک یا روغن کرچک به ترکیبات تشکیل دهنده استر افزوده می‌شوند، پلی‌استر شاخه‌ای شامل گروه‌های جانبی اسید چرب به دست می‌آید. وقتی این ترکیب به عنوان روکش روی سطح به کار می‌رود، بخش روغنی پلی‌استر در مجاورت اکسیژن، وارد واکنش رادیکال آزاد شبکه‌ای شده، فیلم تشکیل می‌شود. گرچه، آلکیدها بیشترین حجم مصرفی رزین‌ها را در بر نمی‌گیرند، ولی هنوز نقش چشمگیری در صنعت روکش دارند؛ چون، علاوه بر داشتن تنوع محصول، مقدار قابل ملاحظه‌ای از منابع تجدیدپذیر در سنتز آن‌ها به کار می‌رود. در این مقاله، آلکیدها و روش‌های سنتز آن‌ها، روغن‌های گیاهی و کاربرد آن‌ها در تهیه روکش‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

h.honarkar@ippi.ac.ir

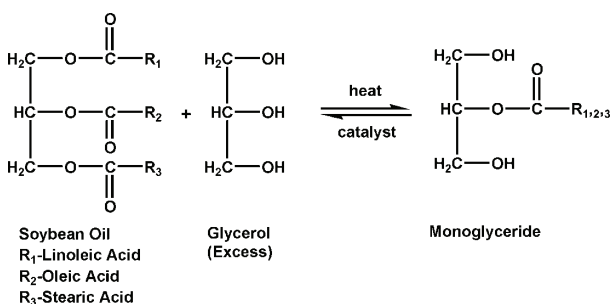
۱ مقدمه

شامل ترا ایزو پروپیل تیتانات، لیتیم هیدروکسید و لیتیم ریسینولات (Ricinoleate) است [۵].

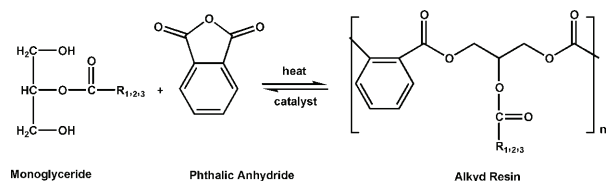
محصول واکنش مخلوطی از گلیسرول واکنش نکرده، مونوگلیسرید، دی گلیسرید و روغن تبدیل نشده است. مثالی از واکنش استری شدن تبادل گلیسرول و روغن سویا در شکل ۱ نشان داده شده است.

مرحله دوم، استری شدن مستقیم مونوگلیسرید و اسید دوعاملی، مثل فتالیک انیدرید است (شکل ۲).

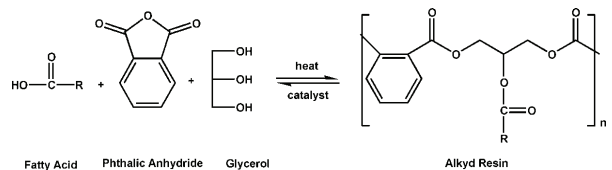
با توجه به پیچیدگی پلیمر آلکید، تغییرات کم در شرایط واکنش، سبب تغییر قابل ملاحظه‌ای در محصول نهایی می‌شود [۱]. فرایند اسید چرب در یک مرحله انجام می‌شود و کنترل فرایند بهتر است؛ ولی، قیمت بالای جداسازی اسیدهای چرب به وسیله صابونی کردن (Saponification) دانه‌های روغنی، عیب محسوب می‌شود [۱، ۴]. در این فرایند، اسید چرب، پلی‌ال و اسید دوعاملی با هم واکنش می‌دهند (شکل ۳).



شکل ۱ استری شدن تبادل گلیسرول و روغن سویا برای تشکیل مونوگلیسرید [۱].



شکل ۲ پلیمری شدن مونوگلیسرید و فتالیک انیدرید برای تشکیل رزین آلکید [۱].



شکل ۳ تشکیل رزین آلکید به وسیله فرایند اسید چرب [۱].

کلمه آلکید به نوع خاصی از رزین‌های پلی‌استر اشاره می‌کند که با اسیدهای چرب اصلاح شده‌اند. در واقع در شیمی، آلکید و پلی‌استر مترادفند و کلمه آلکید به پلی‌استرهای اصلاح شده با روغن یا اسیدهای چرب محدود می‌شود. آلکید از ترکیب کلمات الکل و اسید به دست می‌آید. رزین‌های آلکیدی اولین بار توسط Kienle در اواسط دهه ۱۹۲۰ سنتز شدند [۱]. تولید تمام عیار و کامل رزین‌های آلکیدی در سال ۱۹۳۳ در جنرال الکتریک شروع شد و استفاده از آن‌ها به عنوان محمل رنگ (Paint Binder) ارزان و مؤثر، به سرعت رشد کرد. رزین‌های آلکید به دلیل کاربرد وسیع، بسیار ارزشمند هستند [۲]. رزین‌های آلکید، امروزه ۷۰٪ از محمل‌های مرسوم مورد استفاده در روکش سطح را در بر می‌گیرند.

امتیازات آن‌ها شامل جلا و براقیت زیاد، قیمت کم، تنوع، مقاومت سایشی، دوام و پایداری، مقاومت در برابر گرما و همچنین، داشتن سازوکار شبکه‌ای شدن خود اکسایشی (Auto Oxidation) است. معایب رزین‌های آلکید شامل مقاومت ضعیف در برابر آب، اسید و قلیا است. رزین‌های برپایه آلکید به طور عمده در روکش‌های مورد استفاده در معماری، چوب، خودرو و صنعت به کار می‌روند [۳].

جایگاه آلکید در صنعت رنگ در مقایسه با رزین‌های پلی‌استر، فناوری پخت تشعشعی و روکش‌های کارآمد، رو به کاهش است. از طرفی، در دهه ۱۹۸۰ براساس ملاحظات زیست محیطی، سنتز آلکیده‌های بی‌خطر بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در حال حاضر فناوری آلکید شامل امولسیون‌های آلکیدی، آلکیده‌های با درصد جامد زیاد و سامانه‌های آلکیدی با قابلیت پخت UV است [۲، ۴].

۲ روش‌های سنتز آلکیدا

سه روش عمومی برای سنتز رزین آلکید وجود دارد: فرایندهای مونوگلیسرید، اسید چرب و اسیدولیز. در فرایند مونوگلیسرید به طور مشخص از گلیسرول به عنوان پلی‌ال استفاده می‌شود. این فرایند، دو مرحله‌ای است و با واکنش استری شدن تبادل (Trans Esterification) شروع می‌شود. روغن با گلیسرول (با مقدار اضافی) واکنش می‌دهد تا مقدار مونوگلیسرید مورد نظر به دست بیاید [۱، ۳، ۵]. این فرایند در جو خنثی در دمای حدود ۲۳۰°C تا ۲۵۰°C در مجاورت کاتالیزور انجام می‌شود. کاتالیزور مصرفی

متراکم می‌شود. مقدار آب استخراج شده قابل اندازه‌گیری است و حلال بعد از جداسازی قابل بازیافت است [۵]. این فرایند، پایداری رنگ و کنترل دمایی بهتر از فرایند ذوب بوده و اتلاف محصول نیز کمتر است. در نتیجه، این روش برای تولید در مقیاس بزرگ ترجیح داده می‌شود [۶، ۷].

۴ دسته‌بندی آلکیدها

آلکیدها بر اساس سه عامل اکسید شونده، اصلاح شدگی و طول روغن دسته‌بندی می‌شوند.

آلکیدهای اکسید شونده، اغلب به عنوان روغن‌های خشک شونده سنتزی یاد می‌شوند، در مجاورت اکسیژن طی فرآیند خوداکسایش تشکیل شبکه می‌دهند [۸].

آلکیدهای غیراکسید شونده، به عنوان نرم کننده یا رزین‌های با عاملیت هیدروکسیل به کار می‌روند. این رزین‌ها به سازوکار شبکه‌ای شدن خارجی مثل ملامین فرمالدهید یا اوره فرمالدهید نیاز دارند [۵].

آلکیدهای اصلاح شده رزین‌های شامل مونومرهای افزوده شده به پلی‌ال، اسیدهای چند عاملی، و اسیدهای چرب هستند. به این ترتیب، خواص اساسی مثل سازگاری با آب، دوام و مقاومت به تغییر رنگ بهبود می‌یابد. مثال‌های عمومی از آلکیدهای اصلاح شده شامل آلکیدهای استایرنی، آلکیدهای سیلیکونی، آلکیدهای فلئورینه و سامانه‌های هیبریدی آلکید-آکریلات است [۵، ۳].

آلکیدهای اصلاح نشده شامل اسید دو عاملی، پلی‌ال و اسیدچرب هستند که اغلب به آن‌ها آلکید مستقیم (Straight) گفته می‌شود [۱]. این رزین‌ها دوام خوب در سطوح خارجی، مقاومت قابل قبول در برابر آب (در صورت عدم غوطه‌وری) و مقاومت متوسط نسبت به حلال‌های نفتی دارند. این آلکیدها نسبت به اسیدهای غلیظ، اسیدهای اکسید کننده یا اسیدهای آلی قوی مقاوم نیستند [۳، ۱]. با توجه به معادله ۱، فرمول محاسبه طول روغن به دست می‌آید:

$$\text{وزن روغن} = \frac{\text{وزن آب خارج شده} - \text{وزن آلکید}}{100} \times 100 \quad (1)$$

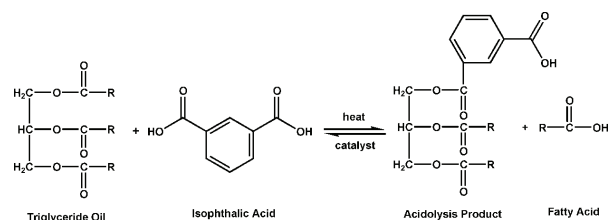
آلکیدها با طول روغن بزرگتر از ۶۰، ۶۰-۶۰ و کمتر از ۴۰ به ترتیب به عنوان آلکید روغن بلند، آلکید روغن متوسط و آلکید روغن کوتاه در نظر گرفته می‌شوند [۵، ۶]. طول روغن بر خواصی چون حلالیت، زمان خشک

اسیدولیز روشی است که تری گلیسرید را به وسیله جایگزین کردن اسید دو عاملی با اسید چرب اصلاح می‌کند. محصول واکنش به طور قابل ملاحظه‌ای حلالیت بیشتری دارد و سرعت واکنش هم بیشتر است. سپس، پلی‌ال برای تشکیل آلکید افزوده می‌شود [۱]. در این روش امکان واکنش اسید نسبتاً غیر محلول در مخلوط وجود دارد. شکل ۴ واکنش تری گلیسرید با ایزوفتالیک اسید را نشان می‌دهد که در نتیجه آن محصول اسیدولیز و اسیدچرب اضافی به دست می‌آید. تکمیل شدن واکنش اسیدولیز به وسیله تجزیه (Analysis) مقدار اسید چرب از طریق تیتراژ انجام می‌گیرد. فرایند استخراج اسید چرب، خسته کننده و وقت گیر است. فتالیک انیدرید به دلیل تمایل زیاد به تصعید شدن، برای این فرایند مناسب نیست [۶].

۳ تولید صنعتی آلکیدها

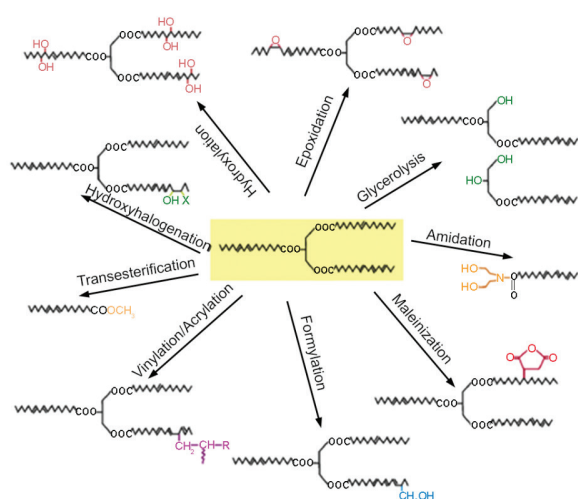
دو روش فرایند بدون حلال (فرایند ذوب) و فرایند حلالی برای تولید رزین‌های آلکیدی در مقادیر زیاد وجود دارد. این روش‌ها امکان تولید gal ۱۰۰-۱۰۰۰۰ آلکید را به تولید کنندگان می‌دهد [۱]. در فرایند ذوب که به پخت ذوب (Fusion Cook) هم مشهور است، سنتز در راکتور بزرگ تحت اتمسفر خنثی انجام می‌شود. در انتهای فرایند، گاز خنثی از راکتور عبور داده شده، بخار آب و مواد واکنش نکرده به وسیله لوله‌ای خارج می‌شوند [۶، ۱].

بعد از تکمیل واکنش، محصول سرد، جداسازی و سپس بسته‌بندی می‌شود. با استفاده از این روش ساده و ایمن می‌توان مقادیر زیادی از رزین‌های آلکید تولید کرد. از معایب این روش، بازده پایین و اتلاف زیاد مواد است. در فرایند حلالی، یا پخت حلالی حدود ۱۰-۳ درصد وزنی حلال برای خارج کردن بخار آب از طریق تقطیر بازگشتی (Reflux) استفاده می‌شود. بخار آب با حلال، مخلوط شده سپس، تبخیر و بعد درون محفظه جداگانه‌ای



شکل ۴ واکنش اسیدولیز برای اصلاح روغن تری گلیسرید با ایزوفتالیک اسید [۶].

واکنش پلی استر آمید و پلی اتر آمید عمل می‌کند. واکنش مهم دیگر، استری شدن تبادلی است که روی عاملیت کربوکسیل انجام می‌شود. اپوکسی‌دار کردن (Epoxydation) و هیدروکسیل‌دار کردن (Hydroxylation) روی پیوندهای دوگانه انجام می‌شود و به ترتیب اپوکسی و پلی‌ال به دست می‌آید. مالئینه کردن، آکریله کردن، وینیل‌دار کردن، هیدروهاالوژنه کردن نیز در موقعیت پیوندهای دوگانه انجام می‌گیرد [۱۳]. روکش‌هایی که بر پایه مواد شیمیایی نفتی مثل وینیل، آکریلیک، اپوکسی، پلی‌پورتان و پلی‌استر به دست می‌آیند، اغلب گران‌قیمت و سمی‌اند و پس از استفاده خطرناک هستند (زیست تخریب‌پذیر نیستند) و با توجه به استفاده از حلال‌های شیمیایی در طول فرایند، کاربرد آن‌ها برای محیط زیست و سلامتی مضر است. اما، مشتقات روغن‌های گیاهی این نواقص را ندارند، کم هزینه و غیرسمی‌اند، زیست تخریب‌پذیرند و در طول فرایند نیاز به استفاده از حلال نیست یا به مقدار خیلی کم از حلال استفاده می‌شود؛ چون، این روغن‌ها به طور ذاتی سیالیت دارند. روکش‌های بر پایه روغن‌های گیاهی برای موارد خاص از جمله ضد میکروب، زیست تخریب‌پذیر، زیست سازگار، محافظ در برابر خوردگی، معماری و ساختمانی، تزئینی، عایق‌سازی الکتریکی، بسته‌بندی و خود ترمیم شونده به کار می‌روند. گرچه، به دلیل داشتن زنجیرهای آلیفاتیک آب‌گریز، اغلب استحکام مکانیکی و چقرمگی ضعیفی دارند و در آب نامحلولند که باید ساختار آن‌ها اصلاح شود [۱۴].



شکل ۵ واکنش‌های شیمیایی روغن‌های گیاهی [۱۲].

شدن، گرانی، جلا و براقیت و پایداری رنگ مؤثر است [۶، ۱]. با افزایش طول روغن، حلالیت در حلال‌های آلیفاتیک غیر قطبی و زمان خشک شدن افزایش می‌یابد. از طرفی، گرانی، جلا و براقیت، و پایداری رنگ با افزایش طول روغن، کاهش می‌یابد.

۵ روغن‌های گیاهی و دگرگونی شیمیایی آن‌ها

روغن‌های گیاهی استرهای سه‌تایی از گلیسرول و اسیدهای چرب (سیر شده یا سیر نشده) هستند. قسمت عمده آن‌ها را تری‌گلسیرید (۹۳-۹۸ درصد وزنی) و اجزای کمتر را دی‌گلسیرید، مونوگلسیرید و فسفوگلسیرید تشکیل می‌دهند. روغن‌های گیاهی به دلیل ساختار منحصر به فردشان و تمایل به تشکیل فیلم (بسته به بخش سیر نشده) در صنعت روکش کاربرد دارند. درجه سیر نشدگی (Unsaturation) آن‌ها با عدد یدی مشخص می‌شود و به سه دسته تقسیم می‌شوند: روغن‌های خشک شونده (عدد یدی بیشتر از ۱۳۰)، نیمه خشک شونده (۱۳۰ < عدد یدی < ۱۰۰) و غیرخشک شونده (عدد یدی کمتر از ۱۰۰). مثال‌هایی در این مورد به ترتیب: روغن بزرک، روغن سویا و روغن پالم است [۹، ۱۰]. معمولاً، روغن‌های خشک شونده و نیمه خشک شونده در روکش‌های سطح استفاده می‌شوند. روغن‌های غیرخشک شونده ممکن است به قصد وارد کردن گروه‌های مناسب مثل هیدروکسیل یا اصلاح‌کننده مثل وینیل، آکریلیک یا کاپلیمرهای آکریلیک در پیکره روغن از طریق واکنش‌های شیمیایی برای تبدیل آن‌ها به تشکیل دهنده فیلم استفاده شوند. روغن‌های بکر زمان طولانی‌تری برای خشک شدن نیاز دارند؛ ضمن این که فیلم تشکیل شده خواص مطلوب فیزیکی-مکانیکی و مقاومت خوردگی خوبی ندارد. بنابراین، تغییرات شیمیایی زیادی از طریق عاملیت‌های مهم و مکان‌های فعال روغن مثل هیدروکسیل، اکسیران، پیوندهای دوگانه، کربن‌های آلیلیک و کربن α انجام می‌شود تا گروه‌های استری و غیره به دست آید. ۹۰ درصد واکنش‌ها روی عاملیت کربوکسیل و بقیه در محل‌های سیر نشده انجام می‌شود [۱۱].

بعضی از این واکنش‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است [۱۲]. روغن‌های گیاهی در اثر واکنش گلیسرولیز، مونوگلسیرید یا دی‌گلسیرید تشکیل می‌دهند که به عنوان مواد خام در تولید آلکید استفاده می‌شوند. واکنش آمیدی با کاتالیزور قلیایی روی عاملیت کربوکسیل انجام می‌شود و دی‌ال/پلی‌ال آمیدی چرب تشکیل می‌شود که به عنوان آغازگر در

۶ اصلاح روغن‌ها و رزین‌های آلکیدی با مونومرهای عاملی

رزین‌های آلکیدی قابلیت اصلاح با رزین‌های وینیلی یا آکرلیکی را دارند به این ترتیب می‌توان ترکیبی از خواص هر دو رزین را با هم داشت. به عنوان مثال، خاصیت ترشوندگی و انعطاف‌پذیری رزین آلکید قابل ترکیب با مقاومت شیمیایی و مقاومت در برابر عوامل جوی رزین‌های وینیلی یا آکرلیکی است. اصلاح به سه روش قابل انجام است: آمیخته‌سازی (Blending) مکانیکی، کوپلیمر کردن از طریق زنجیرهای سیر نشده اسید چرب و واکنش تراکمی شامل گروه‌های عاملی موجود در رزین.

در بحث آمیخته‌سازی مونومرهای آکرلیک با اسیدهای چرب سیر نشده، سازگاری بین دو پلیمر چالش مهمی است. گرچه، کوپلیمر کردن مونومرهای آکرلیکی با اسیدهای چرب سیر نشده، پلیمرهای پایدار با ترکیبی از خواص مفید هر دو پلیمر را می‌دهد. سنتز رزین‌های آلکیدی اصلاح شده با آکرلیک توسط Solomon و همکارانش در سال ۱۹۶۴ گزارش شده است [۱۵]. برای ترکیب مزایای لاک‌های آکرلیکی گرم‌نرم و پرهیز از معایب لعاب‌های آلکیدی گرم‌سخت در پرداخت‌های خودرو، رزین‌های آلکیدی با مونومرهای آکرلیک در فرایند مونوگلیسرید پیوند زده (Grafted) شدند.

آلکیدهای با مقدار ۳۰ تا ۴۰ درصد آکرلیک قابلیت اصلاح بیشتری دارند همچنین، رنگ‌هایی که به این ترتیب تهیه می‌شوند خواص مناسبی برای پرداخت‌های خودرو دارند [۱۶]. زنجیرهای روغن‌های گیاهی به دلیل وجود زنجیرهای آلیفاتیک بلند در اسیدهای چرب، انعطاف‌پذیرند. مشتقات روغن‌های گیاهی معمولاً در ترکیب با رزین‌های تجاری به عنوان حلال یا رقیق‌کننده‌های واکنش‌پذیر در روکش‌ها استفاده می‌شوند و خودشان در واکنش‌های شیمیایی در طول فرایندهای خشک شدن، پخت و تشکیل شبکه شرکت می‌کنند و به طور ذاتی بخشی از ماده نهایی را تشکیل می‌دهند [۱۷]. در سنتز روکش‌های با مقدار ناچیز حلال یا بدون حلال، هدف این است که در فرمول‌بندی (Formulation) روکش یا کاملاً مقدار حلال حذف شود و یا حداقل ممکن حلال برای رقیق کردن یا جبران افزایش گرانی در طول واکنش‌های شیمیایی و پلیمری شدن استفاده شود.

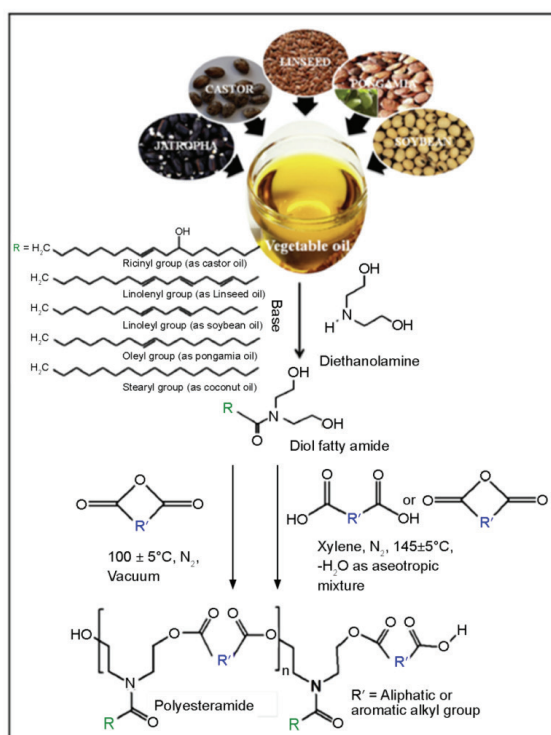
Ahmad و همکاران، پلی‌استر آمید بر پایه روغن بزرک را تهیه کردند [۱۸]. در این روش، به وسیله آمیدی کردن

(Amidation) روغن گیاهی با کاتالیزور قلیایی، آمید چرب N,N' -bis(2-Hydroxy Ethyl) به دست آمد. سپس، از واکنش آن با فتالیک انیدرید یا فتالیک اسید در مجاورت حلال آلی مثل زایلن، پلی‌استر آمید سنتز شد. در شکل ۶ سنتز پلی‌استر آمید از روغن‌های گیاهی آورده شده است [۱۲].

۷ آلکیدهای جدید

امولسیون‌های آلکیدی، آلکیدهای با درصد جامد زیاد، آلکیدهای پخت‌پذیر با پرتو فرابنفش (UV Curable) سه فناوری جدید دوستدار محیط زیست برای صنعت رنگ و روکش هستند [۲].

روکش‌های آلی بر پایه آب علاوه بر این که دوستدار محیط زیست به شمار می‌آیند، نسبت به روکش‌های پایه حلالی اقتصادی‌تر هستند. با توجه به قانون محدود کننده نشر ترکیبات آلی فرار (Volatile Organic Compounds)، تحقیقاتی در زمینه امولسیون‌های آلکیدی انجام گرفته است. امولسیون آلکیدی در واقع پراکنش رزین آلکید در آب است. فناوری امولسیون آلکیدی، روکش‌های سطح بر پایه مواد



شکل ۶ سنتز پلی‌استر آمید از روغن گیاهی [۱۲].

و محصول کرمی شکل به دست می‌آید [۲۴]. امولسیون‌های آلکیدی اصلاح شده با اسیدهای اولئیک، لینولئیک و لینولنیک پایداری ذخیره‌سازی (Storage Stability) خوبی دارند [۲۵]. پایداری ذخیره‌سازی امولسیون‌های شامل امولسیون کننده آنیونی مثل سدیم دودسیل بنزن سولفونات کمتر از امولسیون‌های شامل مخلوط سدیم دودسیل بنزن سولفونات و امولسیون کننده غیریونی مثل سوربیتول مونو اولئات است. البته، طبیعت اسیدهای چرب مورد استفاده در تهیه آلکید روی پایداری امولسیون‌ها مؤثر نیست. ترکیب عوامل امولسیون کننده سبب پایداری امولسیون اصلاح شده با روغن می‌شود. غلظت دهنده‌های پلی‌یورتانی، غلظت دهنده‌های تجمعی (Associative Thickener) غیریونی، خشک‌کن‌های امولسیون شونده با آب، پراکنده‌سازهای (Dispersant) پلیمری، عوامل فعال در سطح قابل پلیمر شدن و عوامل جلوگیری کننده از خوردگی مورد پژوهش و بررسی قرار گرفته است [۲۶، ۲۷].

پایداری کلئیدی رنگ‌های پایه آبی عمدتاً به وسیله دافعه الکتروستاتیکی محمل و ذرات رنگدانه کنترل می‌شود. خواص رنگ‌های خشک شده به شدت بستگی به فرایند تولید فیلم دارد. کیفیت فیلم به سه عامل کلیدی: گرانروی، سازگاری و قابلیت شبکه‌ای شدن محمل بستگی دارد. برای به دست آوردن خواص مورد نظر در رنگ‌های پایه آبی لازم است که تمام اجزای رنگ با هم تنظیم شده باشند [۲۸]. امولسیون‌های آلکیدی، پلیمرهایی با وزن مولکولی نسبتاً کم هستند. پیچیدگی تشکیل فیلم در چند مرحله که در مورد پراکنده‌های آکرلیکی وجود دارد، در آن‌ها به چشم نمی‌خورد. چون در پراکنده‌های آکرلیکی در مرحله اول آب تبخیر می‌شود و ذرات در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند، سپس مرحله تغییر شکل است و در آخر مرحله پیوستگی و نفوذ زنجیرهای پلیمر و تشکیل فیلم پیوسته است [۲۹، ۳۰]. در فیلم امولسیون آلکیدی آب تبخیر می‌شود و وارونگی اتفاق می‌افتد در حالی که گرانروی زیاد آکرلیک از وارونگی فاز جلوگیری می‌کند و ذرات در سطح مشترک (Interface) به آهستگی ناپدید می‌شوند. بنابراین، خشک شدن آهسته اتفاق می‌افتد. در مرحله آخر، واکنش زنجیرهای آلکید با اکسیژن هوا انجام می‌گیرد و سامانه شبکه‌ای ایجاد می‌شود.

۷-۲ آلکیدهای با درصد جامد زیاد

روکش‌های بر پایه پلی‌یورتان، آلکید و اپوکسی قسمت عمده روکش‌های با درصد جامد زیاد را در بازار روکش‌های

غیر نفتی را معرفی می‌کند که اثر کمی روی محیط زیست به واسطه نشر بسیار کم ترکیبات آلی فرار دارد [۱۹]. چالش اختلاط مواد غیر قابل امتزاج در دهه ۱۹۸۰ و ۱۹۹۰ با استفاده از ماده فعال در سطح (Surfactant) شکسته شد. البته، مهندسی امولسیون‌های آلکیدی به دلیل حساسیت به گرانروی، نیروهای برشی و اندازه ذرات، مشکل است [۲]. آلکیدهای با درصد جامد زیاد (حداقل ۷۰٪) مقدار کمی مواد آلی فرار به محیط زیست منتشر می‌کنند. این آلکیدها در ذخیره انرژی، مواد و زمان هم نقش دارند چون، کمترین مقدار ممکن حلال در طول فرایند خشک شدن و پخت، تبخیر می‌شود. رقیق‌کننده‌های واکنش‌پذیر معمولاً با آلکیدهای با درصد جامد زیاد به کار می‌روند چون، گرانروی سامانه را کم می‌کنند و در واقع خود بخشی از شبکه می‌شوند [۲۰، ۳]. مشکلاتی در این سامانه‌ها دیده می‌شود از جمله تمایل به چین‌خوردگی، سختی کم فیلم به دست آمده و خمیدگی (Sagging) روی سطح عمود، که تلاش‌هایی برای بهبود آن‌ها انجام شده است [۲].

روکش‌های قابل پخت با تابش، مثل پرتو فرابنفش و پخت با باریکه الکترون (Electron Beam) به طور تجاری نسبت به روکش‌های مرسوم با دوام‌ترند که به دلیل قابلیت آن‌ها برای پخت در چند ثانیه با کمترین اثر روی محیط زیست است [۲۱]. سامانه‌های پخت‌پذیر با پرتو فرابنفش عمومی‌ترین فرایند تابش هستند. اجزای اصلی این سامانه‌ها رزین با وزن مولکولی کم شامل پیوندهای اولفینی، حلال واکنش‌پذیر و آغازگر نوری (Photo Initiator) است [۲۰]. البته، روکش‌های دارای رنگدانه پخت‌پذیر با پرتو فرابنفش به دلیل انعکاس و جذب نور به وسیله رنگدانه با استفاده از قانون Beer، مورد چالش هستند [۲۲].

۷-۱ امولسیون‌های آلکیدی

در سال ۱۹۶۵ امکان استفاده از مونو، دی و تری اتانول آمین به عنوان امولسیون کننده (Emulsifier) در تهیه امولسیون‌های آلکیدی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که همه آمین‌ها اثرات مشابه روی پایداری امولسیون‌ها دارند. گرانروی امولسیون‌ها با افزایش غلظت آمین‌ها افزایش می‌یابد. بهترین نتایج با مونو اتانول آمین به دست آمد [۲۳].

در تهیه امولسیون‌های آلکیدی هنگام افزودن فاز آبی، گرانروی به تدریج افزایش یافته سپس، وارونگی فاز (Phase Inversion) اتفاق می‌افتد و ناگهان گرانروی کاهش می‌یابد

پرتو فرابنفش (UV) یا نور مرئی انجام می‌شود. همچنین، انرژی پخت کمی نیاز دارند و بازده پخت در آن‌ها زیاد است و از نظر زیست محیطی بی‌خطرند. این فرایند، به عنوان فناوری تمیز، سبز و قابل کاربرد در دمای محیط به کار می‌رود. بنابراین، برای مولکول‌هایی که حساس به گرما هستند مناسب است. پلیمری شدن نوری به وسیله واکنش افزایشی پیوندهای دوگانه با رادیکال یا شروع کاتیونی یا افزایش حلقه مولکول‌های حساس به نور یا رنگساز کامل می‌شود [۳۳].

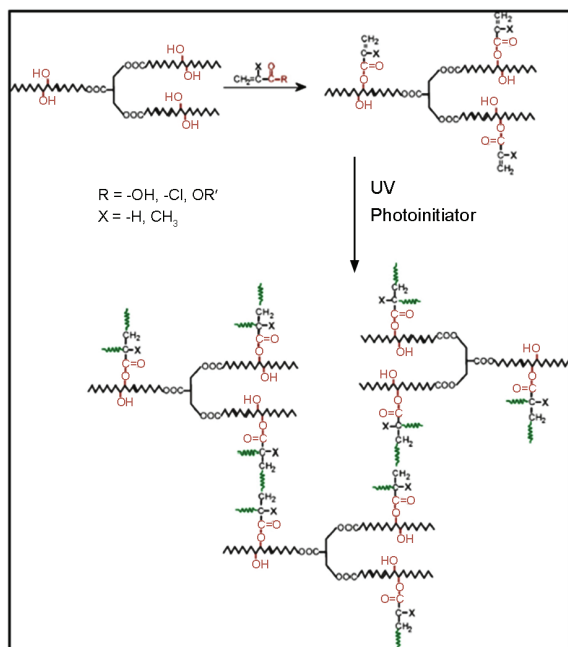
شکل ۷ نمونه‌ای از سنتز پلی‌ال آکرلیک پخت پذیر با UV بر پایه روغن‌های گیاهی را نشان می‌دهد [۱۲]. مواد خام مورد استفاده در پخت با UV عبارتند از: الیگومر (آکريلات و پلی‌استر سیر نشده)، مونومر (رقیق کننده واکنش پذیر)، شروع کننده نوری و افزودنی. الیگومرهای آکريلاتی معمولاً در روکش‌های پخت پذیر با UV به دلیل واکنش پذیری بیشتر و فراریت کمتر به کار می‌روند. استایرن به دلیل فراریت با رقیق کننده‌های واکنش پذیرتر و وزن مولکولی بیشتر جایگزین می‌شود تا سرعت و خواص مکانیکی افزایش یابد. رزین‌های آکريلاتی مثل آکريلات‌های اپوکسی، آکريلات‌های پلی‌اتر، آکريلات‌های یورتانی، آکريلات‌های پلی‌استر و

محافظ تشکیل می‌دهند. رنگ‌های با مقدار بیش از ۸۰ درصد حجمی جامد معمولاً رنگ‌های با درصد جامد زیاد معرفی می‌شوند البته رنگ‌های با درصد جامد بین ۶۰ تا ۷۰ درصد نیز در این گروه قرار می‌گیرند. این سامانه‌ها نسبت به روکش‌های پایه حلالی درصد بیشتری از جامد و درصد کمتری از حلال را در بر می‌گیرند [۳۱].

پلی‌ال‌های بر پایه روغن‌های گیاهی حرکت مولکولی نسبتاً شدیدی به واسطه زنجیرهای آویزان دارند. در نتیجه دمای انتقال شیشه‌ای و مدول آن‌ها کم است. این پلی‌ال‌ها در واکنش با ایزوسیانات روکش‌های پلی‌یورتانی تولید می‌کنند که در آن‌ها درصد جامد زیاد است. این آلکیدها به واسطه برهم‌کنش‌های شیمیایی و مکانیکی در سطح مشترک، چسبندگی خوبی نشان می‌دهند. همچنین، زنجیرهای آویزان، وزن مولکولی کم و عاملیت زیاد، عوامل مهم دیگر در عملکرد خوب این روکش‌هاست. آلکیدهای عاری از حلال، آب‌گریزی خوبی به واسطه افزایش چگالی اتصالات عرضی دارند [۳۲]. آلکید خوب با درصد جامد زیاد، باید گرانبه و قابل قبول (بدون تأثیر روی عملکرد) داشته باشد. با استفاده از رقیق کننده‌های فعال، افزایش طول زنجیر روغن و توزیع وزن مولکولی باریک می‌توان به این هدف رسید. رقیق کننده گرانبه را کاهش می‌دهد و سرانجام بعد از خشک شدن، بخش جدایی‌ناپذیر روکش می‌شود. چون خودش در واکنش‌های خشک شدن شرکت می‌کند. کاهش وزن مولکولی با افزایش مقدار اسید چرب یا افزایش نسبت گروه‌های OH/COOH انجام می‌شود. گرچه، شبکه همگن تشکیل نمی‌شود و خواص کلی روکش افت می‌کند. افزایش طول زنجیر روغن اغلب سبب فشردگی سست و ضعیف مولکول‌ها به واسطه سیرنشده‌گی می‌شود. رزین‌های با وزن مولکولی کم، آهسته خشک و خمیده می‌شوند. بنابراین، برای غلبه بر این مشکلات می‌توان ضمن کاهش وزن مولکولی رزین، همزمان وزن مولکولی شاخه‌های جانبی را افزایش داد.

۷-۳ آلکیدهای پخت‌پذیر با تابش

روکش‌های گرماسخت مرسوم معمولاً از طریق ایجاد اتصالات عرضی گرمایی و فرایند پلیمری شدن پخت می‌شوند. این فرایند اغلب در مجاورت کاتالیزور (برای شروع واکنش‌های پخت)، حلال یا آب انجام می‌شود. آلکیدهای پخت‌پذیر با تابش، عاری از حلال یا آب هستند و پخت به وسیله کاتالیزور یا آغازگر نوری به وسیله تابش



شکل ۷ پلی‌ال آکرلیک پخت پذیر با UV بر پایه روغن‌های گیاهی [۱۲].

طول روغن بزرگتر از ۶۰، بین ۴۰ تا ۶۰ و کمتر از ۴۰ به ترتیب به عنوان آلکید روغن بلند، آلکید روغن متوسط و آلکید روغن کوتاه در نظر گرفته می‌شوند. آلکیده‌ها دوام، جلا، براقیت و مقاومت جوی خوبی دارند ولی مقاومت شیمیایی ضعیف به خصوص در محیط قلیایی از خود نشان می‌دهند که به دلیل تعداد زیاد گروه‌های استری در ساختار آن‌ها است. آلکیده‌ها قیمت کمی دارند چون، در ساختارشان اسیدهای چرب حاصل از منابع طبیعی تجدیدپذیر و ارزان به کار رفته است. امتیاز دیگر آلکیده‌ها زیست تخریب پذیری و سازگاری با دیگر پلیمرهاست. همین امر سبب می‌شود که آلکیده‌ها نسبت به دیگر مشتقات روغن‌های گیاهی در صدر قرار گیرند. خشک شدن روکش‌های آلکیدی در اثر واکنش خود اکسایش در محل گروه‌های فعال انجام می‌گیرد. آلکیده‌ها دارای تنوع زیادی هستند و می‌توان آن‌ها را برای کاربردهای گوناگون اصلاح کرد. به عنوان مثال، آلکیده‌های با درصد جامد زیاد را می‌توان با کاهش نسبت اسید به پلی‌ال، استفاده از درصد بیشتر روغن یا توزیع وزنی کمتر به دست آورد. امروزه تلاش می‌شود برای کاهش نشر مواد آلی به جو و ملاحظات زیست محیطی از آلکیده‌های پایه آبی استفاده شود.

آکریلات‌های سیلیکونی معمولاً نسبت به همین ترکیبات از نوع متاکریلات ترجیح داده می‌شوند؛ چون سرعت پخت در آن‌ها بیشتر و ممانعت اکسیژن کمتر است. ترکیب درصد بهینه از مواد و زمان پخت از جمله مواردی است که برای رسیدن به عملکرد مناسب از جمله چسبندگی خوب، مقاومت در برابر خراش، مقاومت در برابر ضربه و سایش، انعطاف پذیری و شفافیت نوری ضروری است [۳۴]. Patel و همکاران [۳۵] از الکلویز روغن دانه تنباکو و ترکیبات با چند عاملیت هیدروکسیل، پلی‌ال به دست آوردند. پیش پلیمر تهیه شده از این پلی‌ال، با هیدروکسی اتیل متاکریلات واکنش داد تا الیگومرهای یورتان-آکریلات به دست آید. در این راستا، به وسیله اختلاط این الیگومرها با رقیق کننده‌های فعال و شروع کننده‌های نوری، روکش‌های پخت پذیر با تابش با عملکرد عالی تهیه شد.

۸ نتیجه‌گیری

آلکیده‌ها پلی‌استرهای اصلاح شده با روغن و شامل پلی‌ال، اسید چند ظرفیتی و اسید چرب سیر نشده هستند و از طریق واکنش پلیمر شدن تراکمی به دست می‌آیند. عمده مصرف آن‌ها به عنوان محمل در روکش سطح است. آلکیده‌ها با

مراجع

- Martens C., Alkyd Resins, Reinhold, New York, **1961**.
- Hofland A. D., "Alkyd Resins: From Down and Out to Alive and Kicking", *Prog. Org. Coat.*, **73**, 274-282, **2012**.
- Wutticharoenwong K., Dziczkowski J., Soucek M. D., "Tung Based Reactive Diluents for Alkyd Systems: Film Properties", *Prog. Org. Coat.*, **73**, 283-290, **2012**.
- Thanamongkollit N., Miller K. R., Soucek M. D., "Synthesis of UV-curable Tung Oil and UV-Curable Tung Oil Based Alkyd", *Prog. Org. Coat.*, **73**, 425-434, **2012**.
- Wicks Z. W., Jones F. N., Pappas P. S., Wicks D. A., Organic Coating Science and Technology, Wiley, 3rd ed., New York, **2006**.
- Lin K. F., Alkyd Resins. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, 5th ed., New York, **2007**.
- Patton T. C., "Alkyd Resin Technology", Inter Science Manual, New York, **1962**.
- Sailer R. A., Soucek M. D., "Viscoelastic Properties of Alkyd Ceramers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2017-2028, **1999**.
- Xia Y., Larock R. C., "Vegetable Oil-based Polymeric Materials: Synthesis, Properties, and Applications", *Green Chem.*, **12**, 1893-1909, **2010**.
- Alam M., Akram D., Sharmin E., Zafar F., Ahmad S., "Vegetable Oils Based Eco-friendly Coating Materials: A Review Article", *Arabian J. Chem.*, **7**, 469-479, **2014**.
- Gunstone F. D., "Chemical Reactions of Fatty Acids with Special Reference to Carboxyl Group", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **103**, 307-314, **2001**.
- Sharmin E., Zafar F., Akram D., Alam M., Ahmad S., "Recent Advances in Vegetable Oils Based Environment Friendly Coatings: A Review", *Indust. Crop. Prod.*, **76**, 215-229, **2015**.
- Lligadas G., Ronda J. C., Galia M., Cadiz V., "Renewable Polymeric Materials from Vegetable oils: A Perspective", *Mater. Today*, **16**, 337-343, **2013**.
- Lligadas G., Ronda J. C., Galia M., Cadiz V., "Plant Oils as Platform Chemicals for Polyurethane Synthesis: Current State-of-the-art", *Biomacromolecules*, **11**, 2825-2835, **2010**.
- Solomon D. H., "Vinyl and Acrylic Modified Alkyds", *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **45**, 88-94, **1964**.
- Solomon D. H., Wigney P. J., "Vinyl and Acrylic Modified Alkyds: Part V, the Formulation of Roller Coating Enamels for Tinplate", *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **48**, 440-446, **1965**.
- Czub P., "Application of Modified Natural Oils as Reactive Diluents for Epoxy Resins", *Macromol. Symp.*, **242**, 60-64, **2006**.
- Ahmad S., Ashraf S. M., Zafar F., "Development of Linseed Oil Based Polyesteramide Without Organic Solvent at Lower Temperature", *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1143-1148, **2007**.
- Gooch J. W., Emulsification and Polymerization of Alkyd Resins, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2002**.
- Holmberg K., High Solids Alkyd Resins, Marcel Dekker, New York, **1987**.
- Ang D. T. C., Gan S. N., "Novel Approach to Convert Non-self Drying Palm Stearin Alkyds Into Environmental Friendly UV Curable Resins", *Prog. Org. Coat.*, **73**, 409-414, **2012**.
- Chittavanich P., Miller K., Soucek M. D., "A Photo-curing Study of a Pigmented UV-curable Alkyd", *Prog. Org. Coat.*, **73**, 392-400, **2012**.
- Smirnova N. A., "Preparation of Water-dilutable Emulsion Glyptal Drying Oils", *Tr. Vses. Nauch. Issled. Inst.*, **25**, 421-428, **1965**.
- Kraft W. M., Weisfeld J., Stable Aqueous Alkyd Resin Emulsions, *US Pat. 3,223,658*, **1965**.
- Yaseen M., Sastry G. M., Narasimham P., Aggarwal J. S., "Storage Stability of Alkyd Emulsions. I. size Frequency Analysis and Distribution of Globules in Unpigmented Alkyd Emulsions", *Indi-*

- an *J. Technol.*, 2, 227-231, **1964**.
26. Bieleman J. H. (Ed.), *Additives for Coatings*, Wiley, Germany, **2000**.
27. Nae H. N., Bank R. H., "Rheological Properties of Associative Thickeners in Water-based Coatings", *Rheology*, 1, 170-178, **1991**.
28. Beetsma J., "Alkyd Emulsions Paints: Properties, Challenges andS", *Pigment Resin Technol.*, 27, 12-19, **1998**.
- 29 Patton T. C., *Paint and Flow and Pigment Dispersion*, Wiley, 2nd ed., New York, **1979**.
30. Van D. V., Leo G., Marton B. V., "Drying of Alkyd Emulsion, a Chemical and Mechanical Depth Resolved Look at Oxidative Network Formation", *Julius Fatitec Congress*, 27, 899-906, **2004**.
31. Haseebuddin S., Parmar R., Waghoo G., Ghosh S. K., "Study of Hexafunctional Polyol in High Solids Air-drying Alkyd: Improved Film Performance", *Prog. Org. Coat.*, 64, 446-453, **2009**.
32. Kong X., Liu G., Qi H., Curtis J. M., "Preparation and Characterization of High-solid Polyurethane Coating Systems Based on Vegetable Oil Derived Polyols", *Prog. Org. Coat.*, 76, 1151-1160, **2013**.
33. Fertier L., Koleilat H., Stemmelen M., Giani O., Joly-Duhamel C., Lapinte V., Robin J. J., "The Use of Renewable Feedstock in UV-curable Materials – A New Age for Polymers and Green Chemistry", *Prog. Polym. Sci.*, 38, 932-962, **2013**.
34. Rengasamy S., Mannari V., "UV-curable PUDs Based on Sustainable Acrylated Polyol: Study of Their Hydrophobic and Oleophobic Properties", *Prog. Org. Coat.*, 77, 557-567, **2014**.
35. Patel K. I., Parmar R. J., Parmar J. S., "Novel Binder System for Ultraviolet-curable Coatings Based on Tobacco Seed (*Nicotiana Rustica*) Oil Derivatives as a Renewable Resource", *J. Appl. Polym. Sci.*, 107, 71-81, **2008**.

واژه‌های کلیدی:

هیدروژل
پلیمر شدن
شبکه‌ای شدن فیزیکی
شبکه‌ای شدن شیمیایی

مروری بر هیدروژل‌ها: انواع، روش‌های تهیه و کاربردها

هاجر جمشیدی*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، عضو هیئت علمی

چکیده ...

هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری سه‌بعدی با اتصالات عرضی هستند که قابلیت جذب بسیار زیاد آب یا سیالات زیستی را حتی زیر فشار دارند. این ترکیبات بدون انحلال می‌توانند مقدار زیادی آب جذب کنند. هیدروژل‌ها به روش شیمیایی یا فیزیکی شبکه‌ای می‌شوند. توجه روزافزون به هیدروژل‌های فیزیکی به دلیل راحتی نسبی فرایند و نبود شبکه‌ساز در سنتز آنهاست، در حالی که انواع شیمیایی آن به دلیل استحکام مکانیکی خوب مورد توجه هستند. همچنین، هیدروژل‌های طبیعی به دلیل تنوع، فراوانی، ارزانی، تجدیدپذیری، سمی نبودن و نیز زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری نسبت به هیدروژل‌های سنتزی بسیار جالب توجه هستند. در چند دهه گذشته، هیدروژل‌ها به دلیل خواص منحصر به فرد در صنایع مختلف نظیر غذایی، بسته‌بندی، داروسازی، کشاورزی، کاربردهای زیست‌پزشکی و زیست‌مهندسی و در ساخت دستگاه‌های فنی و الکترونیکی و نیز به‌عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌ها در کاربردهای زیست‌محیطی به‌کار گرفته شده‌اند. با توجه به اهمیت و قابلیت‌های متنوع این ترکیبات به‌عنوان مواد امیدبخش در کاربردهای مختلف، در مقاله حاضر، دسته‌بندی هیدروژل‌ها براساس ویژگی‌های مختلف، روش‌های تهیه و برخی از خواص و کاربردهای مهم آنها در زمینه‌های مختلف مرور شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

h.jamshidi@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

سال گذشته بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند و در صنایع مختلف از جمله غذایی، بسته‌بندی، دارویی، کشاورزی، در ساخت دستگاه‌های فنی و الکترونیکی و نیز به‌عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌ها در کاربردهای زیست‌محیطی استفاده می‌شوند. هیدروژل‌ها به شکل‌های فیزیکی متنوع شامل قطعه (Slab)، میکروذرات، نانوذرات، پوشش‌ها و فیلم فرمول‌بندی شده و برای محدوده گسترده‌ای از کاربردهای زیست‌پزشکی و زیست‌مهندسی شامل زیست‌حسگرها، مهندسی بافت، پزشکی ترمیمی (Regenerative Medicine)، جداسازی زیست‌مولکول‌ها یا سلول‌ها به کار گرفته می‌شوند [۴،۵]. هیدروژل‌ها براساس ویژگی‌های مختلف دسته‌بندی‌های متفاوت دارند. در شکل ۱ دسته‌بندی هیدروژل‌ها از جنبه‌های متفاوت نشان داده شده است که در این مقاله به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود.

۲ مواد اولیه تهیه ژل‌ها

مواد اولیه اصلی برای تهیه هیدروژل‌ها شامل مونومرهای سنتزی یا طبیعی یا پلیمرها هستند. هیدروژل‌ها معمولاً از مونومرهای قطبی تهیه می‌شوند که در جدول ۱ به برخی از این مونومرهای سنتزی اشاره شده است. از پلیمرهای طبیعی می‌توان کیتوسان، آلژینات، فیبرین، کلاژن، ژلاتین، هیارونیک اسید و دکستران را نام برد. از عوامل شبکه‌ای‌کننده می‌توان به اپی‌کلروهیدرین، N،N'-متیلن بیس‌آکریل‌آمید (MBS) و دی‌وینیل سولفون (DVS) اشاره کرد. در برخی از روش‌های تهیه هیدروژل‌ها، نیاز به آغازگر است که معمولاً از ترکیباتی مانند $2,2\text{-Azobisisobutyronitrile}$ ، آمونیوم پرسولفات (APS) و پتاسیم پراکسید دی‌سولفات استفاده می‌شود [۷].

هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری سه‌بعدی با ظرفیت جذب بسیار زیاد آب یا سیالات زیستی هستند. این ترکیبات بدون انحلال حتی تا بیش از ۱۰۰۰ برابر جرم پلیمر می‌توانند آب جذب کنند. وجود هیدروژل‌ها به سال ۱۹۶۰ برمی‌گردد، زمانی که Wichterle و Lim برای اولین بار استفاده از شبکه‌های آب‌دوست پلی (۲- هیدروکسی اتیل متاکریلات)، PHEMA، را در عدسی‌های تماسی (Contact Lens) پیشنهاد دادند. در مقایسه با سایر مواد سنتزی، هیدروژل‌ها از لحاظ سطح نرم و لاستیکی، ساختار و خواص فیزیکی شیمیایی به بافت‌های زنده شباهت بیشتری دارند. از آن زمان به بعد، فناوری استفاده از هیدروژل‌ها در زیست‌پزشکی و دارویی توسعه یافت [۳-۱]. هیدروژل‌ها به روش شیمیایی یا فیزیکی شبکه‌ای می‌شوند. قابلیت جذب آب هیدروژل‌ها از گروه‌های عاملی آب‌دوست در زنجیرهای پلیمر شامل گروه‌های هیدروکسی (OH)، آمینی (NH_2)، کربوکسیلی (COOH)، آمیدی (CONH_2) و سولفونی (SO_3H) ناشی می‌شود، در حالی که مقاومت آن‌ها در برابر انحلال از اتصالات عرضی بین زنجیرهای شبکه ناشی می‌شود [۳]. مواد طبیعی و سنتزی بسیاری به‌عنوان هیدروژل‌ها دسته‌بندی می‌شوند. در دو دهه گذشته، هیدروژل‌های سنتزی به دلیل عمر کاربری طولانی، ظرفیت زیاد جذب آب و استحکام زیاد ژل به تدریج جایگزین هیدروژل‌های طبیعی شده‌اند. خوشبختانه، پلیمرهای سنتزی معمولاً ساختار شناخته‌شده‌ای دارند که می‌توانند به منظور عامل‌دار شدن و زیست‌تخریب‌پذیری اصلاح شوند. هیدروژل‌های سنتزی از واکنش ساده یک یا چند مونومر به روش‌های شیمیایی کلاسیک تهیه می‌شوند. هیدروژل‌ها به دلیل خواص منحصر به فرد در پنجاه



شکل ۱ دسته‌بندی هیدروژل‌ها از جنبه‌های متفاوت [۶].

جدول ۱ برخی از مونومرهای سنتزی برای تهیه هیدروژل‌ها.

مونومر	علامت اختصاری
هیدروکسی اتیل متاکریلات	HEMA
هیدروکسی اتوکسی اتیل متاکریلات	HEEMA
متوکسی اتیل متاکریلات	MEMA
هیدروکسی دی اتوکسی اتیل متاکریلات	HDEEMA
متوکسی اتوکسی اتیل متاکریلات	MEEMA
متوکسی دی اتوکسی اتیل متاکریلات	MDEEMA
N-(۲-هیدروکسی پروپیل) متاکریل آمید	HPMA
اتیلن گلیکول	EG
پلی اتیلن گلیکول آکریلات	PEGA
پلی اتیلن گلیکول دی آکریلات	PEGDA
پلی اتیلن گلیکول متاکریلات	PEGMA
پلی اتیلن گلیکول دی متاکریلات	PEGDMA
N-وینیل-۲-پیرولیدون	NVP
N-ایزوپروپیل آکریل آمید	NIPAAm
وینیل استات	VAc
آکریلیک اسید	AA

۳-۱ پلیمر شدن محلولی

در پلیمر شدن محلولی، مونومرهای یونی یا خنثی با عوامل شبکه‌ای‌کننده چندعاملی مخلوط می‌شوند. پلیمر شدن گرمایی با تابش UV یا سامانه آغازگر اکسایشی (Redox) شروع می‌شود. وجود حلال، مزیت اصلی این روش است. چنانچه مقدار آب حین پلیمر شدن بیش از مقدار آب مربوط به تورم تعادلی باشد، جدایی فاز اتفاق می‌افتد و هیدروژل‌های پلیمری ناهمگن تشکیل می‌شوند. حلال‌های متداول برای پلیمر شدن محلولی شامل آب، اتانول، مخلوط آب - اتانول و بنزین الکل است. حلال سنتزی پس از تشکیل ژل با تورم هیدروژل در آب حذف می‌شود. برای حذف مونومرهای واکنش نداده، اولیگومرها، عوامل شبکه‌ای‌کننده، آغازگر، پلیمر محلول و استخراج‌شدنی و سایر ناخالصی‌ها، هیدروژل‌های پلیمری تهیه شده با آب مقطر شسته می‌شوند. در دهه‌های گذشته از این روش برای تهیه هیدروژل‌های پلیمری مختلف استفاده می‌شد [۳،۷،۸].

۳-۲ پلیمر شدن تعلیقی

پلیمر شدن تعلیقی از موفق‌ترین روش‌ها برای تهیه هیدروژل‌های کروی یا میکروذرات با اندازه $1 \mu\text{m}$ تا 1mm است. در این روش، محلول مونومر برای تشکیل ذرات ریز مونومر در ضدحلال پراکنده شده، با افزودن پایدارکننده پایدار می‌شود. پلیمر شدن با رادیکال‌های حاصل از تجزیه گرمایی آغازگر شروع می‌شود. سپس، برای حذف مونومرهای واکنش نداده، عامل شبکه‌ای‌کننده و آغازگر، میکروذرات جدید تشکیل شده شسته می‌شوند. شکل ذرات تشکیل شده تحت تأثیر گرانشی فاز مونومر است، در حالی که اندازه ذرات با تنظیم آب دوستی-آب‌گریزی عامل تعلیق کنترل می‌شود. برخی از میکروذرات هیدروژل‌های پلیمری پلی (هیدروکسی اتیل متاکریلات) با این روش تهیه می‌شوند. همچنین، از پلیمر شدن تعلیقی معکوس به دلیل راحتی حذف مونومر آکریل آمید سمی باقی‌مانده از پلیمر به‌طور گسترده برای تهیه هیدروژل‌های پلیمری پلی آکریل آمید استفاده می‌شود [۳،۷].

۳-۳ پلیمر شدن توده

پلیمر شدن توده ساده‌ترین روش بوده که فقط شامل مونومر و آغازگرهای محلول در آب است. از مونومرهای وینیلی بسیاری برای تولید هیدروژل‌ها با خواص فیزیکی مدنظر برای کاربردهای

۳ روش‌های تهیه هیدروژل‌ها

روش‌های پلیمر شدن متفاوتی برای تهیه هیدروژل‌ها به کار گرفته می‌شوند که شامل پلیمر شدن رادیکالی آزاد محلولی، توده، تعلیقی، تعلیقی معکوس، امولسیون، تابشی یا نورپلیمر شدن و انتقال زنجیر افزایشی جدایشی برگشت‌پذیر (RAFT) است. محصولات به‌دست آمده از این روش‌ها به شکل ذرات کوچک، پودر، لیاف، غشا، میکرودانه‌ها (Micro Beads) و حتی مایعات تغییرشکل یافته هستند. در ادامه، روش‌های اصلی تهیه هیدروژل‌ها مرور شده است.

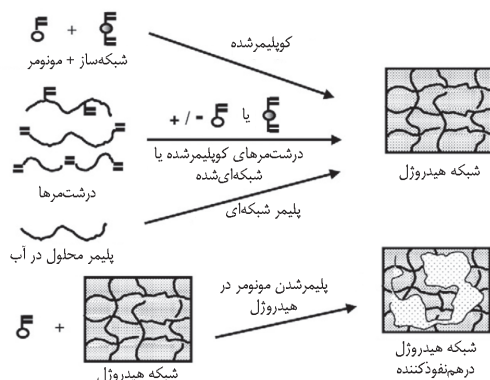
دسته‌بندی می‌شوند:

- هیدروژل‌های هوموپلیمری که به شبکه‌های پلیمری حاصل از یک نوع مونومر آب‌دوست گفته می‌شود و بسته به ماهیت مونومر و روش‌های پلیمر شدن شبکه‌ای می‌شوند.

- هیدروژل‌های کوپلیمری که از دو نوع مونومر یا بیشتر با حداقل یک جزء آب‌دوست تشکیل می‌شوند و با صورت‌بندی تصادفی، قطعه‌ای یا متناوب در زنجیر شبکه پلیمر قرار می‌گیرند.

- هیدروژل‌های شبکه‌های پلیمری درهم‌نفوذکننده (Interpenetrating Polymer Networks, IPN) که دسته مهمی از هیدروژل‌ها با ترکیبی از دو پلیمر طبیعی یا سنتزی هستند و حداقل یکی با وجود دیگری سنتز یا شبکه‌ای می‌شود (شکل ۲). این کار معمولاً با غوطه‌وری هیدروژل پیش‌پلیمر شده درون محلول مونومرها و آغازگر انجام می‌شود. در هیدروژل‌های نیمه‌درهم‌نفوذکننده (Semi-IPN) یک جزء پلیمر شبکه‌ای شده و جزء دیگر پلیمر شبکه‌ای نشده است [۳، ۱۲].

با روش IPN می‌توان بر ناسازگازی ترمودینامیکی که به دلیل درهم‌گیری (Interlocking) دائمی قطعه‌های شبکه اتفاق می‌افتد، فائق آمد و در نتیجه جدایی فاز محدودی حاصل شود. مزیت اصلی IPNs این است که در این روش ماتریس‌های هیدروژلی نسبتاً چگال تشکیل می‌شوند که خواص مکانیکی محکم‌تر، خواص فیزیکی کنترل‌پذیر و بارگذاری داروی کارآمدی را نسبت به هیدروژل‌های معمولی نشان می‌دهند [۳].



شکل ۲ طرحی از روش‌های تشکیل هیدروژل‌های شبکه‌ای شده با واکنش‌های رادیکال آزاد شامل پلیمر شدن و شبکه‌ای شدن پلیمرهای محلول در آب [۱۳].

معین استفاده می‌شود. هیدروژل‌های توده با یک نوع مونومر یا بیشتر تهیه می‌شوند. معمولاً مقدار کمی عامل شبکه‌ای‌کننده به فرمول‌بندی هیدروژل اضافه می‌شود. پلیمر شدن با پرتودهی، فرابنفش یا کاتالیزور شیمیایی شروع می‌شود. انتخاب آغازگر مناسب به نوع مونومرها و حلال استفاده شده بستگی دارد. سرعت و درجه زیاد پلیمر شدن به دلیل غلظت زیاد مونومر اتفاق می‌افتد. با وجود این، گرانی و واکنش به‌طور محسوسی با درصد تبدیل افزایش می‌یابد که موجب تولید گرما طی پلیمر شدن می‌شود. با کنترل واکنش در درصدهای تبدیل کم می‌توان از این مشکلات اجتناب کرد. پلیمر شدن توده مونومرها برای ایجاد هیدروژل همگن، موجب تولید ماتریس پلیمری شفاف و شیشه‌ای می‌شود که بسیار سخت است. هنگام غوطه‌وری ژل در آب، ماتریس شیشه‌ای متورم شده و نرم و انعطاف‌پذیر می‌شود. مزیت پلیمر شدن توده این است که در روش مزبور پلیمر با وزن مولکولی و خلوص زیاد به شکل‌های مختلف مانند فیلم، غشا، ذرات و امولسیون، تولید می‌شود. هیدروژل‌های پلی‌آکریلاتی با این روش تهیه می‌شوند [۶، ۹].

۳-۴ پیوندزنی به پایه

به‌طور کلی، هیدروژل‌های تهیه شده با روش پلیمر شدن توده به‌طور ذاتی ساختار ضعیفی دارند. برای بهبود خواص مکانیکی، هیدروژل می‌تواند روی سطح پوشش‌یافته با پایه‌ای قوی پیوند داده شود. این روش شامل تشکیل رادیکال‌های آزاد روی سطح پایه قوی و سپس پلیمر شدن مستقیم مونومرها روی آن است که در نتیجه زنجیری از مونومرها با پیوند کووالانسی به سطح متصل می‌شوند [۱۰].

۴ انواع دسته‌بندی هیدروژل‌ها

۴-۱ براساس منبع تهیه و خواص فیزیکی

هیدروژل‌ها براساس منبع تهیه در انواع طبیعی و سنتزی وجود دارند. دو گروه مهم از پلیمرهای طبیعی برای تهیه هیدروژل شامل پروتئین‌ها مانند کلاژن و ژلاتین و پلی‌ساکاریدها مانند نشاسته، کیتوسان، آلژینات و آگاروز هستند. پلیمرهای سنتزی برای تشکیل هیدروژل‌ها با روش‌های پلیمر شدن شیمیایی سنتی تهیه می‌شوند. هیدروژل‌ها براساس ساختار فیزیکی شبکه نیز به انواع بی‌شکل (غیربلوری)، نیمه‌بلوری و بلوری دسته‌بندی می‌شوند [۱۱].

۴-۲ براساس ترکیب بندی پلیمر

از لحاظ ترکیب بندی پلیمر نیز هیدروژل‌ها به گروه‌های زیر

۴-۳ براساس بار الکتریکی شبکه

هیدروژل‌ها براساس وجود بار الکتریکی روی زنجیرهای شبکه‌ای شده به چهار گروه غیر یونی (خنثی)، یونی (کاتیونی یا آنیونی)، الکترولیت دو محیط دوست (Amphoteric Electrolyte) دارای هر دو گروه اسیدی یا بازی و دیونی‌ها (Zwitterionic) یا پلی‌بتائین‌ها دارای هر دو گروه‌های آنیونی یا کاتیونی در هر واحد تکرار شونده ساختاری دسته‌بندی می‌شوند [۴، ۱۱].

۴-۴ براساس ظاهر فیزیکی

هیدروژل‌ها از لحاظ شکل‌شناسی به شکل ذره، پودر، ماتریس، فیلم، غشا یا امولسیون وجود دارند که به روش تهیه آن‌ها بستگی دارد [۴، ۱۱].

۴-۵ براساس پاسخ‌گویی به محرک

همه زنجیرهای پلیمری در هیدروژل به شکل فیزیکی یا شیمیایی با یکدیگر شبکه‌ای می‌شوند. بنابراین، صرف نظر از اندازه آن‌ها به‌عنوان یک مولکول در نظر گرفته می‌شوند. به این دلیل، مفهومی با نام وزن مولکولی هیدروژل‌ها وجود ندارد و اغلب به‌عنوان مولکول‌های بی‌نهایت بزرگ یا ابرمولکول‌ها نامیده می‌شوند. تغییر کوچک در شرایط محیط، تغییرات بزرگ برگشت‌پذیری را در هیدروژل موجب می‌شود. تغییر عوامل محیطی مانند دما، pH، علائم الکتریکی، وجود آنزیم یا سایر گونه‌های یونی موجب تغییر بافت فیزیکی هیدروژل می‌شود. این تغییرات در مقیاس میکروسکوپی ممکن است، به شکل تشکیل رسوب، تغییرات در اندازه و مقدار آب هیدروژل‌ها ظاهر شود. هیدروژل‌های پاسخ‌گو، به محرک‌های محیطی پاسخ می‌دهند. از این‌رو، هیدروژل‌های هوشمند یا حساس به محیط نیز نامیده می‌شوند. محرک‌های فیزیکی مانند نور، فشار، دما، میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی، تنش مکانیکی و شدت منابع انرژی مختلف، برهم‌کنش‌های مولکولی را تغییر می‌دهند. محرک‌های شیمیایی شامل pH، عوامل یونی و شیمیایی، برهم‌کنش‌های بین زنجیرهای مولکولی و حلال‌ها و بین زنجیرهای پلیمر را در مقیاس مولکولی تغییر می‌دهند. محرک‌های زیست‌شیمیایی شامل پاسخ به لیگاند، آنزیم، آنتی‌ژن و سایر عوامل زیست‌شیمیایی هستند. هیدروژل‌های پاسخ‌گو به محرک، زیست‌مواد بسیار جذابی برای کاربردهای دارویی، زیست‌پزشکی و

زیست‌فناوری هستند [۱۱، ۱۴].

دسته دیگری که هیدروژل‌های پاسخ‌گوی دوگانه (Dual Responsive) نامیده می‌شوند، از ترکیب دو سازوکار پاسخ‌گو به محرک در هیدروژل‌ها نتیجه می‌شوند. مانند پلی‌آکرلیک اسید-CO-پلی‌وینیل سولفونیک اسید که سامانه پلیمری پاسخ‌گو به محرک دوگانه است [۳].

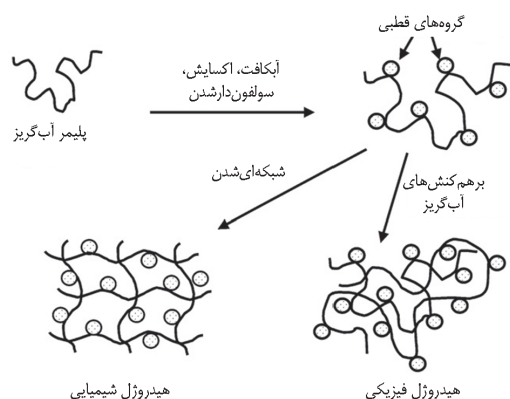
۴-۶ براساس ماهیت عامل شبکه‌ای کننده

هیدروژل‌ها براساس ماهیت اتصالات عرضی به دو گروه فیزیکی یا شیمیایی دسته‌بندی می‌شوند. در شکل ۳ طرحی از تشکیل هیدروژل‌های فیزیکی و شیمیایی نشان داده شده و در ادامه روش‌های تهیه این نوع هیدروژل‌ها مرور شده است.

۵ هیدروژل‌های پلیمری شبکه‌ای شده

۵-۱ پلیمرهای شبکه‌ای شده فیزیکی

پلیمرهای شبکه‌ای شده فیزیکی دارای اتصالات گذرا و موقت هستند. در این روش، شبکه‌ای شدن به کمک pH، دما و سایر محرک‌های فیزیکی شروع می‌شود. توجه روزافزون به این نوع هیدروژل‌ها به دلیل راحتی نسبی فرایند و نبود شبکه‌ساز در ستر آن‌هاست. در هیدروژل‌های شبکه‌ای شده فیزیکی پیوند کووالانسی بین زنجیرها برقرار نیست، بلکه به روش‌های مختلف درهم‌گیری زنجیرهای پلیمر یا برهم‌کنش‌های فیزیکی مانند برهم‌کنش‌های یونی، پیوندهای هیدروژنی یا برهم‌کنش‌های آب‌دوست هیدروژل، شبکه‌ای می‌شوند که در ادامه بحث شده‌اند [۱۵].



شکل ۳ طرحی از تشکیل هیدروژل‌های فیزیکی و شیمیایی با اصلاح شیمیایی پلیمر آب‌گریز [۱۳].

۵-۱-۱ شبکه‌ای شدن با پیوندهای هیدروژنی

آب، دما، زمان انجماد و تعداد چرخه‌های انجماد وابسته است. تشکیل ژل به تشکیل بلورهای PVA نسبت داده می‌شود که به‌عنوان موقعیت‌های شبکه‌ای شدن فیزیکی در شبکه عمل می‌کند. ژل تهیه شده با شرایط بهینه‌سازی شده به مدت ۶ ماه در دمای 37°C پایدار است [۶،۱۵].

۵-۱-۴ شبکه‌ای شدن با برهم‌کنش‌های یونی

پلیمر شدن یونی زمانی اتفاق می‌افتد که پلیمر یون‌پذیر و محلول در آب با یون دو یا سه‌ظرفیتی محلول، شبکه‌ای شود. متداول‌ترین مثال برای کاربردهای ژل شدن در جا، آلزینات شبکه‌ای شده با کلسیم است. آلزینات، پلیمر شناخته شده پلی‌ساکاریدی با باقی‌مانده‌های مانورونیک و گلوکورونیک اسید است. کاتیون دو ظرفیتی برای برهم‌کنش الکترواستاتیک با پلی‌کربوکسیلات آنیونی به منظور تشکیل شبکه اتصالات عرضی استفاده می‌شود. شبکه‌ای شدن، در pH فیزیولوژی و دمای محیط انجام می‌شود. از این‌رو، ژل‌های آلزینات به‌عنوان ماتریس برای رهایش پروتئین و کپسولی شدن سلول‌های زنده به‌کار گرفته می‌شوند. جالب اینکه می‌توان با استخراج یون‌های کلسیم از ژل به‌وسیله عوامل کی‌لیت‌کننده (Chelating Agent)، ژل را ناپایدار کرد. رهایش پروتئین‌ها از میکروذرات آلزینات که با افشانش (Spraying) محلول سدیم آلزینات به درون محلول آبی کلسیم کلرید حاصل می‌شود، به‌وسیله پوشش‌دهی ذرات با پلیمرهای کاتیونی، مانند کیتوسان و پلی‌لیزین (Polylysine) می‌تواند مدوله شود [۶،۱۵].

مزیت شبکه‌ای شدن یونی نسبت به سایر روش‌های شیمیایی غیرکووالانسی در این است که پیوندهای یونی نسبتاً قوی بوده، بنابراین پیوندهای عرضی کمتری برای تشکیل ژل‌های عامل‌دار لازم است. مثال‌های دیگری از هیدروژل‌های شبکه‌ای شده یونی شامل کیتوسان-پلی‌لیزین، کیتوسان-آلزینات و کیتوسان-نمک فسفات گلیسرول هستند [۱۶]. در شکل ۴ طرحی از روش‌های تشکیل دو نوع هیدروژل یونی نشان داده شده است.

۵-۱-۵ شبکه‌ای شدن با برهم‌کنش پروتئین‌های مهندسی شده ژنتیکی

Cappello و همکاران [۱۷] زمینه جدیدی را در شیمی مواد با عنوان پروتئین مهندسی شده ژنتیکی توسعه دادند. مزیت پروتئین مهندسی شده این است که توالی

پلی‌آکرلیک اسید و پلی‌متاکریلیک اسید با پلی‌اتیلن گلیکول کمپلکس تشکیل می‌دهند. این کمپلکس‌ها، بین گروه اکسیژن پلی‌اتیلن گلیکول و گروه کربوکسیل پلی‌آکرلیک اسید-پلی‌متاکریلیک اسید پیوندهای هیدروژنی دارند. پیوند هیدروژنی، نه فقط بین پلی‌متاکریلیک اسید و پلی‌اتیلن گلیکول، بلکه در پلی‌متاکریلیک اسید-g-اتیلن گلیکول) نیز یافت می‌شود. پیوندهای هیدروژنی فقط زمانی تشکیل می‌شوند که پروتون‌دار شدن گروه‌های کربوکسیلیک اسید اتفاق می‌افتد، جایی که تورم وابسته به pH ژل را نشان می‌دهد [۱۵].

۵-۱-۲ شبکه‌ای شدن از پلیمرهای پیوندی و قطعه‌ای دو محیط دوست

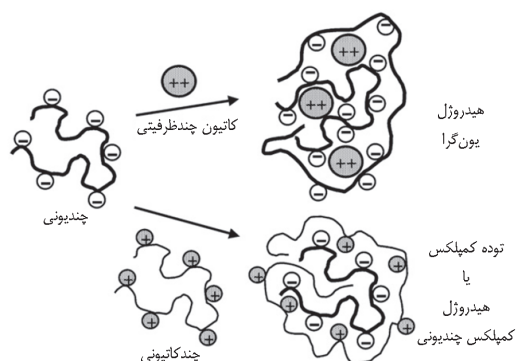
پلیمرهای پیوندی و قطعه‌ای دو محیط دوست (Amphiphilic Graft and Block Polymers) قابلیت خودگردایش (Self-Assemble) در محیط آبی را برای تشکیل هیدروژل‌ها و میسل‌های پلیمری دارند که در ساختار آن‌ها بخش‌های آب‌گریز پلیمرها خودگردهم آمده‌اند. پلیمرهای دو قطعه‌ای آب‌دوست، فازهای لایه‌ای و میسل‌ها را ایجاد می‌کنند. پلیمرهای چندقطعه‌ای ممکن است، دارای زنجیرهای آب‌گریز باشند که با داشتن پیوندهای آب‌دوست یا یک پیکره پلیمری محلول در آب به قطعه‌های آب‌گریز متصل می‌شوند [۱۵].

۵-۱-۳ شبکه‌ای شدن با تبلور در سامانه‌های هوموپلیمر

پلی‌وینیل الکل (PVA)، پلیمر سنتزی آب‌دوستی است که به‌طور گسترده برای تهیه هیدروژل‌های تزریق‌پذیر توسعه یافته است. هیدروژل‌های PVA می‌توانند به روش شبکه‌ای شدن شیمیایی از راه پرتوهای الکترونی و گاما یا گلو‌تار آلدهید با شبکه‌ای شدن فیزیکی به‌کمک فرایند انجماد-یخ‌زدایی (Freeze-Thawing) و خودگردایش تشکیل شوند. هنگامی که محلول‌های آبی PVA در دمای محیط نگه‌داری شوند، به تدریج ژل با استحکام مکانیکی کم تشکیل می‌شود. جالب اینکه محلول‌های آبی PVA وقتی در معرض فرایند انجماد-یخ‌زدایی قرار می‌گیرند، ژل محکم و بسیار کشسانی ایجاد می‌شود. خواص ژل حاصل به وزن مولکولی PVA، غلظت آن در

جدول ۲ برخی از هیدروژل‌های شبکه‌ای شده شیمیایی [۱۵].

پلیمر	روش شبکه‌ای شدن	داروی بارگذاری شده
کیتوسان-PVA	با آلدهید	نانوانسولین
ژلاتین	با آلدهید	TGF- β 1
آلبومین	با آلدهید	آدریامایسین
کیتوسان	با آلدهید	میتوکسانترون
دکستران	واکنش افزایشی	هیدروکورتیزون و پردنیزولون
PVA	واکنش تراکمی	سرم فسفات
ژلاتین	واکنش تراکمی	دیلتیازم هیدروکلرید
		لیزوزیم



شکل ۴ طرحی از روش‌های تشکیل دو نوع هیدروژل یونی، یک نمونه هیدروژل یون‌گرای (Ionotropic) کلسیم آلزینات و یک نمونه هیدروژل چندیونی (Polyionic) کمپلکس آلزینیک اسید و پلی‌لیزین [۱۳].

۵-۲ ژل‌های شبکه‌ای شده شیمیایی

هیدروژل‌های شبکه‌ای شده شیمیایی اتصالات دائمی دارند. این نوع هیدروژل‌ها از تشکیل پیوند کووالانسی بین زنجیرهای مختلف پلیمر تهیه می‌شوند. توجه روزافزون به این نوع هیدروژل‌ها، به دلیل استحکام مکانیکی خوب آنهاست (شکل ۵). در جدول ۲ تعدادی از هیدروژل‌های شبکه‌ای شده شیمیایی (پلیمر، روش تهیه و داروی بارگذاری شده در هر یک) آمده و در ادامه، روش‌های مختلف سنتز هیدروژل‌های شبکه‌ای شده شیمیایی بحث شده است.

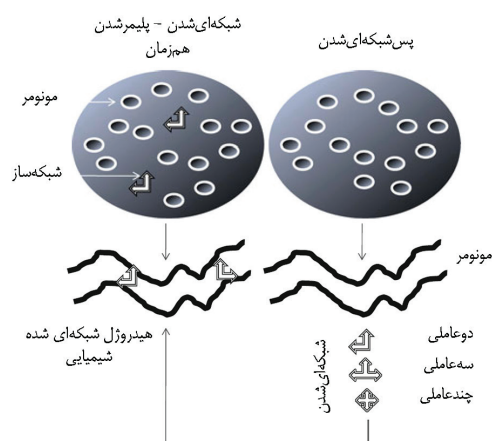
۵-۲-۱ شبکه‌ای شدن با واکنش شیمیایی گروه‌های مکمل

خاصیت انحلال‌پذیری پلیمرهای محلول در آب به دلیل وجود گروه‌های عاملی آب‌دوست، به‌طور عمده SO_3H ، OH ، NH_2 ، COOH ، CONH_2 در ساختار آنهاست. از این گروه‌های آب‌دوست برای توسعه هیدروژل‌ها استفاده می‌شود. اتصالات کووالانسی بین زنجیرهای پلیمر از واکنش گروه‌های عاملی با واکنش‌پذیری مکمل (Complementary Reactivity) همچون واکنش آمین-کربوکسیلیک اسید، واکنش ایزوسیانات- OH/NH_2 یا با تشکیل باز شیف ایجاد می‌شود [۱۵، ۱۶].

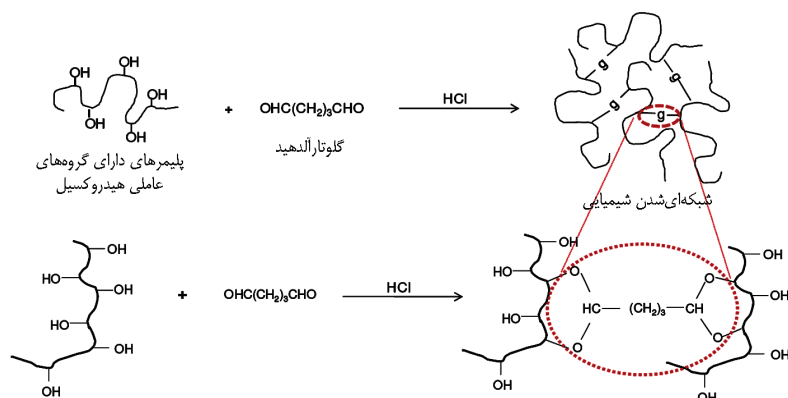
۵-۲-۲ شبکه‌ای شدن با آلدهیدها

پلیمرهای آب‌دوست دارای گروه‌های هیدوکسیل (OH) مانند پلی‌وینیل الکل با گلوکارآلدهید شبکه‌ای می‌شوند (شکل ۶). برای ایجاد اتصال عرضی شرایط سختی

پتید و بنابراین خواص فیزیکی و شیمیایی آن با طراحی منطقی کدهای ژنتیکی در توالی‌های DNA سنتزی کنترل می‌شود. افزون بر آمینواسیدهای طبیعی، از آمینواسیدهای سنتزی نیز استفاده می‌شود. این پژوهشگران [۱۸] پلیمرهای دسته‌ای متوالی دارای دسته‌های ابریشم‌مانند (Silk-Like) و الاستین‌مانند (Elastin-Like) را نیز سنتز کردند که در آن دسته‌های ابریشم‌مانند (نامحلول) به شکل ورقه‌های بتای پیوند هیدروژنی شده همسو به‌کمک مهندسی ژنتیک مرتبط شدند. این پرولاستین‌های زیست‌سازگار، محلول‌های آبی هستند که با داروها مخلوط شده، در اثر تبلور حوزه‌های ابریشم‌مانند دست‌خوش انتقال برگشت‌ناپذیر سل به ژل (با زمان) در شرایط فیزیولوژی می‌شوند.



شکل ۵ روش‌های تهیه هیدروژل‌های شیمیایی [۱۹].



شکل ۶ طرح‌واره‌ای از هیدروژل‌های شبکه‌ای شده با استفاده از شبکه‌ای‌کننده شیمیایی [۲۰].

بنیادی مشتق از بافت چربی انسان و چسبندگی و تکثیر فیروبیلاست را پشتیبانی می‌کنند [۱۶].

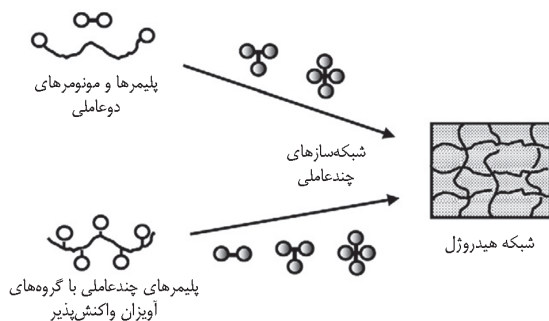
۵-۲-۴ شبکه‌ای شدن با واکنش‌های تراکمی

پلی‌استرها و پلی‌آمیدها به ترتیب از واکنش‌های تراکمی گروه‌های $-OH$ یا $-NH_2$ با $COOH$ یا مشتقات آن‌ها سنتز می‌شوند (شکل ۷). از این واکنش‌ها برای سنتز هیدروژل استفاده می‌شود. N,N -(۳-دی‌متیل‌آمینوپروپیل)- N -اتیل کربامید (EDC) عاملی بسیار کارا برای شبکه‌ای کردن پلیمرهای آب‌دوست دارای گروه آمید است [۱۵]. Feijen و همکاران، هیدروژل‌های ژلاتین را با استفاده از EDC سنتز کردند. برای مهار هر نوع واکنش جانبی و داشتن کنترل بهتر بر چگالی اتصالات عرضی هیدروژل، N -هیدروکسی سوکسینامید طی واکنش اضافه شد. هیدروژل به‌عنوان ابزاری برای رهایش پروتئین‌های ضدباکتری طراحی و داخل دریچه پروتزی داکرونی بارگذاری شد. پس از سنتز، هیدروژل‌ها با لیزوزیم بارگذاری شده و رهایش

اعمال می‌شود (pH کم، افزودن متانول به‌عنوان فرونشان (Quencher) و دمای زیاد). پلیمرهای آب‌دوست دارای گروه‌های آمین با استفاده از همان شبکه‌ساز در شرایط ملایم‌تر شبکه‌ای می‌شوند که در آن باز شیف تشکیل می‌شود. از واکنش باز شیف، که شامل تشکیل پیوند کربن-نیتروژن بین گروه‌های آمینو و آلدهید است، می‌توان برای دست‌یابی به شبکه‌ای شدن درجا بدون استفاده از عوامل شبکه‌ای‌کننده شیمیایی استفاده کرد. این روش به‌ویژه برای سنتز پروتئین‌های شبکه‌ای مانند آلبومین، ژلاتین و پلی‌ساکاریدهای دارای آمین طراحی شده است. سایر فرایندهای شبکه‌ای شدن شیمیایی برای تشکیل هیدروژل‌ها شامل ژل شدن القایی با جنپین (Genipin) و واکنش دیلز-آلدر (Diels-Alder) است [۱۵، ۱۶].

۵-۲-۳ شبکه‌ای شدن با واکنش‌های افزایشی

از شبکه‌سازهای دوعاملی یا بیشتر برای واکنش با گروه‌های عاملی پلیمرهای آب‌دوست با واکنش‌های افزایشی استفاده می‌شود. پلی‌ساکاریدها با استفاده از ۶،۱-هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات، دی‌وینیل‌سولفون یا ۶،۱-هگزان‌دی‌برمید شبکه‌ای می‌شوند [۱۵]. برخلاف اکثر واکنش‌های افزایشی که در محیط آلی انجام می‌شوند، واکنش افزایشی نوع مایکل (Michael) بین تیول و آکریلات‌ها یا سولفون‌های وینیلی می‌تواند در محیط آبی، دمای محیط و pH فیزیولوژی انجام شود. به‌عنوان مثال، HA و PEGDA اصلاح‌شده با تیول و شبکه‌ای‌شده با واکنش افزایشی مایکل، برای ساخت هیدروژل‌هایی استفاده شده‌اند که سلول‌های



شکل ۷ نمونه‌هایی از شبکه‌ای شدن با واکنش‌های تراکمی [۱۳].

آبی پلی (لیزین-co-فنیل آلانین) و PEG-Qa به تشکیل شبکه‌های PEG منجر می‌شود. واکنش کاتالیز شده ترانس گلوتامین بین گروه ۷-کربوکسامید PEG-Qa و گروه ε-آمین لیزین موجب تشکیل پیوند آمیدی می‌شود. بیشترین آنزیم‌های به کار رفته برای کاتالیز شبکه‌ای شدن هیدروژل، ترانس گلوتامین‌ها (فاکتور XIIIa) و پراکسیداز ترب کوهی (Horse Radish Peroxidases, HRP) هستند. ترانس گلوتامین‌ها خانواده گسترده‌ای از آنزیم‌های تیولی هستند که تشکیل پیوند کووالانسی بین گروه‌های آمین آزاد لیزین و گروه ۷-کربوکسامیدی گلوتامین را کاتالیز می‌کنند. واکنش‌های شبکه‌ای شدن نسبتاً سریع (۲۰-۵۰ min) و پیوندهای کووالانسی تشکیل شده بسیار مقاوم به پروتئین کافت (Proteolysis) هستند [۱۵، ۱۶، ۲۲].

پراکسیداز ترب کوهی عضوی از خانواده پراکسیدها، متداول‌ترین پراکسیداز در تهیه هیدروژل‌هاست. HRP مزدوج فنول و مشتقات آنیلین در مجاورت هیدروژن پراکسید را با اکسایش گروه‌های هیدروکسی فنیل در تیرامین (Tyramine)، تیروزین (Tyrosin) و ۴-هیدروفنیل استیک اسید کاتالیز می‌کند.

شبکه‌ای شدن با HRP دارای مزایایی از قبیل سرعت‌های واکنش تنظیم‌شدنی، شرایط شبکه‌ای شدن ملایم و یاخته‌سازی (Cytocompatibility) است. براساس این سازوکار، انواع هیدروژل‌های شبکه‌ای شده با آنزیم با پیوندزنی گروه‌های تیرامین روی پلیمرهای طبیعی و سنتزی نظیر دکستران، هیالورونیک اسید، آلژینات، سلولوز، ژلاتین، هیپارین و PEG-PPO توسعه یافته‌اند. سایر آنزیم‌های به کار رفته برای شبکه‌ای شدن هیدروژل‌ها شامل تیروزیناز (Tyrosinase)، فسفوتینیل ترانسفراز (Phosphopantetheinyl Transferase)، لیزیل اکسیداز (Lysyl Oxidase)، آمین‌کسیداز پلاسما (Plasma Amine Oxidase) و فسفاتازها (Phosphatases) هستند [۱۶].

۶ خواص مهم هیدروژل‌ها

ظرفیت نگه‌داری آب و تراوایی، مهم‌ترین مشخصه‌های هیدروژل‌هاست. هیدروژل‌های پلیمری شبکه‌ای شده وقتی در آب یا حلال قرار می‌گیرند، متورم می‌شوند، اما حل نمی‌شوند. خاصیت تورم که معمولاً با عنوان درجه تورم برای تعریف هیدروژل به کار می‌رود، به عوامل زیادی مانند چگالی شبکه، ماهیت حلال و پارامترهای برهم‌کنش حلال-پلیمر بستگی دارد. ظرفیت جذب آب هیدروژل به تعداد گروه‌های آب‌دوست و چگالی شبکه‌ای شدن وابسته

لیزوزیم به شکل درون‌تنی (In Vivo) و برون‌تنی (In Vitro) طی دو روز بررسی شد. برای بهبود ظرفیت بارگذاری، پلی ساکارید آنیونی (کندروتین سولفات) نیز داخل هیدروژل بارگذاری شد [۲۱].

۵-۲-۵ شبکه‌ای شدن به روش پرتودهی با انرژی زیاد

به منظور تهیه هیدروژل‌های پلیمری از ترکیبات غیراشباع، پرتودهی با انرژی زیاد مانند پرتوهای گاما و پرتو الکترونی برای آغاز پلیمر شدن به کار گرفته می‌شود. پرتودهی محلول‌های آبی پلیمری موجب تشکیل رادیکال‌ها روی زنجیر پلیمر می‌شود. همچنین، پرتوکافت (Radiolysis) مولکول‌های آب به تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل منجر می‌شود که با حمله به زنجیرهای پلیمر درشت‌رادیکال‌ها تشکیل می‌شوند. ترکیب درشت‌رادیکال‌ها روی زنجیرهای مختلف موجب تشکیل پیوندهای کووالانسی و در نهایت ساختار شبکه‌ای می‌شود. طی پرتودهی، درشت‌رادیکال‌ها می‌توانند با اکسیژن واکنش دهند. از این‌رو، پرتودهی در محیط خنثی با گاز نیتروژن یا آرگون انجام می‌شود. از جمله پلیمرهای شبکه‌ای شده به این روش می‌توان پلی (وینیل الکل)، پلی (اتیلن گلیکول) و پلی (آکرلیک اسید) را نام برد. مزیت روش آغاز با پرتودهی نسبت به روش شیمیایی، به‌دست‌آمدن محصول نسبتاً خالص و بدون آغازگر است [۱۱، ۱۵].

۵-۲-۶ شبکه‌ای شدن با پلیمر شدن رادیکالی آزاد

هیدروژل‌های شبکه‌ای شده شیمیایی از پلیمر شدن رادیکالی آزاد گروه‌های پلیمرشدنی حاصل از پلیمرهای آب‌دوست و نیز پلیمر شدن مخلوط مونومرهای وینیلی تهیه می‌شوند. برای سنتز ژل با این روش، پلیمرهای آب‌دوست طبیعی، سنتزی و نیمه‌سنتزی به کار گرفته می‌شوند. با استفاده از آنزیم‌ها به‌عنوان کاتالیزور گروه‌های متاکریلی در ساختار مونو و دی‌ساکاریدها قرار داده می‌شوند که برای سنتز هیدروژل استفاده می‌شوند. افزون بر این، هیدروژل‌ها با استفاده از پلیمر شدن UV نیز سنتز می‌شوند [۱۵].

۵-۲-۷ شبکه‌ای شدن با استفاده از آنزیم

Griffith و Sperinde روشی جذاب را برای تهیه ژل‌های برپایه پلی اتیلن گلیکول (PEG) با استفاده از آنزیم پیشنهاد دادند. آن‌ها گروه‌های گلوتامینیل را با پلی اتیلن گلیکول تتراهیدروکسی (PEG-Qa) عامل‌دار کردند. افزودن ترانس گلوتامین‌ها (Trans Glutaminases) به محلول‌های

در شکل ۸ برخی از انواع هیدروژل‌ها در کاربردهای زیست‌پزشکی نشان داده شده است. در پژوهشی، هیدروژل با قابلیت تبدیل محرک الکتروشیمیایی به کار مکانیکی و انقباض و آسودگی برگشت‌پذیر در شرایط فیزیکی شیمیایی برای توسعه عضلات مصنوعی ساخته شده است. عملکرد این هیدروژل‌ها شبیه بافت و ماهیچه انسان، اما با محرک الکتریکی انجام می‌گیرد [۶]. Jeong و همکاران [۲۳] نیز هیدروژل‌های کopolymerی PEG-PLGA را براساس مفهوم تشخیص مولکولی با هدف درمان سرطان و تصویربرداری از آن با استفاده از پلیمرهای حساس به نور با خواص پاسخ‌گویی به محرک برای کاربردهای بالقوه زیست‌پزشکی گزارش کردند. آن‌ها پیشنهاد کردند، سامانه رهایش خوب باید قابلیت عبور از غشای



هیدروژل خودترمیم



نانوهیدروژل‌های مهاجم به سلول سرطانی



عدسی تماسی هیدروژل سیلیکونی

شکل ۸ برخی از انواع هیدروژل‌ها در کاربردهای زیست‌پزشکی.

است. ظرفیت نگه‌داری آب در هیدروژل با افزایش تعداد گروه‌های آب‌دوست زیاد و با ازدیاد چگالی شبکه‌ای شدن کم می‌شود. درصد تورم هیدروژل‌ها به‌طور مستقیم با مقدار آب جذب شده متناسب بوده و از ویژگی مهم این ترکیبات در کاربردهای مختلف است [۳]. خواص مکانیکی هیدروژل‌ها نیز به‌ویژه در کاربردهای دارویی و زیست‌پزشکی بسیار مهم است، با تغییر چگالی شبکه‌ای شدن می‌توان به هیدروژلی با خواص مکانیکی مدنظر دست یافت. همچنین، برای کاربرد هیدروژل‌ها در زمینه‌های پزشکی مهم است که هیدروژل، زیست‌سازگار و غیرسمی باشد. آغازگرها، حلال‌های آلی، پایدارکننده‌ها، امولسیون‌کننده‌ها، عوامل شبکه‌ای‌کننده و مونومرهای واکنش‌نداده مصرفی در واکنش پلیمرشدن ممکن است، سمی باشند. از این‌رو، این مواد شیمیایی سمی، به‌ویژه در کاربردهای زیستی، باید به‌کمک فرایندهای تصفیه مانند شست‌وشو با حلال یا دیالیز حذف شوند [۶].

۷ کاربردهای هیدروژل‌ها

هیدروژل‌ها به دلیل خواص و قابلیت‌های منحصر به فرد در صنایع مختلف از جمله غذایی، بسته‌بندی، داروسازی، کشاورزی و به‌عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌ها در کاربردهای زیست‌محیطی و نیز در ساخت دستگاه‌های فنی و الکترونیکی استفاده می‌شوند. در ادامه، به برخی از کاربردهای هیدروژل‌ها به‌طور مختصر اشاره شده است.

۷-۱ هیدروژل‌ها در زیست‌پزشکی

هیدروژل‌ها به دلیل زیست‌سازگاری و جذب مقدار زیادی آب در زمینه‌های زیست‌پزشکی به‌طور موفقیت‌آمیزی استفاده شده‌اند. هیدروژل‌ها رفتار اعضای بدن انسان را در پاسخ به تغییر شرایط محیطی مانند دما، pH، آنزیم و میدان الکتریکی تقلید می‌کنند که موجب استفاده از این ترکیبات در کاشتنی‌ها (Implants)، اندام‌های مصنوعی، گیره‌های رباتی (Robotic Grippers)، دستگاه‌های تشخیصی برای ماهیچه‌های مصنوعی و بسیاری از کاربردهای دیگر شده است. هیدروژل‌ها در سوند ادرای استفاده می‌شوند تا با جلوگیری از کلنی‌شدن باکتری بر سطح، سطحی نرم و لغزنده را برای بهبود زیست‌سازگاری آن فراهم کنند [۶].

عوارض جانبی ناشی از مصرف آن‌هاست. ماهیت نرمی و آب‌دوستی هیدروژل‌ها، این ترکیبات را به‌طور ویژه به‌عنوان سامانه‌های دارورسانی نوین مناسب کرده است. وجود منافذ در هیدروژل‌های پلیمری شبکه‌ای شده موجب قرارگرفتن راحت دارو در این سامانه‌ها می‌شود که به شکل قطعه، میکروذرات، نانوذرات، پوشش یا فیلم برای داروهای آب‌دوست و آب‌گریز استفاده می‌شوند [۵،۲۵]. تخلخل زیاد که از مشخصه هیدروژل‌هاست، امکان بارگذاری دارو درون ماتریس ژل و سپس رهایش آن را در سرعتی از پیش‌طراحی شده فراهم می‌کند. تخلخل هیدروژل به‌راحتی می‌تواند با کنترل چگالی شبکه‌ای شدن و تمایل به آب ماتریس هیدروژل تنظیم شود. هیدروژل‌ها دارو را از محیط‌های ناسازگار مانند وجود آنزیم و pH کم در معده محافظت می‌کنند. رهایش دارو با چند سازوکار شامل کنترل شده با نفوذ، با تورم، با روش شیمیایی یا پاسخ‌گویی محیطی انجام می‌شود. با طراحی مناسب، هیدروژل‌ها می‌توانند در کاربردهای مختلف شامل رهایش پایدار، هدفمند یا رهایش زیست‌مولکول استفاده شوند. همچنین، هیدروژل می‌تواند رهایش دارو را با تغییر ساختار ژل در پاسخ

سلولی، بافت ویژه هدف، تسهیل جذب هسته‌ای، ناسازگاری با تجمع و تخریب آنزیمی و عرضه مواد ژنتیکی را بدون سمیت و پاسخ ایمنی داشته باشد. کاربردهای ویژه در شرایط کنترل شده، هیدروژل‌ها را موضوعی بسیار برجسته در زمینه‌های پژوهشی مختلف ساخته است که ماهیت هوشمندی آن‌ها را تأیید می‌کند. Darsow و همکاران [۲۴] هیدروژل‌های برپایه متیل سلولوز-PEG را گزارش کردند که برای جلوگیری از سوزش و تحریک پوست به‌کار می‌روند. آن‌ها پیشنهاد کردند، این هیدروژل می‌تواند برای رهایش حساسیت‌زها در آزمون پوست استفاده شوند، به‌طوری که وقتی حساسیت‌زهای آزمون در محمل‌های (Vehicle) هیدروژلی قرار داده شدند، محرک‌های پوستی و خراشیدگی پوست کمتری مشاهده شد.

۲-۲ هیدروژل‌ها در دارورسانی

امروزه ابزارهای دارورسانی برپایه هیدروژل‌ها گستره عمده‌ای از زمینه‌های پژوهشی را شامل شده است. هدف از طراحی و کاربرد سامانه‌های دارورسانی، کاهش دفعات مصرف دارو، افزایش اثربخشی و کاهش

جدول ۳ رهایش برخی از انواع داروها به‌کمک سامانه‌های رهایش برپایه هیدروژل‌های مختلف [۳].

دارو	دسته درمانی	سازوکار رهایش
انسولین	هیپوگلیسمی	رهایش پایدار انسولین
هیدروکورتیزون	کورتیکواستروئیدها	رهایش کنترل شده دارو
ریبوفلاوین	ویتامین محلول در آب	رهایش موضعی داروی حساس به pH
سالیسیلیک اسید	ضدانسداد	رهایش داروی حساس به pH
ترینافین هیدروکلرید	ضدقارچ	رهایش کنترل شده دارو
پروپرانولول هیدروکلرید	-	رهایش داروی مدوله شده الکتریکی
۵-فلوئوروراکسیل و سدیم دیکلوفناک	آنتی‌متابولیت، ضدالتهاب	رهایش موضعی دارو
کلاریترومایسین	ضدهلیکوباکتر*	رهایش داروی ویژه معده
آموکسی‌سیلین، مترونیدازول	ضدمیکروب	رهایش داروی ویژه معده
سیمواستاتین (Simvastatin)	کاهش‌دهنده چربی	رهایش کنترل شده دارو

* Anti Helicobacter

سطح پشتی عدسی ایجاد شود. پلیمرشدن به همان روش ریخته‌گری چرخشی انجام می‌شود. در این فرایند عدسی سخت در میان سطوح دو قالب مختلف تولید می‌شود و به محض خشک‌شدن، به شکل منحنی درمی‌آید [۲۶].

روش جایگزین در صنعت عدسی‌های تماسی، تراش-برش است (شکل ۹). در این روش، عدسی‌ها از حبه‌های جامد مواد آبیگری شده تشکیل می‌شوند. مخلوط‌های مونومر مایع معمولاً در مخازن آب طی دوره زمانی به روش توده پلیمر می‌شوند. این نوع پلیمرشدن معمولاً با آغازگرهای رادیکالی شروع می‌شود که با افزایش دما تجزیه می‌شوند. این فرایند موجب تشکیل زنجیرهای پلیمری بلندتر با وزن مولکولی بیشتر می‌شود. برخی از خواص مهم هیدروژل‌های پلیمری برای کاربرد در عدسی‌های تماسی شامل داشتن مقدار انتقال نور کافی، ضریب شکست مناسب، تراوایی اکسیژن کافی، ترشوندگی و تراوایی نسبت به آب، خواص مکانیکی عالی، پایداری و زیست‌سازگاری است [۲۶].

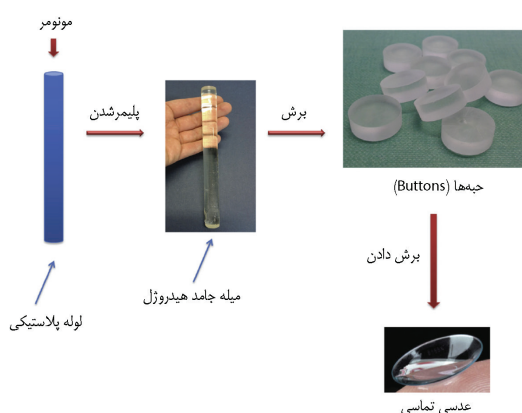
بیشترین پلیمر استفاده شده برای ساخت عدسی‌های چشمی، سیلیکون به شکل هیدروژل بوده که دلیل آن تراوایی این پلیمر نسبت به اکسیژن است. با وجود خطر زیاد کراتیت میکروبی (Microbial Keratitis Risk) طی زمان استفاده طولانی‌مدت از عدسی که در بسیاری از کاربردهای چشم‌پزشکی وجود دارد، عدسی‌های هیدروژل سیلیکونی از نظر عفونت نسبت به سایر هیدروژل‌های معمولی پنج برابر ایمن‌ترند. فقط حدود ۵٪ از داروهای تجویز شده چشمی با قطره‌های چشم زیست‌دسترس پذیر هستند و در حال حاضر قطره‌های چشم برای بیش از ۹۰٪ فرمول‌بندی‌های چشم‌پزشکی در نظر گرفته می‌شوند [۲۷]. زیست‌دسترس پذیری داروهای چشمی را می‌توان با استفاده از سامانه رهایش داروی چشمی برپایه عدسی نرم بهبود داد. هیدروژل‌های پلیمری مختلف زیر برای سامانه‌های رهایش داروی چشمی برپایه عدسی‌های نرم بررسی شده‌اند:

- هیدروژل‌های پلیمری برای عدسی‌های تماسی معمولی به منظور جذب و رهایش داروهای چشمی،
- هیدروژل‌های پلیمری برای عدسی‌های تماسی دوش‌بر (Piggy Back) که با پلیت دارویی (Drug Plate)، دارو یا محلول دارویی ترکیب شده‌اند.
- هیدروژل‌های پلیمری اصلاح سطحی شده برای تثبیت داروها روی سطح عدسی تماسی،
- هیدروژل‌های پلیمری برای جادادن دارو در ساختار کلونیدی پراکنده در عدسی،

به محرک‌های محیطی مانند pH، دما، استحکام یونی و میدان الکتریکی کنترل کنند [۱۴]. در جدول ۳ رهایش برخی از انواع داروها به کمک سامانه‌های رهایش برپایه هیدروژل‌های مختلف فهرست شده است.

۷-۳ هیدروژل‌ها در عدسی‌های تماسی

Lim و Wichterle برای اولین بار استفاده از شبکه‌های آبدوست پلی (۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات)، PHEMA، را به عنوان مواد زیست‌سازگار سنتزی مفید در کاربردهای عدسی‌های تماسی پیشنهاد دادند [۱]. عدسی‌های تماسی برحسب انعطاف‌پذیری به دو نوع سخت و نرم دسته‌بندی می‌شوند. عدسی‌های تماسی سخت به طور عمده برپایه مواد آب‌گریز نظیر پلی‌متیل متاکریلات، PMMA، یا پلی (هگزا-فلوئوروایزوپروپیل متاکریلات)، HFIM، هستند، در حالی که عدسی‌های نرم برپایه هیدروژل‌ها ساخته می‌شوند. عدسی‌های نرم به روش‌های مختلف از جمله ریخته‌گری چرخشی (Spin-Casting)، ریخته‌گری قالبی (Mold-Casting) و تراش-برش (Lathe-Cutting) تولید می‌شوند. در روش‌های ریخته‌گری چرخشی و قالبی مقدار کمی از مخلوط مونومر مایع درون قالب‌های نوری مقعر ویژه به منظور ایجاد عدسی قرار داده می‌شود. طی ریخته‌گری چرخشی، قالب مقعر به منظور تشکیل عدسی چرخانده شده که باعث می‌شود تا مونومر مایع به طور یکنواخت جریان یابد و تمام سطح را بپوشاند. در همین زمان، پلیمرشدن مونومر در دمای زیاد انجام شده و مونومر باقی‌مانده در پایان فرایند به دقت حذف می‌شود. قالب محذب استفاده شده در روش ریخته‌گری قالبی، درون قالب مقعر مات شده دارای مونومر مایع قرار داده می‌شود تا



شکل ۹ طرحی از روش تراش-برش [۲۶].

(Substrates) با آنزیم‌های تثبیت شده گزارش شده‌اند. مشاهده شد، تبدیل استروئید در ژل‌های بسیار آب‌گریز به دلیل جداسازی زیاد استروئیدهای نامحلول در آب، بیشتر است [۶].

۷-۵ هیدروژل‌ها در فناوری‌های جداسازی

امروزه به دلیل تخلیه مقادیر زیاد و متنوع از رنگینه‌های استفاده شده در پلاستیک، کاغذ، لوازم آرایشی و بهداشتی و صنایع نساجی به محیط که اغلب زیست‌تخریب‌ناپذیر، سمی و سرطان‌زا هستند، آلودگی آب مشکل چالش‌برانگیز زیست‌محیطی است. معمولاً رویکردهای متداول نظیر لخته‌سازی، ته‌نشینی شیمیایی، استخراج با حلال، جداسازی غشایی و عمل‌آوری زیستی برای حذف این رنگینه‌ها از پساب‌های صنعتی به‌کار گرفته می‌شوند که همیشه کارآمد نیستند. از این‌رو، جذب، روشی مؤثر و مقرون به‌صرفه برای حذف این رنگینه‌ها با ویژگی‌های مانند انعطاف‌پذیری در انتخاب جاذب مناسب و بهره‌برداری و تهیه پساب مناسب برای استفاده مجدد در نظر گرفته می‌شود. بنابراین، به‌تازگی تلاش‌ها برای تهیه غشاهایی با سرعت جذب و دفع سریع، جداسازی آسان، ظرفیت‌های بازسازی و جذب زیاد به‌شدت افزایش یافته است. به‌طور مشابه، یون‌های فلزات سنگین، که بسیار سمی، زیست‌تخریب‌ناپذیر و سرطان‌زا هستند، نیز به‌عنوان آلاینده‌های آب در نظر گرفته می‌شوند. انواع روش‌های گرمایی، فیزیکی، شیمیایی، زیستی و الکتریکی برای عمل‌آوری آن‌ها به‌کار گرفته شده است [۶]. انواع مختلف جاذب‌های هیدروژلی براساس منابع تجدیدپذیر در مراجع گزارش شده‌اند [۲۸].

۷-۶ هیدروژل‌ها در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی

در حال حاضر، چند گروه پژوهشی و نیز شرکت‌های صنعتی در سراسر جهان در حال گسترش راه‌حل‌های جدید بسته‌بندی دوست‌دار محیط زیست به منظور بهره‌وری از مزایای زیست‌محیطی زیست‌پلیمرها در کاربردهایی از جمله بسته‌بندی مواد غذایی هستند. زیست‌پلیمرها به‌طور مستقیم از زیست‌موادی نظیر پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها و لیپیدها استخراج می‌شوند. همچنین، برخی از هیدروژل‌ها با سنتز شیمیایی کلاسیک

- هیدروژل‌های پلیمری دارای لیگاند یونی و - هیدروژل‌های پلیمری نقش برجسته مولکولی (Molecularly Imprinted) که برای یک داروی معین در عدسی تماسی، تمایل و گزینش‌پذیری زیادی را به‌وجود می‌آورد. موفقیت درمان بیماری‌های چشم با داروهای چشمی به‌شدت به دست‌یابی به غلظت کافی دارو در قرنیه برای دوره زمانی کافی بستگی دارد، اما رهایش معمولی دارو به‌کمک قطره چشم که در حال حاضر برای بیش از ۹۰٪ فرمول‌بندی‌های چشم پزشکی در نظر گرفته می‌شود، بسیار ناکارآمد و در برخی از موارد به عوارض جانبی جدی منجر می‌شود. پس از تزریق در چشم، دارو با سیال موجود در فیلم اشک (Tear Film) مخلوط می‌شود و زمان اقامت کوتاهی حدود ۲ دقیقه در فیلم دارد. عدسی‌های هیدروژل سیلیکونی می‌توانند برای رهایش داروهای چشم‌پزشکی به‌مدت طولانی از ۱۰ روز تا چند ماه طراحی شوند [۲۷].

۷-۴ هیدروژل‌ها در زیست‌فناوری

بسیاری از روش‌های شناسایی و تجزیه‌ای متداول حساسیت تشخیص زیاد دارند. اما، اغلب آن‌ها به دلیل داشتن روش چندمرحله‌ای گران و زمان‌بر هستند. طبق تعریف آیوپاک، زیست‌حسگر عبارت از مجموعه ابزارهایی است که با استفاده از واکنش‌های زیست‌شیمیایی ویژه، به‌واسطه آنزیم‌ها، بافت‌ها، سلول‌ها یا هر عنصر شیمیایی ماده مدنظر را معمولاً به شکل الکتریکی، اپتیکی یا گرمایی آشکار می‌کند. هیدروژل‌ها به‌عنوان غشاهای ماتریس فوری در حسگرها با سختی، کشسانی، نفوذ گزینشی آنالیت و ضریب شکست مدنظر به‌کار گرفته شده‌اند. هیدروژل‌های هوشمند برای تغلیظ محلول‌های آبی رقیق درشت‌مولکولی شامل پروتئین‌ها و آنزیم‌ها بدون اختلال در فعالیت آنزیم با تنظیم دما یا pH محیط بسته به اندازه و بار خالص استفاده شده‌اند. هیدروژل‌های هوشمند در محلول‌ها با سازوکار تورم و جمع‌شدگی برگشت‌پذیر در پاسخ به تغییری کوچک در شرایط محیطی، همچنین در دستگاه‌های تصفیه به‌کار گرفته می‌شوند. تثبیت مواد جاذب روی هیدروژل‌هایی مانند آگاروز و ژل کلسیم آلزینات برای جلوگیری از تشکیل جرم (Fouling) جاذب به‌وسیله آلاینده‌های کلوئیدی مؤثر است. با تغییر رفتار تورم، هیدروژل‌ها برای کنترل واکنش‌های بسترها

پروتئین-پلی ساکارید برای کاربردهای بسته بندی مواد غذایی با مزایا و معایب ویژه هر یک گزارش شده است. از کاربردهای نویدبخش هیدروژل‌ها در صنایع بسته بندی غذایی می توان به بسته بندی بهبود یافته (با خواص سدگری گاز و رطوبت)، بسته بندی ضدباکتری، پایش شرایط محصول، نانوافزودنی‌ها، عمر انباری افزایش یافته (Enhanced Shelf Life)، حفاظت در برابر اکسایش و ماسک کردن (Task Masking) اشاره کرد [۶].

۷-۷ هیدروژل‌ها در صنایع کشاورزی

به تازگی رویکرد جالبی شامل رهایش کنترل شده مواد مغذی از هیدروژل‌های بارگذاری شده با کود به داخل محصولات زراعی بررسی شده است. بخش زیادی از کود اعمال شده به خاک با شست و شو، به طور عمده در خاک‌های بسیار متخلخل، در اثر فرایند شیمیایی و باران بیش از حد از دست می رود. تعدادی پلی ساکاریدهای مختلف مانند کیتوسان، پکتین و

(مانند پلی لاکتیک اسید) تولید شده که در توسعه ساختارهای جدید برای گسترش کاربردهای بسته بندی غذایی از زیست پلیمرها استفاده می شوند، اما به دلیل گرانی، استحکام کم و مقاومت ضعیف در برابر آب از مواد پزشکی عقب افتاده است [۶].

تا این اواخر، بیشتر روش‌های به کار رفته برای غلبه بر این عوامل محدودکننده شامل آمیخته سازی پلیمرهای طبیعی و سنتزی یا وارد کردن پرکننده های غیرآلی بود. به عنوان روش جایگزین، هیدروژل‌ها فرصت‌های جدیدی را برای طراحی مواد بسته بندی از زیست پلیمرهای کارآمد با خواص مطلوب عرضه کرده اند.

پلی ساکاریدهای خطی سفت و سخت مانند پکتین و صمغ زانتان، هنگامی که با پروتئین مخلوط می شوند، به تشکیل کمپلکس‌هایی با خواص مناسب برای تولید ژل به شکل ورق، غشا و پوشش تمایل دارند. در جدول ۴ ترکیب‌های مختلف

جدول ۴ ترکیب‌های مختلف پروتئین-پلی ساکارید برای تولید ساختارهای کامپوزیتی در کاربردهای بسته بندی مواد غذایی [۶].

مزایا و معایب	روش تولید	شکل ظاهری	کاربرد	هیدروژل
پایداری کلونیدی، پراکنش شفاف	تجمع الکتروستاتیک	فیلم	لفاف پیچی مواد غذایی	بتا لاکتوگلوبولین- پکتین
استحکام کششی زیاد، خواص نوری ضعیف	ریخته گری هواخشک	فیلم	بسته بندی مواد غذایی	نشاسته سلولوز
ضدمیکروب، ضخامت پوشش دهی زیاد	غوطه وری	پوشش	پوشش محافظ محصول	کیتوسان-پکتین
سدگری اکسیژن، تیرگی	اکستروژن	فیلم	ریخته گری خوراکی	ژلاتین-آلژینات
ضدمیکروب، انحلال پذیر	ریخته گری حلالی	پوشش	بسته بندی ضدمیکروبی	کیتوسان- ژلاتین
شفافیت زیاد	ریخته گری هواخشک	فیلم	پوشش مواد غذایی	ژلاتین- پکتین
سدگری بخار آب- جدایی فاز	ریخته گری هواخشک	فیلم	بسته بندی حساس به رطوبت	متیل سلولوز-پروتئین آب پنیر
انتقال بخار آب، انعطاف پذیری ضعیف	غوطه وری نشاسته در محلول ژئین	فیلم	بسته بندی داخلی	ژئین- نشاسته
پایداری گرمایی، سفتی، رنگ تیره	ریخته گری هواخشک	فیلم	زیست فیلم خودبارور (Self-fertilizing Biofilm)	ژلاتین- باگاس نیشکر

زمینه‌های پژوهشی در این صنعت است. بازار صنعت آرایشی از لحاظ ابعاد و عرضه محصول در حال افزایش است. از دلایل این رفتار، مسیر طولانی دریافت تأییدیه لازم برای وسایل پزشکی، روش‌های پزشکی، داروها یا زیست‌مولکول‌هاست تا اجازه فروش آن‌ها در بازار داده شود. مهم‌ترین عامل مورد ارزیابی برای تأیید کاربرد محصول در صنایع آرایشی و بهداشتی شاخص تحریک اولیه (Primary Irritation Index, PII) است. به دست آوردن این شاخص برای پوست و چشم ساده است. در واقع، برای هر سطح PII یک اثر معین مطابقت داده می‌شود. با توجه به اینکه اکثر هیدروژل‌های مصرفی در این زمینه برای کشت سلول‌ها و سایر کاربردهای زیست‌پزشکی استفاده می‌شوند، جای تعجب نیست که شاخص تحریک آن‌ها کمترین مقدار باشد. بنابراین شرکت‌ها، با سرمایه‌گذاری نسبتاً کوچک، قادر به راه‌اندازی خط تولید محصولات جدید آرایشی بر پایه هیدروژل‌ها، با نام ماسک‌های زیبایی هستند که معمولاً با کلاژن مهندسی شده، هیالورونیک اسید و پلی‌وینیل پیرولیدون (Pecogel) ساخته می‌شوند. این ماسک‌ها پوست را آبرسانی کرده، کشسانی آن را تقویت می‌کنند و آثار ضدپیری را افزایش می‌دهند. Pecogel تولید شده توسط شرکت Phoenix Chemicals انتخاب گسترده‌ای از هیدروژل‌ها، بر پایه پلی‌وینیل پیرولیدون، با تفاوت در ترکیب یا روش شبکه‌ای شدن است. Pecogel‌ها برای مقاصد لوازم آرایشی مانند کرم ضدآفتاب یا ریمل مژه مناسب هستند. افزون بر این، در برخی از ترکیبات تجاری موجود مانند ماسک صورت Hydro Gel محصول شرکت Fruit and Passion Boutiques، اثر مرطوب‌کنندگی این ژل‌های پلیمری آلی با سامانه‌های بسیار پیچیده رهایش دارو ترکیب شده است که به منظور رهایش زیست‌مولکول‌هایی نظیر ویتامین C یا B3 توسعه یافته‌اند [۶،۲۷]. صنعت لوازم آرایشی و بهداشتی، پیشگام استفاده از هیدروژل است، کاپلیمر MAA-co-EGMA حساس به pH برای رهایش داروهای آرایشی نظیر آرتین، آدنوزین و نیاسین آمید، توسعه یافته‌اند که مولکول‌های شناخته شده‌ای برای درمان چین و چروک و به‌عنوان روشن‌کننده پوست هستند. در این هیدروژل‌ها نفوذپذیری با پاسخ به تغییرات pH تغییر می‌کند. در pH برابر ۴، هیدروژل، داروها را درون ماتریس نگه می‌دارد، هنگام تماس با پوست، در pH برابر ۶ و بیشتر با افزایش

کربوکسی متیل سلولوز برای تهیه هیدروژل‌ها به‌عنوان سامانه رهایش کود برای تقویت خاک استفاده شده‌اند. در این زمینه، پژوهش‌های بسیاری انجام شده است. Demitri و همکاران [۲۹] کاربرد هیدروژل‌های بر پایه سلولوز را با سه فرمول‌بندی مختلف، شامل شبکه‌ای شده با کربودی‌ایمید، به‌عنوان حامل برای رهایش پایدار و کنترل شده آب و به‌عنوان مواد مغذی در مناطق خشک و بیابانی بررسی کردند. مزیت اصلی این است که هیدروژل‌ها رهایش آب ذخیره شده را به محض خشک شدن خاک کنترل کرده و رطوبت خاک را طی زمان نسبتاً طولانی حفظ می‌کنند. افزون بر این، وجود هیدروژل، تخلخل خاک را افزایش می‌دهد و اکسیژن‌رسانی بهتری را برای ریشه‌های گیاه فراهم می‌کند. Parvathy و همکاران [۳۰]. اثر هیدروژل‌های بر پایه پلی (آکریل‌آمید) -g-نشاسته کاساوا (Cassava) را بر خواص زیستی و فیزیکی شیمیایی خاک مطالعه کردند. همچنین، آن‌ها اثر همان هیدروژل بر متغیرهای رشد فلفل قرمز (Capsicum annum L) را در فواصل آبیاری مختلف بررسی کردند. نتایج نشان داد، مقدار حفظ رطوبت در خاک به غلظت ماتریس‌های ابرجاذب وابسته است که رهایش کنترل شده بهتر آب جذب شده را فراهم می‌کند. همچنین آن‌ها نشان دادند، این هیدروژل‌ها گزینه‌های بالقوه‌ای هستند که به‌عنوان راهکاری در برابر تغییرات آب و هوای جهانی به‌کار گرفته می‌شوند، زیرا این ترکیبات می‌توانند خواص خاک را به‌ویژه در شرایط کاهش دسترس‌پذیری به رطوبت بهبود بخشند. آن‌ها نتیجه گرفتند، این ماتریس‌ها خواص آهسته‌رهش عالی و ظرفیت خوب نگه‌داری آب دارند که این ویژگی‌ها کاربردهای بالقوه این هیدروژل‌ها را در کشاورزی برای کاهش هدررفت کودها (Loss of Fertilizers) و بهبود دسترس‌پذیری آب نشان می‌دهد. همچنین، چند فرمول‌بندی رهایش کنترل شده بر پایه پلی‌ساکاریدها محتوی ماتریس‌های هیدروژلی گزارش شده است. مزیت اصلی پلی‌ساکاریدها نسبت به پلیمرهای سنتزی دوست‌داری محیط زیست، ظرفیت نگه‌داری زیاد، ارزانی و زیست‌تخریب‌پذیری است [۶].

۷-۸ هیدروژل‌ها در صنایع آرایشی و بهداشتی

توسعه پیوسته مواد تشکیل‌دهنده جدید برای تولید لوازم آرایشی و محصولات مراقبت شخصی از مهم‌ترین

نفوذپذیری، داروها آزاد می‌شوند. این رفتار به یونش-یون‌زدایی گروه‌های کربوکسیلیک MAA نسبت داده شده است [۲۷].

۷-۹ هیدروژل‌ها در ازدیاد برداشت نفت

امروزه، نفت و گاز به‌عنوان حیاتی‌ترین منابع سوختی بشر به‌شمار می‌آیند. با توجه به محدودیت منابع و نیز مشکلات اکتشاف، تولید و بهره‌وری منابع هیدروکربنی، توسعه فناوری‌های جدید برای ازدیاد برداشت نفت (Enhanced Oil Recovery, EOR) بسیار ضروری است. از مشکلات اساسی که در حفاری‌های پیشرفته در نتیجه سیلاب‌زنی آب (Flooding) در طولانی‌مدت رخ می‌دهد، تولید آب اضافی است. این پدیده معمولاً به افزایش مقدار خوردگی و مشکلات زیست‌محیطی و در نهایت به بسته‌شدن چاه‌هایی منجر می‌شود که هنوز دارای حجم قابل توجهی هیدروکربن هستند. برای کاهش تولید آب اضافی و افزایش تولید هیدروکربن‌ها، فناوری‌ها و راهکارهای مختلف به‌کار گرفته می‌شوند. از راهکارهای مؤثر می‌توان به تزریق هیدروژل‌ها به‌ویژه هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی برپایه پلیمرهای طبیعی مانند نشاسته، کربوکسی متیل سلولوز و زانتان و پلیمرهای سنتزی آکریل آمیدی اشاره کرد که موجب اصلاح یا مسدود کردن مسیرهایی با نفوذپذیری آب زیاد می‌شوند. هیدروژل‌های آکریل آمیدی به دلیل گرانشی زیاد و مقرون به صرفه بودن در زمینه ازدیاد برداشت نفت بسیار مورد توجه فرار گرفته‌اند [۳۱]. از طرفی با توجه به سمیت، نگرانی‌های زیست‌محیطی و آلودگی بالقوه آب‌های زیرزمینی و چاه‌ها به‌ویژه با مواد شیمیایی زهکشی، نیاز به کاهش استفاده از مواد شیمیایی در عملیات ازدیاد برداشت نفت موضوعی اجتناب‌ناپذیر است. از این‌رو، هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی برپایه آکریل آمید فقط با خاک‌رس طبیعی و بدون استفاده از شبکه‌سازهای شیمیایی متداول طراحی

شدند. یادآور می‌شود، قیمت شبکه‌سازهای شیمیایی به مراتب بیشتر از خاک‌رس طبیعی است. خواص مکانیکی و رئولوژی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی طراحی شده نشان داد، این هیدروژل‌ها برای کاربردهای ازدیاد برداشت نفت در دمای زیاد مناسب هستند [۳۲].

۸ نتیجه‌گیری

ماتریس‌های هیدروژلی شامل محدوده گسترده‌ای از پلیمرهای طبیعی و سنتزی هستند که با داشتن انواع مختلف از پیوندهای فیزیکی و شیمیایی و قابلیت جذب در شبکه متخلخل هیدرولیکی، به‌عنوان مواد امیدبخش در زمینه‌های مختلف مورد توجه هستند. در دهه‌های گذشته، پیشرفت‌های شایان توجهی در زمینه هیدروژل‌ها به‌عنوان زیست‌مواد کاربردی انجام شده است. امروزه، هیدروژل‌ها به‌طور گسترده نقش مهمی در تولید محصولات نظیر عدسی‌های تماسی، محصولات بهداشتی و زخم‌پوش‌ها ایفا می‌کنند. اما، تولید هیدروژل‌های تجاری در مهندسی بافت و رهایش دارو همچنان محدود است. داربست‌ها و ابزارهای رهایش داروی بسیاری برپایه هیدروژل‌ها طراحی و مطالعه شده و در بعضی موارد حتی ثبت اختراع شده‌اند، اما تعداد کمی از آن‌ها به بازار رسیده‌اند. توسعه بیشتری برای تولید هیدروژل‌های تجاری در این دو زمینه انتظار می‌رود، اما هزینه‌های زیاد تولید، علت اصلی محدودیت برای تجاری‌شدن بیشتر آن‌هاست. پیشرفت‌های اخیر در زمینه علوم و فناوری پلیمر به توسعه انواع مختلف هیدروژل‌ها منجر شده است. اما با وجود تمام خواص مفید هیدروژل‌ها، هنوز چالش‌های زیادی برای غلبه به منظور انتقال بالینی وجود دارد. آینده‌پژوهی در این زمینه بر انتقال مطالعات پیش‌بالینی امیدبخش و زیست‌فرایندها برای تغییر زندگی با قابلیت افزایش کیفیت زندگی و سالمندی سالم در مقیاس جهانی متمرکز خواهد بود.

مراجع

1. Wichterle O. and Lim D., "Hydrophilic Gels in Biologic Use," *Nature*, 185,117-118, **1960**.
2. Nagam S.P., Jyothi A.N., Poojitha J., Aruna S., and Nadendla R.R., "A Comprehensive Review on Hydrogels," *Int. J. Curr. Pharm. Res.*, 8, 19-23, **2016**.
3. Morkhande V.K., Pentewar R.S., Gapat S.V., Sayyad S.R., Amol B.D., Sachin B., and Sandip K., "A Review on Hydrogel," *Indo Am. J. Pharm. Res.*,6, 4678-4689, **2016**.
4. Ganji F. and Vasheghani-Farahani E., "Hydrogels in Controlled Drug Delivery Systems," *Iran. Polym. J.*, 18, 63-88, **2009**.
5. Zohuriaan-Mehr M.J. and Kabiri K., "Super-absorbent Polymer Materials: A Review," *Iran. Polym. J.*, 17, 451-477, **2008**.
6. Ullah F., Bisyrul M., Othman H., Javed F., Ahmad Z., and Akil H.M., "Classification, Processing and Application of Hydrogels: A Review," *Mater. Sci. Eng., Part C*, 57, 414-433, **2015**.
7. Laftah W.A., Hashim S., and Ibrahim A.N., "Polymer Hydrogels: A Review," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 50, 1475-1486, **2011**.
8. Mathur A.M., Moorjani S.K., and Scranton A.B., "Methods for Synthesis of Hydrogel Networks: A Review," *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.*, C36, 405-430, **1996**.
9. Ahmad E.M., "Hydrogel: Preparation, Characterization, and Applications: A Review," *J. Adv. Res.*, 6, 105-121, **2015**.
10. Shetye S.P., Godbole A., Bhilegaokar S., and Gajare P., "Hydrogels: Introduction, Preparation, Characterization and Applications," *Human J.*, 1, 105-121, **2015**.
11. Shetye S.P., Godbole A., Bhilegaokar S., and Gajare P., "Hydrogels: Introduction, Preparation, Characterization and Applications," *Int. J. Soc. Res. Methodol.* 1, 47-71, **2015**.
12. Lipatov Y.S., "Polymer Blends and Interpenetrating Polymer Networks at the Interface with Solids," *Prog. Polym. Sci.*, 27, 1721-1801, **2002**.
13. Hoffman A.S., "Hydrogels for Biomedical Applications," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 64, 18-23, **2012**.
14. Qiu Y. and Park K., "Environment-sensitive Hydrogels for Drug Delivery," *Adv. Drug Rev.*, 53, 321-339, **2001**.
15. Akhtar M.F., Hanif M., and Ranjha N.M., "Methods of Synthesis of Hydrogels: A Review," *Saudi Pharm. J.*, 554-559, 24, **2016**.
16. Hunt J.A., Chen R., van Veen T., and Bryan N., "Hydrogels for Tissue Engineering and Regenerative Medicine," *J. Mater. Chem. B*, 2, 5319-5338, **2014**.
17. Cappello J., Crissman J., Dorman M., Mikolajczak M.,Textor G., Marquet M., andFerrari F., "Genetic-Engineering of Structural Protein Polymers," *Biotechnol. Prog.*, 6, 198-202, **1990**.
18. Cappello J., Crissman J.W., Crissman M., Ferrari F.A.,Textor G.,Wallis O.,Whitledge J.R.,Zhou X., Burman D., Aukerman L., and Stedronsky E.R., "In-situ Self-assembling Protein Polymer Gel Systems for Administration, Delivery, and Release of Drugs," *J. Control. Rel.*, 53, 105-117, **1998**.
19. Omidian H. and Park K., Hydrogels, *Fundamentals and Applications of Controlled Release Drug Delivery, Advances in Delivery Science and Technology*, Siepmann J. (Ed.), CRS, **2012**.
20. Gulrez S.K.H., Al-Assaf S., and O Phillips G., Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications, *Progress in Molecular and Environmental Bioengineering - From Analysis and Modeling to Technology Applications*, Carpi A. (Ed), In Tech, **2011**.
21. Kuijpers A.J., Engbers G.H.M., Meyvis T.K.L., de Smedt S.S.C., Demeester J., Krijgsveld J.,Zaat S.A.J., Dankert J., and Feijen J., "Combined Gelatin-Chondroitin Sulfate Hydrogels for Controlled Release of Cationic Antibacterial Proteins, *Macromolecules*, 33, 3705-3713, **2000**.
22. Sperinde J.J. and Griffith L.G., "Synthesis and Characterization of Enzymatically-Crosslinked-Poly(ethylene glycol) Hydrogels," *Macromolecules*, 30, 5255-5264, **1997**.

23. Jeong B. and Gutowska A., "Lessons from Nature: Stimuli-responsive Polymers and Their Bio-medical Applications," *Trends Biotechnol.*, 20, 305-311, **2002**.
24. Darsow U., Vieluf D., and Ring J., "Atopy Patch Test with Different Vehicles and Allergen Concentrations: An Approach to Standardization," *J. Allerg. Clinic. Immunol.*, 95, 677-684, **1995**.
25. Khoee S. and Kardani M., "Hydrogels as Controlled Drug Delivery Carriers," *Polymerization*, 2, 16-27, **2013**.
26. Calò E. and Khutoryanskiy V.V., "Biomedical Applications of Hydrogels: A Review of Patents and Commercial Products," *Eur. Polym. J.*, **2014**.
27. Chirani N., Yahia L., Gritsch L., Motta F.L., Chirani S., and Faré S., "History and Applications of Hydrogels," *J. Biomed. Sci.*, 4, **2015**.
28. Ghasemzadeh H., and Shidrang S., "Methyl Violet Dye Absorption from Aqueous Solutions by Nanomagnetic Hydrogels Based on κ -Carrageenan and Acrylic Acid," *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 29, 365-376, **2016**.
29. Demitri C., Scalera F., Madaghiele M., Sannino A., and Maffezzoli A., "Potential of Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels as Water Reservoir in Agriculture," *Int. J. Polym. Sci.*, 1-6, **2013**.
30. Parvathy P.C. and Jyothi A., "Rheological and Thermal Properties of Saponified Cassava Starch-g-Poly (acrylamide) Superabsorbent Polymers Varying in Grafting Parameters and Absorbency," *J. Appl. Polym. Sci.*, 131, 1-11, **2014**.
31. Tongwa P., Nygaard R., and Bai B., "Evaluation of a Nanocomposite Hydrogel for Water Shut-Off in Enhanced Oil Recovery Applications: Design, Synthesis, and Characterization," *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, DOI: 10.1002/APP.38258.

واژه‌های کلیدی:

مواد مرکب پلیمری
مواد مرکب هیبریدی
ضربه
عملکرد پرتابی الیاف
پوشش‌های حفاظتی

مروری بر کاربرد مواد مرکب پلیمری در تولید پوشش‌های حفاظتی

مصطفی الماسی زفره^۱، اعظم قاسمی^{۲*}، ستار محمدی اسفرجانی^۳

۱ نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، گروه مهندسی مکانیک، دانش آموخته کارشناسی ارشد
۲ نجف آباد دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، مرکز تحقیقات فناوری های نوین ساخت و تولید
۳ نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، استادیار، گروه مهندسی مکانیک

چکیده ...

نجات جان انسان‌ها در برابر سلاح‌های سرد و گرم از زمان‌های دور، همواره مورد توجه بوده است. پیشرفت فناوری تولید سلاح‌های گرم، مستلزم به روز شدن فناوری تولید پوشش‌های حفاظتی است. برای این منظور دست‌یابی به موادی مقاوم با وزن حداقل، ضروری است. مواد مرکب پلیمری، در چند دهه اخیر به ویژه با توسعه روش‌های نوین تولید، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. پوشش‌های حفاظتی ساخته شده از مواد مرکب، ضمن داشتن وزن کم، از مقاومت بسیار خوبی هم برخوردارند. یکی از مهم‌ترین عوامل مقاومت مواد در برابر ضربه گلوله، حد کشسانی مواد است. مواد مرکب دارای حد کشسانی بالایی هستند که می‌توان با ترکیب این مواد به مواد مرکب هیبریدی دست یافت که از حد کشسانی بسیار بیشتری برخوردارند. در این مقاله ابتدا تاریخچه ساخت پوشش‌های حفاظتی بیان می‌شود و در ادامه، مواد مرکب پرکاربرد در ساخت پوشش‌های حفاظتی و روش‌های بافت آن‌ها، مدل‌های نیمه تحلیلی، پیش‌بینی نفوذ و محدودیت پرتابی معرفی می‌شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

a_ghassemi@pmc.iaun.ac.ir

۱ مقدمه

۱۹۷۱ الیاف کولار را به عنوان جایگزین الیاف نایلون حجیم پرتابی در جلیقه‌های ضدگلوله معرفی کرد. در حال حاضر این لیف یکی از مهم‌ترین الیاف مورد استفاده در تولید پوشش‌های حفاظتی است. در سال ۱۹۸۹ شرکت آلید سیگنال (Allied Signal) رقیبی را برای الیاف کولار به نام اسپکترا (Spectra) به بازار عرضه کرد. در ابتدا از این الیاف برای تولید بادبان کشتی و در حال حاضر از منسوج بی‌بافت حاصل از آن برای تهیه جلیقه ضدگلوله استفاده می‌شود. الیاف پلی‌اتیلن، بسیار سبک و دارای مقاومت زیاد هستند [۳، ۴].

با ظهور مواد جدید و فناوری نانو پیشرفت‌های بیشتری به منظور افزایش کارایی زره‌ها در مقابل تهدیدهای بسیار بالای پرتابی قابل پیش‌بینی است. برای سال‌های متعددی نایلون به علت نسبت استحکام به وزن بالایی که دارد به عنوان لیف مقاوم پرتابی مطرح بوده است و می‌تواند با تعداد لایه‌های کافی برای کاهش ضربه ناشی از ترکش‌های تیز و پرتابه‌های انفجاری به کار رود. با پیشرفت علم پلیمر، الیاف پلی‌امید با خاصیتی بالا، الیاف آرامید و الیاف پلی‌اتیلن خطی با چگالی بالا (HDPE) برای کاربردهای مقاوم پرتابی تولید شدند [۵]. لانگدان و همکاران در سال ۲۰۰۷ پاسخ انواع چند لایه‌های (GLARE) را به بارهای انفجاری یکنواخت بررسی کردند. شیوه تخریب مشاهده شده شامل جدایش لایه‌ها، تغییر شکل پلاستیک، کمانش داخلی و پارگی لایه فلزی بود. مهم‌ترین نتیجه به دست آمده، ارتباط خطی میان تغییر مکان جبهه جلو و پشت صفحات بود [۶]. لانگدان و همکاران در پژوهش بعدی، شیوه تخریب هر صفحه را معین کردند. این شیوه شامل جدایش لایه‌ها، تغییر مکان پلاستیک بزرگ، شکست الیاف و ترک خوردگی فاز زمینه بود [۷]. در ادامه ابتدا خواص مواد مرکب لایه‌ای بیان می‌شود و در پایان روش‌های بافت پارچه‌های مورد استفاده در پوشش‌های حفاظتی ارائه می‌شود.

۲ مروری بر خواص مواد مرکب لایه‌ای

مواد مرکب، ترکیب دو یا چند ماده، در مقیاس میکروسکوپی هستند تا مواد جدیدی را با خواص افزایش یافته نسبت به هر یک از مواد تشکیل دهنده ایجاد کنند [۸]. پلیمر تقویت‌شده لیفی شکل (FRP) ماده تشکیل دهنده زمینه پلیمری تقویت شده با الیاف

پوشش‌های حفاظتی مانند جلیقه‌های ضدگلوله، پوشش‌های نوین و سبکی هستند که برای حفاظت قسمت‌های حیاتی بدن انسان در برابر صدمات ناشی از سلاح گرم طراحی شده‌اند. جلیقه ضدگلوله که به بسیاری از چنین پوشش‌های حفاظتی نسبت داده می‌شود، اصطلاح نادرستی است، چون کاملاً از انسان در برابر اصابت گلوله محافظت نمی‌کند. به همین لحاظ عبارت «جلیقه‌های مقاوم در برابر گلوله» برای این پوشش‌ها مناسب‌تر است. به طور کلی کشورها در گذشته دارای فرهنگ‌های متفاوتی برای پوشش و حفاظت بدن در جنگ بودند. مردم یونان قدیم (شهر مسین) در قرن ۱۶ قبل از میلاد و ایرانیان و یونانی‌ها در قرن ۱۵ قبل از میلاد از حداقل ۱۴ لایه پارچه کتان، ساکنین جزایر میکرونزی واقع در اقیانوس آرام تا قرن ۱۹ از پارچه تهیه شده از الیاف نارگیل و در بعضی از کشورها از پوست حیوانات استفاده می‌کردند. نوع دیگری از زره‌ها به صورت نیم‌تنه‌های بدون آستین بود که از قطعات مستطیل شکل کوچک آهنی یا صفحات فلزی پرچ شده بر روی نوارهای چرمی ساخته می‌شد و مثل کاشی‌های پوشش بام، روی یکدیگر قرار می‌گرفت. این پوشش‌ها زمینه‌ای برای تولید جلیقه‌های ضدگلوله امروزی بودند. بررسی کارایی پوشش‌ها در برابر سلاح‌های گرم به طور چشم‌گیری تا جنگ داخلی آمریکا، جنگ جهانی اول و دوم ادامه یافت تا در سال ۱۹۴۰ با تحول در صنعت پلاستیک جلیقه‌هایی با کارایی مطلوب تولید شد، که توسط افراد نظامی و مجریان قانون مورد استفاده قرار گرفت. این جلیقه‌ها از جنس نایلون همراه با لایه‌هایی از الیاف شیشه، فولاد، سرامیک، تیتانیوم، دارون (Doron) و مواد مرکبی از جنس الیاف شیشه و سرامیک تهیه شد که مواد مرکب از کارایی بهتری برخوردار بودند. از این نوع نایلون تا سال ۱۹۷۰ برای تهیه جلیقه‌های ضدگلوله استفاده می‌شد. در سال ۱۹۶۵ شرکت دوپانت (Du Pont)، پارچه‌ای از الیاف پلیمر مایع پلی-پارافنیل ترفتالامید با نام تجاری کولار (از خانواده آرامید) تولید تولید کرد. در ابتدا کولار در صنعت لاستیک‌سازی و سپس در تولیدات گوناگونی مثل طناب، واشر و قسمت‌های مختلف هواپیما و قایق، مورد استفاده قرار گرفت [۱، ۲].

دارد. الیاف معمولی با عملکرد بالا عبارتند از: شیشه، کربن، پلی‌اتیلن با وزن مولکولی بالا (HWMPE)، پلی‌فنیلن‌بنزو بیسوکسازول (PBO)، و M5. جدول ۱ خصوصیات اصلی و خواص مکانیکی الیاف با عملکرد بالا را به طور خلاصه مقایسه کرده است.

۲-۲ آرامید

الیاف آرامید شامل زنجیره‌های مولکولی طولانی از ترفتالامید پلی-پارافنیلن هستند [۱۱]. دو نوع لیف آرامید با نام تجاری وجود دارد: کولار و توارون. کولار توسط دوپونت در سال ۱۹۶۵ تولید شد و چند سال بعد توارون توسط آزکو تولید شد [۱۲]. الیاف آرامید دارای ساختار بلوری هستند به طوری که تشکیل زنجیره بلندی از پلی‌آمید مصنوعی را می‌دهند که در آن ۹۰ درصد از ارتباط آمید (-CO-NH-) به طور مستقیم به دو حلقه آروماتیک متصل است که این امر سختی لیف را بسیار بالا می‌برد (شکل ۱) الیاف تولید شده به روش روزنرانی (Extrusion) که به صورت رشته‌های به هم تابیده فرونشانی (Quench) شده‌اند، با کنترل

است. الیاف و فاز زمینه هر دو نقش اساسی در خواص نهایی مواد مرکب دارند، الیاف باعث تقویت و سختی و ماده مرکب و فاز زمینه باعث محافظت و انتقال بار بین الیاف می‌شود.

۲-۱ الیاف

صفحات مقاوم در برابر برخوردکننده، از الیافی که دارای عملکرد بالایی هستند تولید می‌شوند. این الیاف دارای خواص منحصر به فردی هستند که مجموعه آن‌ها را از سایر الیاف ساخته دست انسان که در کاربردهای صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند، جدا می‌کند. الیافی با عملکرد بالا برای اهداف و کاربردهای خاصی که نیاز به خواص مخصوصی دارند، به صورت مهندسی تولید شده‌اند. برای محافظت در برابر برخوردکننده در علم هوانوردی نیاز است تا خواصی مانند: سختی بالا، مقاومت نهایی بالا، کرنش زیاد در مقابل شکست، چگالی پایین، سرعت صوت بالا (مدول بالا و چگالی پایین)، خواص استحکامی تقریباً یکسان بین تک تک الیاف، ایستایی و ثبات در حین استفاده، طول بلند نسبت به میزان قطر را دارا باشند. انواع مختلفی از الیاف با خواص خوب در مقابل برخوردکننده‌ها وجود

جدول ۱ خواص اصلی الیاف متداول با عملکرد بالا [۹ و ۱۰].

الیف	نوع لیف	چگالی ρ (g/cm ³)	مدول کشش طولی E (MPa)	استحکام کششی طولی σ (GPa)	کشیدگی شکست (%)
کولار ۲۹	آرامید	۱/۴۴	۷۰	۲۹۲۰	۳/۶۰
کولار ۴۹	آرامید	۱/۴۴	۱۱۲	۳۰۰۰	۲/۴۰
کولار ۱۴۹	آرامید	۱/۴۷	۱۷۹	۳۴۵۰	۲/۰۰
کولار ۱۴۹	آرامید	۱/۴۷	۸۳	۳۴۰۰	۳/۵۵
کولار KM2	آرامید	۱/۴۵	۱۲۰	۳۵۰۰	۲/۵۰
Twaron	پلی اتیلن	۰/۹۷	۱۱۰	۳۵۰۰	۳/۳۰
Dyneema SK75	پلی اتیلن	۰/۹۷	۱۱۳	۲۵۷۰	۳/۱۰
زیلون AS	PBO	۱/۵۴	۱۸۰	۵۸۰۰	۳/۵۰
زیلون HM	PBO	۱/۵۶	۲۷۰	۵۸۰۰	۲/۵۰
شیشه E-	شیشه	۲/۶۰	۲۲	۳۵۰۰	۴/۷۰
کربن	کربن	۱/۷۵	۲۲۷	۳۸۰۰	۱/۷۶
M5	M5	۱/۷۰	۲۷۱	۵۸۰۰	۱/۴۰

ریسیدن رشته‌ها برای بافته‌شدن انجام گیرد. برای بافتن کولار به منظور تولید پارچه، از ساده‌ترین الگو استفاده می‌شود [۱۵-۱۳].

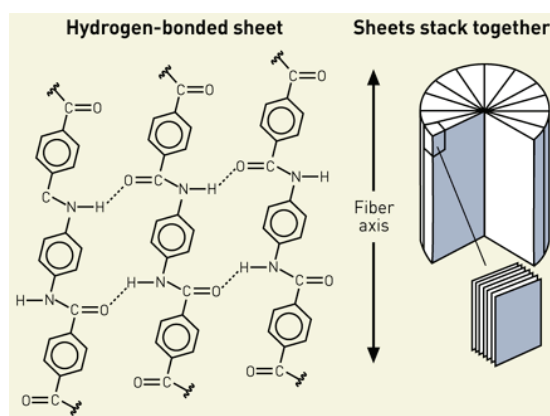
۲-۳ پلی اتیلن

پلی اتیلن با وزن مولکولی بالا (UHWM-PE) را همچنین تحت عنوان پلی اتیلن با مدول یانگ بالا (HMPE) یا پلی اتیلن با عملکرد بالا (HPPE) می‌شناسند، که ساخته شده از زنجیرهای بسیار طولانی، با وزن مولکولی میلیونی است [۱۱]. زنجیرهای بسیار طولانی امکان انتقال بار بیشتر را به پیکره پلیمر با تقویت تعاملات بین مولکولی می‌دهد. این امر منجر به داشتن مواد بسیار سخت، با بالاترین مقاومت ضربه در گرمانرم‌های شناخته‌شده می‌شود [۱۶]. دو نام تجاری اصلی برای الیاف پلی اتیلن وجود دارد: داینیما (Dyneema) و اسپکترا (Spectra) که به ترتیب توسط DSM و هانی ول تولید شده‌اند. DSM روش جدیدی را در سال ۱۹۷۹ به نام ژل چرخان ثبت کرد. در این روش، مولکول‌های طولانی، انعطاف‌پذیر و پیچیده در حلال، از ۲ تا ۱۵ درصد غلظت حل و روزن‌رانی می‌شود [۱۶]. الیاف پلی اتیلن دارای مقاومت بالایی در برابر خوردگی شیمیایی (به جز اسیدهای اکسیدکننده)، هستند. آن‌ها میزان رطوبت کمی جذب می‌کنند، ضریب شکست بسیار پایینی دارند و دارای مقاومت بالایی در برابر ساییدگی هستند. هنگامی که این الیاف شکل می‌گیرند، زنجیرهای پلیمری می‌توانند به چرخش موازی بالاتر از ۹۵ درصد و سطحی از میزان بلوری شدن تا ۸۵ درصد برسند که این امر، سختی بسیار بالایی به الیاف می‌دهد [۱۶]. دما همچنین بر الیاف پلی اتیلن تأثیر می‌گذارد. دمای ذوب حدود ۱۵۰ درجه سانتیگراد بوده، برای استفاده در دماهای بالاتر از ۸۰ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد برای مدت زمان طولانی توصیه نمی‌شوند. الیاف پلی اتیلن در دماهای زیر ۱۵۰- درجه سانتیگراد ترد و شکننده می‌شوند [۱۱].

۲-۴ شیشه

الیاف شیشه قدیمی‌ترین و آشناترین الیاف با عملکرد بالا هستند. این الیاف با عبور رشته‌های باریک پایه سیلیکا (SiO_2) از رشته ساز با قطر کوچک تشکیل می‌شود. در دمای ۱۷۱۳ درجه سانتیگراد، بیشتر مولکول‌ها می‌توانند تقریباً آزادانه حرکت کنند. الیاف شیشه بر خلاف سایر

شرایط روزن‌رانی، الیافی با مقاومت‌های متفاوت به دست می‌آیند [۱۱]. برای مثال، کولار ۲۹، تنش‌پذیری بالا دارد و بیشتر در تولید مواد صنعتی مانند کابل یا زره، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در حالی که مدول بالا، ویژگی شاخص کولار ۴۹ است. کولار ۴۹ در تقویت پلاستیک بدنه کشتی یا هواپیما و موتور استفاده می‌شود. از آنجایی که کولار ۴۹ پایداری چندانی در برابر پرتو فرابنفش ندارد نمی‌تواند در کاربردهای بیرونی سودمند باشد. کولار، به عنوان پلی آمید از پیوندهای آمیدی برخوردار است. در میان این پیوندها، حلقه‌های بنزن به عنوان گروه‌های تکراری قرار دارند. این ساختار به پلیمر یاد شده کمک می‌کند تا رشته‌های کاملی تشکیل دهد. در واقع، حلقه‌های بنزن به خاطر حجم زیاد، توانایی چرخش ندارند در نتیجه پیوندهای آمیدی همواره به صورت راست، بدون آن که بتوانند پیچ و تاب بخورند؛ در رشته قرار می‌گیرند. از سوی دیگر میان پیوندهای آمیدی هر رشته با رشته دیگر، پیوندهای هیدروژنی برقرار است که سبب می‌شود رشته‌ها به طور منظم در کنار یکدیگر قرار گیرند و به ساختار ایجاد شده استحکام ببخشند. پلیمر کولار در جریان فرایند بسپارش در آزمایشگاه تهیه می‌شود. پس از آن مایع بلوری به دست آمده از یک صفحه فلزی کوچک، شامل منفذهای بسیار ریز شبیه صافی عبور می‌کند تا رشته‌های کولار تشکیل شود. این رشته‌ها از حمام سرد گذرانده می‌شوند تا سخت شوند. با پاشیدن آب، رشته‌های به دست آمده لوله می‌شوند. پس از آن، رشته‌ها به بخش پشم‌بافی انتقال می‌یابند تا



شکل ۱ ساختار بلوری کولار [۱۲].

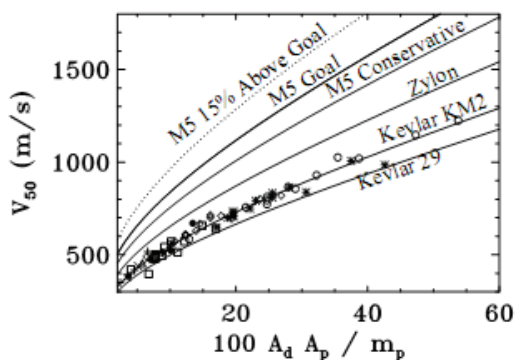
۲-۸ عملکرد پرتابی الیاف

در پژوهشی عملکرد پرتابی الیاف مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت [۱۰]. در شکل ۲، عملکرد پرتابی الیاف مختلف، با هم مقایسه شده است. A_d چگالی سطحی کامپوزیت، A_p سطح برخورد و M_p جرم پرتابه است. بنابر میانگین آزمایش‌های عملی محدوده پرتابی (V_{50} یا V_b) سرعتی است که در آن سرعت احتمال نفوذ پرتابه در هدف ۵۰ درصد باشد.

شکل ۲ به خوبی نشان می‌دهد که مواد مرکب ساخته شده از الیاف آلی عملکرد بهتری دارند (پرتابه‌ها را در سرعت بالاتر متوقف می‌کنند). M5 عملکرد برخوردی بهتری نسبت به کولار و زیلون دارد. کولار KM2 دارای مدول‌های برتری نسبت به کولار ۲۹ بوده، عملکرد برخورد آن نیز بهتر است. هرچه که مدول‌های کشسانی برتر باشند، لیف دارای عملکرد برخورد بهتری است.

۳ فاز زمینه

عملکرد اصلی و اولیه‌ی فاز زمینه (که به آن رزین هم می‌گویند) انتقال فشار بین الیاف تقویت‌کننده است. رزین مانند چسبی برای نگه داشتن الیاف عمل می‌کند و از آن‌ها در برابر آسیب‌های محیطی و مکانیکی محافظت می‌کند [۱۱]. رزین‌ها به دو گروه اصلی گرمانرم و گرماسخت تقسیم می‌شوند. رزین‌های گرمانرم با حرارت دیدن نرم می‌شوند و ممکن است هنگامی که در حالت نیمه مایع گرم شده قرار می‌گیرند شکل گرفته و وقتی سرد می‌شوند سخت و سفت شوند. پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن و پلی‌وینیل بوتیرال جزء رزین‌های گرمانرم معمولی هستند. رزین‌های گرماسخت اغلب مایع هستند یا شکل جامد آن‌ها در دمای پایین ذوب



شکل ۲ محدوده پرتابی برای الیاف با عملکرد بالا [۱۰].

الیافی که برای کاربردهای پرتابی استفاده می‌شوند، الیافی از نوع آمورف (بی شکل) هستند که در مقابل ضربه با سرعت بالا خواص استحکامی آن باقی می‌ماند. این الیاف نسبتاً غیرقابل انعطافند و می‌توانند در طیف وسیعی از کاربردهای نهایی مثلاً پوشش‌ها، پارچه‌های ضد حریق و مواد تقویتی برای مواد تشکیل دهنده پلاستیک مورد استفاده قرار گیرند. رطوبت جذب شده می‌تواند باعث ایجاد ترک‌های میکروسکوپی و شکست‌های سطحی شود [۱۶ و ۱۱].

۲-۵ کربن

الیاف کربن را می‌توان برای مقاوم‌سازی و سخت کردن زمینه تشکیل دهنده استفاده کرد. در اشکال دیگر می‌توانند، هدایت الکتریکی، رسانش گرمایی، و مقاومت شیمیایی و گرمایی مواد بافت را افزایش دهند. روش متداول تولید رشته‌های کربنی اکسایش و تجزیه گرمایی پلی‌آکریلونیتریل (PAN) است. کربن می‌تواند از طریق فرایندهای عملیات گرمایی دارای خواص بالاتری شود، مانند کربن با مدول یانگ بالا (گرافیتی کردن)، یا کربن با مقاومت بالا (کربنیزه کردن). الیاف کربن به خاطر مقاومت کششی بالا و چگالی پایین، برای ساخت قطعات در صنعت هوانوردی کاربرد دارند [۱۱].

۲-۶ لیف PBO

PBO لیفی با عملکرد بالا است که پایه آن ساختارهای تکرار شده بودار است. PBO مقاومت بافتی خیلی خوب و مدول بالایی از خود نشان می‌دهد، که برای کاربردهای تقویتی مفید است. در حال حاضر توپوبو شرکتی است که الیاف PBO را تحت نام تجاری زیلون (Benzobisoxazole-۶,۲-p-Phenylene) تولید می‌کند [۱۷].

۲-۷ لیف M5

M5 لیفی آلی با عملکرد بالا است که توسط سامانه‌های مگلان و دوپونت ساخته می‌شود. این لیف پایه پلی-دیمیدازو-پایریدینایلن-دی هیدروکسی-فنیلن دارد و دارای اتصالات کووالانسی در جهت لیف و شبکه متصل هیدروژن در جهت‌های موازی است. M5 دارای خواص خوبی است (مدول بالا، مقاومت کششی و فشاری بالا) که تحت شرایط مختلف UV، گرما و رطوبت، ثابت باقی می‌ماند. همچنین ۴۰ تا ۶۰ درصد نسبت به آرامیدها وزن کمتری دارند [۹ و ۱۱].

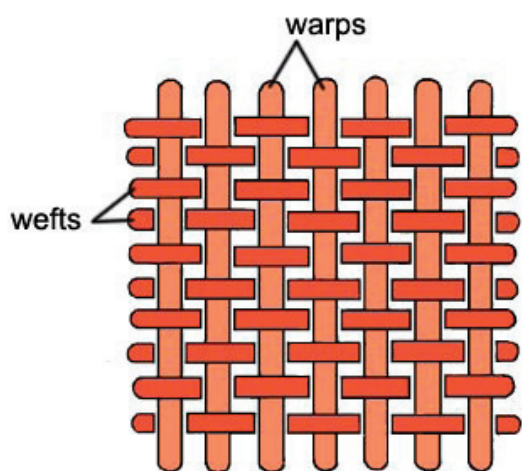
۴ شکل و طراحی پوشش‌های حفاظتی با الیاف

پس از آشنایی با دو جزء تشکیل‌دهنده‌ی مواد مرکب (الیاف و زمینه) اکنون به چگونگی تلفیق آنها پرداخته می‌شود. باید توجه داشت لیف قطر بسیار کوچکی دارد. مثلاً لیف کولار ۲۹ دارای قطر ۱۲ میکرومتر و لیف اسپکترا ۹۰۰ قطری معادل ۳۸ میکرومتر دارد [۲۰]. بنابراین آن‌ها باید به یکدیگر پیچیده شوند تا به نخ تبدیل شود که بتواند به عنوان رشته‌ای پیوسته برای بافت یا تهیه پارچه‌های بافت‌دار مورد استفاده درمی‌آیند [۱۱]. در نهایت رشته‌ها با اشکال مختلف به صورت پارچه درمی‌آیند. بنابراین زره‌ها را می‌توان به صورت پارچه‌های بافته شده و پارچه‌های غیربافتی تقسیم بندی کرد.

۴-۱ پارچه‌های بافته شده

پارچه‌های بافته شده شامل مجموعه‌ای از الیاف به هم بافته شده است که عمود بر هم قرار دارند. الیاف می‌توانند به طرق مختلف به هم بافته شوند تا طرح‌های بافتی بسیار متعددی را ایجاد کنند که هر بافت خواص مکانیکی خود را دارد [۲۱]. همان‌طور که در شکل ۳ قابل مشاهده است، بسته به جهت، دو نوع الیاف وجود دارد [۱۱ و ۲۱]:

۱. تار: الیافی هستند که در ابعاد طولی به موازات هم می‌روند.
۲. پود (یا پر کننده): الیافی هستند که به صورت متقاطع بر بقیه هستند.



شکل ۳ جهات تار و پود در پارچه بافته شده [۲۱].

می‌شود و به حالت مایع درمی‌آید. رزین‌های گرماسخت هنگام استفاده در تولید محصولات تمام شده، توسط یک یا هر دو عامل کاتالیزور و گرما، تصفیه می‌شوند و به محض تصفیه، جامد می‌شوند و امکان برگشت به حالت اصلی خود که مایع بود را ندارند [۱۸]. مهم‌ترین رزین‌های گرماسخت معمولی در مصارف صنعتی پلی‌استرهای اشباع نشده، استخراجی و وینیل استرها هستند. در ادامه رزین‌های متداول مانند وینیل استر، پلی‌وینیل بوتیرال و پلی‌اتیلن توضیح داده خواهد شد.

۳-۱ وینیل استر

وینیل استر دارای خواص خوب رزین‌های اپوکسی همراه با قابلیت تصفیه سریع‌تر رزین‌های پلی‌استر معمولی اشباع تولید می‌شود. این رزین‌ها از واکنش اپوکسی با اسیدآکرلیک یا متاکریلیک تولید می‌شوند. این مسئله باعث ایجاد محل اشباع نشده می‌شود که بیشتر شبیه آن چیزی است که در رزین‌های پلی‌استر، به هنگام استفاده از انیدرید، تولید شده است. مواد حاصل به استیرن تجزیه می‌شوند تا مایعی به دست آید که شبیه رزین پلی‌استر است. وینیل استرها نیز با پروکسیدهای آلی معمولی تصفیه می‌شوند و سختی مکانیکی و مقاومت بالایی از نظر خوردگی از خود نشان می‌دهند.

۳-۲ پلی نیوبیل بوتیرال

پلی نیوبیل بوتیرال (PVB) رزینی است که اغلب برای کاربردهایی که نیاز به اتصالات قوی، وضوح و شفافیت، انسجام و هماهنگی با بسیاری از سطوح، سختی و انعطاف‌پذیری دارند، مورد استفاده قرار می‌گیرد. این رزین از الکل پلی وینیل با واکنش با بوتیرال‌دی‌هاید به دست می‌آید [۱۸].

۳-۳ پلی اتیلن

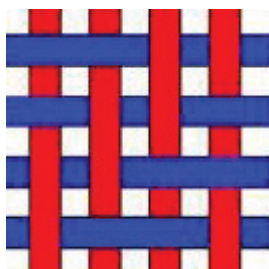
پلی اتیلن پلیمری گرمانرم است و از خانواده رزین‌ها می‌باشند که از طریق پلیمری‌شدن گاز اتیلن (C_2H_4) به دست می‌آید. رزین پلی اتیلن دارای فرمول شیمیایی ($C_{2n}H_{4n+2}$) است و این فرمول شامل تعداد مونومرهایی است که در طول فرآیند بسپارش با هم ترکیب می‌شوند تا یک زنجیره را شکل دهد. فرآیند بسپارش اتیلن را تبدیل به رزین پلی اتیلن می‌نماید. یک مولکول پلی اتیلن زنجیر بلندی از اتم‌های کربن است که به هر اتم کربن دو اتم هیدروژن چسبیده است [۱۸ و ۱۹].

۳. بافت کج راه که دو یا چند نخ تار و پود را تکرار می‌کند. پارچه‌های کج راه دارای خطوط مورب برجسته روی سطح پارچه هستند (شکل ۵) [۲۱].

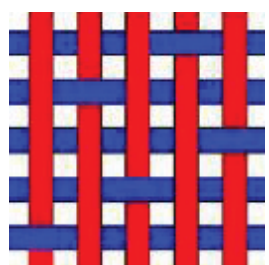
بافت ساتن که به دلیل صافی سطحش بسیار مورد توجه است و با تارهای نسبتاً دراز شل بافته می‌شود که در این مورد، یک تار روی سه یا چند نخ پود و زیر یک نخ پود قرار می‌گیرد [۱۰]. شکل ۵ نشان دهنده بافت ساتن پنج یراقی است که در آن یک تار روی پنج پود رفته است.

۴-۲ پارچه‌های غیر بافتی

پارچه‌های غیر بافتی توسط کشاف ریز پارچه‌ها با ترکیبی که برای کارهای مکانیکی، کارهای شیمیایی، رطوبت و گرما بدون بافت یا کشاف مناسب هستند، ساخته می‌شود. برای مثال، الیاف می‌توانند با هم توسط عامل چسبنده یا با الیاف گرمانرمی که خودشان عامل گرمایی دارند، در کنار هم نگه داشته شوند. دو نوع اصلی از پارچه‌های غیر بافتی وجود دارد. نمدها الیافی هستند که با ترکیب واکنش شیمیایی و گرما به هم متصل می‌شوند [۱۱]. یک مثال در شکل ۶ نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۶ قابل مشاهده است، این نمونه‌ها از رشته خوابانده شده که نوع بسیار خوبی از ساختارهای مقاوم پرتابی است، تشکیل شده‌اند.



(الف)



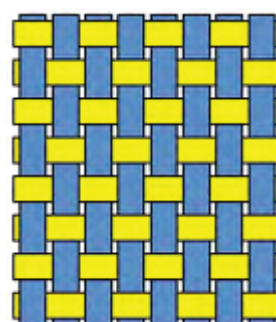
(ب)

شکل ۵ دو پارچه با بافت‌های مختلف: بافت کج راه (الف) و بافت ساتن پنج یراقی (ب) [۲۱].

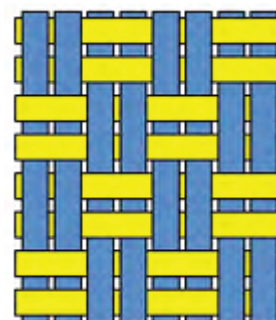
سه نوع بافت اصلی وجود دارد که سایر بافت‌ها از آن‌ها الگو گرفته می‌شود:

۱. بافت ساده که به عنوان ساده‌ترین شکل آن سه نوع بافت است (شکل ۴). در بافت ساده نخ‌های تارها به صورت یکی زیر و یکی روی نخ‌های پود قرار می‌گیرند و حتی نخ‌های تارها برعکس این نظم، به صورت یکی رو و یکی زیر قرار می‌گیرند.

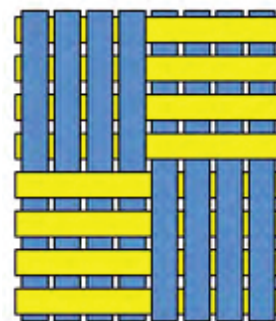
۲. بافت سبدي (شکل ۴)؛ در این مورد دو یا چند نخ با هم در جهات تارها یا پودها و به صورت جایگزین زیر و روی یکدیگر قرار می‌گیرند [۲۱ و ۲۲].



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۴ دو نوع پارچه با بافت مختلف: بافت ساده (الف)، بافت سبدي ۲ در ۲ (ب) و بافت سبدي ۴ در ۴ (ج) [۲۱ و ۲۲].

بافته شده و تک جهتی، برخی مدل‌های تحلیلی و تجربی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. از جمله این مدل‌های تحلیلی و تجربی می‌توان به مدل لمبرت و جوناس، مدل ناوارو، مدل چوکرون، مدل بلس و هارتمن، مدل جیکوب و ون دینین، مدل ون گورپ، مدل ون، مدل سونگ و اگلستون، مدل بلس و هارتمن اشاره کرد. این مدل‌ها با توجه به فرضیات و محدودیت‌هایشان، وسعت کاربردی متفاوتی دارند [۲۵-۳۰]. در ادامه دو مدل تحلیلی پرکاربرد در تحلیل ضربات پرتابی معرفی می‌شوند.

۵-۱ مدل ون

ون [۲۶] مدلی تعاملی از هدف - پرتابه ارائه کرد که در آن نفوذ و میزان سوراخ کردن را با چندلایه‌های FRP پیش‌بینی می‌کند. فرض بر این است که فشار میانه (σ) به طور عادی برای سطح پرتابه مورد استفاده قرار می‌گیرد و می‌تواند به دو قسمت تجزیه شود. یک قسمت فشار مقاومتی نیمه ثابت منسجم است (σ_s) به خاطر تغییر شکل‌های پلاستیک کشسان مواد چندلایه و دیگری فشار مقاومتی پویا (σ_d) است که از تأثیرات سرعت ناشی می‌شود. ون برای نفوذ و میزان سوراخ کردن چندلایه‌های FRP، معادله ۱ را ارائه کرد.

$$V_b = \frac{\pi\beta\sqrt{\rho_t\sigma_e}D^2T}{4G} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{8G}{\pi\beta^2\rho_t D^2T}} \right] \quad (1)$$

که در آن V_b محدوده‌ی پرتابی، β قطر شکل (بسته به دماغه پرتابه)، p_t چگالی چندلایه، σ_e فشار مقاومتی چندلایه در میان ضخامت، D قطر پرتابه، T ترکیب چندلایه و G جرم پرتابه است. با توجه به شکل هندسی پرتابه‌ها که می‌تواند به صورت دماغه‌دار مخروطی یا پرتابه‌های دماغه‌دار اوجی وال، دو مقدار مختلف برای عامل می‌تواند تعیین شود (شکل ۷). برای پرتابه‌های دماغه‌دار مخروطی، با زاویه دماغشان (θ) و با متغیری که بستگی به آن دارد مشخص می‌شوند. مقدار متغیر β در پرتابه‌های دماغه‌دار مخروطی از رابطه ۲ به دست می‌آید.

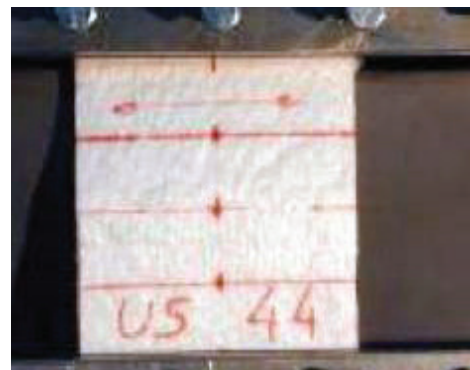
$$\beta = 2 \sin(\theta/2) \quad (2)$$

در پرتابه‌های دماغه‌دار اوجی وال، با شعاع کالیبره نوک (ψ) مشخص می‌شود. مقدار متغیرهای β و ψ در پرتابه‌های دماغه‌دار مخروطی از رابطه ۳ به دست می‌آید.

این ساختارها نه بافته و نه کشبافی هستند و به طور معمول به آن‌ها غیر بافتی می‌گویند همچنین برای تشکیل زمینه ییاف نیز مناسبند [۲۳].

۵ مدل‌های نیمه‌تحلیلی، پیش‌بینی نفوذ و محدودیت پرتابی

یکی از مهم‌ترین مسائلی که در مطالعه سازوکار نفوذ تحت برخورد پرتابی با آن مواجهیم، تشخیص سرعت بحرانی است. سرعت بحرانی، سرعتی است که یک پرتابه ممکن است هدف را سوراخ کند. این خاصیت عموماً تحت عنوان محدوده پرتابی (V_b) نامیده می‌شود و در طراحی سامانه‌های محافظ در برابر برخورد پرتابی بسیار مهم است. محدوده پرتابی (V_{50}) بر اساس یک مفهوم آماری است: سرعت محدوده‌ی پرتابی (V_{50}) به عنوان سرعتی که پرتابه بدون انحراف به یک هدف مشخص برخورد کند و ۵۰ درصد احتمال سوراخ کردن آن هدف را داشته باشد، تعریف می‌شود. [۲۴]. برای پیش‌بینی رفتار ترکیبات



(الف)



(ب)

شکل ۶ نمونه‌هایی از نمدهای پلی اتیلن (الف و ب) [۲۳].

جدول ۲ مقادیر ثابت a و K برای برخی مواد [۲۹].

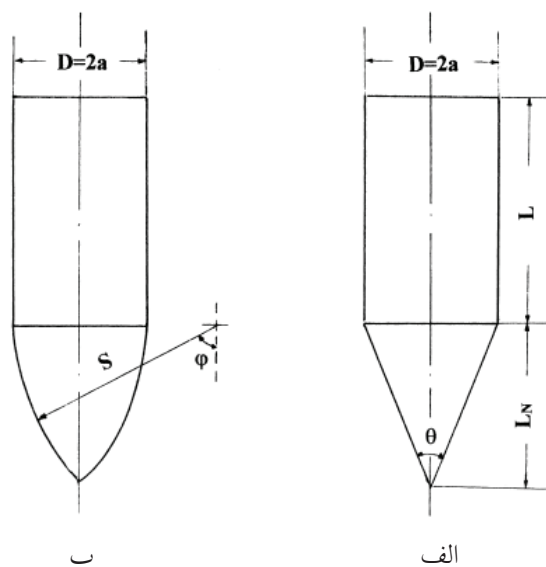
مقدار a	مقدار K (J/mm) ²	ماده
۱/۴۰	۰/۴۹	CFRP
۱/۳۰	۰/۹۰	GRP
۱/۴۲	۰/۳۵	PC

حجمی لیف، قطر پرتابه، a و k متغیرهای مواد چندلایه مشخص شده از داده‌های تجربی کاپرینو است. جدول ۲ مقادیر به دست آمده برای a و K را برای متغیرهای مواد، CFRP (پلیمر تقویت شده با لیف کربن)، GRP (پلیمر تقویت شده با شیشه) و PC (پلی کربنات) نشان می‌دهد.

شبهات مقادیر a باعث به وجود آمدن این سوال می‌شود که آیا این متغیر واقعاً بستگی به مواد دارد یا می‌تواند به عنوان ثابتی برای قابلیت کاربردی کلی در نظر گرفته شود. این مسئله بررسی شد اما نتایج نشان دادند که داده‌های پراکنده تجربی اجازه نمی‌دهند تا درباره اینکه کدام یک از آن‌ها بالاترین کارایی را در پیش‌بینی انرژی نفوذی دارد، تصمیم‌گیری و قضاوت شود.

۶ نتیجه‌گیری

در این مقاله ابتدا تاریخچه ساخت جلیقه‌های ضد گلوله بیان شد و در ادامه مواد مرکب پرکاربرد در ساخت پوشش‌های حفاظتی و روش‌های بافت آن‌ها معرفی شد. نتایج پژوهشگران نشان داده است که مواد مرکب ساخته شده از الیاف آلی عملکرد بهتری دارند (پرتابه‌ها را در سرعت بالاتر متوقف می‌کنند). M5 عملکرد برخوردی بهتری نسبت به کولار و زیلون دارد. کولار KM2 دارای مدول برتری نسبت به کولار ۲۹ است و عملکرد برخورد آن نیز بهتر است. هرچه که مدول‌های کشسان، برتر باشند، لیف دارای عملکرد برخورد بهتری است. در ادامه ویژگی‌های سه رزین پرکاربرد وینیل‌استر، پلی‌وینیل‌بوتیرال و پلی‌اتیلن که در ساخت جلیقه‌های ضدگلوله استفاده می‌شوند معرفی شد. سپس به پارچه‌های بافته شده و پارچه‌های غیربافتی پرداخته شد. در پارچه‌های بافته، بافت ساتن به دلیل صافی سطحش بسیار مورد توجه است. پارچه‌های غیربافتی نوع خیلی خوبی از ساختارهای مقاوم پرتابی است. در پایان مدل‌های نیمه‌تحلیلی، پیش‌بینی نفوذ و محدودیت پرتابی معرفی شد.



شکل ۷ هندسه پرتابه‌ها الف) دماغ دار اوجی وال، ب) دماغ دار مخروطی [۲۶].

$$\beta = \frac{3}{4\psi} \quad , \quad \psi = \frac{s}{2a} \quad (۳)$$

پرتابه سر نیم‌کره را می‌توان مورد خاصی از پرتابه‌های دماغ‌دار اوجی‌وال دانست که در این نوع پرتابه مقدار $\psi = 0.5$ است.

۵-۲ مدل کاپرینو و همکاران

مدل کاپرینو و همکاران [۲۹] متعلق به مدل‌های تجربی برای پیش‌بینی محدوده پرتابی است. در تحقیقات آن‌ها مشخص شد که متغیرهایی از قبیل قطر پرتابه و ضخامت چندلایه روی کمیت مطلوب مثل انرژی نفوذ یا محدوده پرتابی بسیار تأثیرگذارند. وزن ناحیه‌ای لیف (Fibre Areal Weight) لیف و قطر برخورد کننده (D_f) متغیرهایی هستند که بیشترین تأثیر را در انرژی نفوذکننده (U_p) دارند. بر اساس برخی تحقیقات، انرژی نفوذ کننده برای چندلایه مورد نظر، به صورت خطی با افزایش t (وزن ناحیه‌ای) افزایش می‌یابد. البته داده‌های اخیر نشان می‌دهند که افزایش U_p بیشتر از افزایش خطی با ضخامت است. اگر تأثیر ضخامت و قطر نفوذ کننده مدل‌سازی شود به رابطه ۴ که رابطه‌ای تجربی است، منجر می‌شود.

$$U_p = K(t.V_f.D)^a \quad (۴)$$

که در آن، U_p انرژی نفوذکننده، t ضخامت چندلایه، V_f شکست

مراجع

1. Kabir R. B., Ferdous N., "Kevlar-The Super Tough Fiber," *International Journal of Textile Science*, 1,78-83, **2012**.
2. Rajabioun R., "Cuckoo Optimization Algorithm," *Applied Soft Computing*, 11, 5508–5518, **2011**.
3. Kumar S., "Advances in High Performance Fiber," *Indian Journal of Fiber & Textile Research*, 16, 52-64, **1991**.
4. Lem K. W., Kwon Y. D., Chin H. B., Li H. L., Prevorsek D. C., "Spectra Composite That Withstands Torch Flame Test," *Polymer Engineering & Science*, 34, 765–778, **1994**.
5. Dencheva N.V., Maria J. Oliveira, Antonio S. Pouzada, Mark P. Kearns, Zlatan Z. Denchev, "Mechanical Properties of Polyamide 6 Reinforced Microfibrillar Composites," *Polymer composites*, 32, 407–417, **2011**.
6. Langdon G.S., Nurick G.N., Lemanski S.L., Simmons M.C., Cantwell W.J., Schleyer G.K., "Failure Characterisation of Blast-Loaded Fibre-Metal Laminate Panels Based on Aluminium and Glass-Fibre Reinforced Polypropylene," *Composites Science and Technology*, 67, 1385-1405, **2007**.
7. Langdon G.S., Lemanski S.L., Nurick G.N., Simmons M.C., Cantwell W.J., Schleyer G.K., "Behaviour of Fibre-Metal Laminates Subjected to Localised Blast Loading: Part I-Experimental Observations," *International Journal of Impact Engineering*, 34, 1202-1222, **2007**.
8. Nayak N.V., *Composite Materials in Aerospace Applications, International Journal of Scientific and Research Publications*, 4, 1-10, **2014**.
9. Cunniff P.M., Auerbach M.A. Vetter E., "High Performance M5 Fiber for Ballistics/Structural Composites," *The 23rd army science conference*, Orlando, FL, USA, Nov 29-Dec 2, **2004**.
10. Chocron S., Pintor A., Gálvez F., Roselló C., Cendón D., Sánchez-Gálvez V., "Lightweight Polyethylene Non-Woven Felts for Ballistic Impact Applications: Material Characterization, " *Composites-Part B: engineering*, 39, 1240-1246, **2008**.
11. Jassal M., Ghosh S., "Aramid Fibers - an Overview," *Indian Journal of Fiber & Textile Research*, 27, 290-306, **2002**.
12. Bhatnagar A., "Lightweight Ballistic Composites. Military and Law-Enforcement Applications," *CRC Press: Cambridge, Woodhead Publishing in Materials*, England, **2006**.
13. Singh P., Malik V., Priyawart L., "Analysiss of Composite Materials Used in Bulletproof Tests Using FEM Technique," *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 4, 1789-1796, **2013**.
14. Kumar N., "Bulletproof Vest and Its Improvement–A Review," *International Journal of Scientific Development and Research (IJS DR)*, 1, 34-39, **2016**.
۱۵. کوره‌پزان‌مفتخر مهدیه، یوسفی لیلا، "جلیقه‌های ضدگلوله"، *رشد آموزش شیمی*، دوره ۲۴، شماره ۴، تابستان ۱۳۹۰.
16. Marissen R., "Design with Ultra Strong Polyethylene Fibers," *Materials Sciences and Applications*, 2, 319-330, **2011**.
17. Jeong Y. G., Baik D. H., Jang J. W., Min B. G., "Preparation Structure and Properties of Poly (P-Phenylene Benzobisoxazole) Composite Fibers Reinforced with Graphene," *RSC Advances*, 22, 279–286, 2015. Ambrósio J. D., Lucas A., Otaguro H., Costa L., "Preparation and Characterization of Poly (Vinyl Butyral)-Leather Fiber Composites," *Polymer Composites*, 32, 776 - 785, **2011**.
18. Shockey D. A., Giovanola J. H., Simons J. W., Erlich D.C., Klopp R.W., Skaggs S.R., "Advanced Armor Technology: Application Potential for *Engine Fragment Barriers* for Commercial Aircraft," *U.S. Department of Transportation- Federal Aviation Administration William J. Hughes Technical Center's*, Report No. DOT/FAA/AR-97/53, USA. **1997**.
19. Chen C.F., Frederick D., "Contact of Isotropic Square Plates with Rigid Spherical Indentors," *International Journal Solids and Structures*, 30, 637-650, **1993**.

20. Zaera R., "Ballistic Impacts on Polymer Matrix Composites, Composite Armor, Personal Armor," *Impact Engineering of Composite Structures. CISM International Centre for Mechanical Sciences*, Springer, Vienna, Austria, 526, **2011**.
21. Cavallaro V. P., "Soft Body Armor: An Overview of Materials, Manufacturing, Testing, and Ballistic Impact Dynamics," *NUWC-NPT Technical Report*, USA, 12,057, **2011**.
22. Silva M.A.G., Cismasiu C., Chiorean C.G., "Numerical Simulation of Ballistic Impact on Composite Laminates," *International Journal of Impact Engineering*, 31, 289-306, **2005**.
23. Zukas J.A., Nicholas T., Swift H.F., Greszczuk L.B., Curran D.R., "Impact Dynamics," *John Wiley & Sons, Journal of Applied Mechanics*, 50, 702, **1982**.
24. Navarro C., "Simplified Modelling of the Ballistic Behaviour of Fabrics and Fibre-Reinforced Polymeric Matrix Composites," *Key Engineering Materials*, 141-143, 383-402, **1998**.
25. Wen H.M., "Predicting the Penetration and Perforation of FRP Laminates Struck Normally by Projectiles With Different Nose Shapes," *Composite Structures*, 49, 321-329, **2000**.
26. Chocron I.S., Rodríguez J., Sánchez-Gálvez V., "A Simple Analytical Model for Ballistic Impact in Composites," *Journal of Physical IV. Colloque C3, Supplement from Journal of Physical III*, 7, 821-826, **1997**.
27. Bless S.J., Hartman D.R., "Ballistic Penetration of S-2 Glass Laminates," *21st International SAMPE Technical Conference*, Atlantic City, USA, 25-28, **1989**.
28. Caprino G., Lopresto V., "On the Penetration Energy for Fibre-Reinforced Plastics Under Low Velocity Impact Conditions," *Composites Science and Technology*, 61, 65-73, **2001**.
29. Jacobs M.J.N., M.J.N. Van Dingenen M.J.N., "Ballistic Protection Mechanisms in Personal Armour," *Journal Materials Science*, 36, 3137-3142, **2001**.

مروری کوتاه بر پلیمرهای قالب مولکولی و کاربردهای آنها

مسیب قرخلو، سماحه السادات سجادی*، فهیمه عسکری

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده ...

اصطلاح پلیمرهای قالب مولکولی (Molecularly Imprinted Polymers) به نوعی از پلیمرها اطلاق می‌شود که در طول سنتز، مکان‌های مشخص برای یک هدف خاص در پلیمر ایجاد می‌شود. به همین منظور در طول سنتز برای ایجاد مکان‌های مشخص از قالب‌هایی که از لحاظ شکل و اندازه به مولکول هدف شباهت دارند، استفاده می‌شوند. MIPS تهیه شده نسبت به مولکول هدف کاملاً به صورت انتخابی عمل می‌کنند. به عبارتی دیگر برهمکنش‌های شیمیایی فیزیکی بین قسمت‌های عامل‌دار ماتریس پلیمری و گروه‌های عاملی قالب مولکولی در هنگام پلیمری شدن به خاطر سپرده می‌شود و بعد از شست‌وشو و خارج کردن قالب، حفره مولکولی با شکل و محیط الکتریکی مشخصی بدست می‌آید. MIPS با خواص مشخص برای مولکول هدف به صورت گزینشی عمل می‌کند. به خاطر ویژگی‌های خاص MIPS، در کاربردهای مختلفی مانند کاتالیزور، دارو رسانی، غشا، کشت سلولی، تبلور به کار برده می‌شوند.

واژه‌های کلیدی:

قالب مولکولی
تبلور
دارو رسانی
غشا
کاتالیست

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

S.Sadjadi@ippi.ac.ir

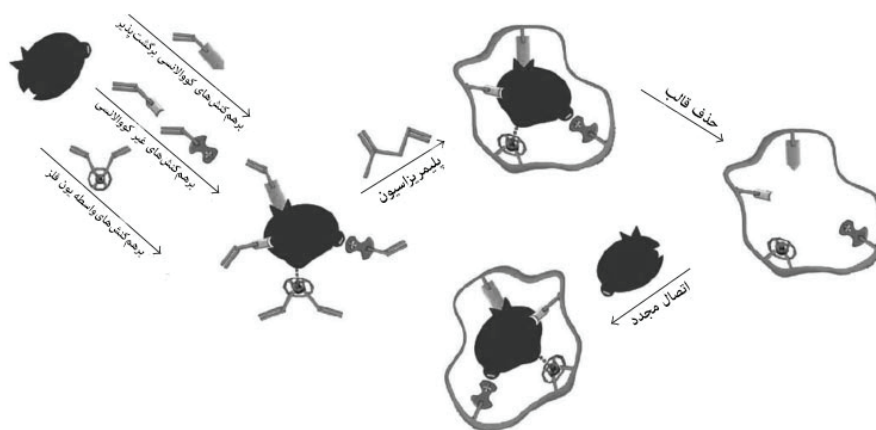
۱ مقدمه

با توجه به پیوند و برهم‌کنشی که بین قالب مولکولی و مونومرها وجود دارد، سه روش برای تهیه IMPs در نظر گرفته می‌شود: قالب مولکولی کووالانسی، قالب مولکولی غیر کووالانسی و قالب مولکولی نیمه کووالانسی [۵-۸]. قالب مولکولی کووالانسی: در این روش از پیوندهای کووالانسی برگشت‌پذیر برای اتصال قالب مولکولی و مونومرهای عامل‌دار استفاده می‌شود و پس از پلیمری شدن، به منظور جدا شدن قالب پیوند کووالانسی شکسته می‌شود [۴]. برای اولین بار روش قالب مولکولی کووالانسی توسط وولف (Wulff) و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت. این گروه برای تهیه پلیمر قالب مولکولی از قندهای مخصوص یا مشتقات آمینو اسید دارای عامل‌های پلیمر شونده مانند وینیل‌فنیل‌برونات استفاده کرده‌اند. پس از انجام پلیمری شدن، ذرات قند توسط آبکافت شکسته شده، پلیمر حاصله به عنوان MIP به کار برده شده است. آنها با بررسی‌های بیشتر متوجه شدند که هرچه چگالی پیوندهای عرضی بیشتر باشد، پلیمر قالب مولکولی بدست آمده گزینش‌پذیری بیشتری خواهد داشت.

قالب مولکولی غیر کووالانسی: روش غیر کووالانسی، روش خود آرایی نیز نامیده می‌شود. در سال ۱۹۸۰ میلادی مسباچ (Mosbach) و همکارانش برای نخستین بار برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی را در تهیه پلیمرهای آلی مطرح کردند. در کمپلکس پیش پلیمر به منظور کنار هم نگه داشتن قالب مولکولی و مونومرهای عامل‌دار برای پلیمری شدن از برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی الکترواستاتیک (باربار)، برهم‌کنش‌های دوقطبی و یا پیوندهای هیدروژنی استفاده می‌شود و همین برهم‌کنش‌ها عهده‌دار اتصال

طی دهه‌های گذشته، قالب مولکولی (Molecular Imprinting) یکی از مهم‌ترین و موثرترین روش‌ها در سنتز مواد با قابلیت گزینش‌پذیری مولکولی بوده است [۱، ۲]. پلیمرهای قالب مولکولی (MIPs) به خاطر عملکرد مشابهی که با پادتن‌های مصنوعی (Antibodies)، گیرنده‌های مصنوعی و تقلید آنزیم دارند به این نام‌ها نیز شناخته می‌شوند [۳]. در MIPs از یک قالب مولکولی به منظور ایجاد محل‌های اتصال معین در پلیمرهای شبکه‌ای شده استفاده می‌شود. مراحل لازم برای رسیدن به MIPs، شامل شبکه‌ای شدن مونومرهای عامل‌دار یا پیش‌سازهای معدنی بر روی قالب مولکولی است، قالب مولکولی کنترل مکان و جهت‌گیری بلوک‌های ساختمان مولکولی را از طریق برهم‌کنش‌های کووالانسی یا غیر کووالانسی برعهده دارد [۴]. پس از عمل پخت، قالب مولکولی جدا می‌شود تا مکمل محل‌های اتصال در پلیمر شبکه‌ای شده بدست آید (شکل ۱). پلیمر شبکه‌ای بدست آمده قابلیت پذیرفتن و اتصال مجدد با قالب یا مولکول هدف را دارد. مولکولی که ساختاری مشابه قالب و یا محل‌های مشابه با محل‌های اتصال پلیمر شبکه‌ای شده داشته باشد به عنوان مولکول هدف شناخته می‌شود.

با توجه به توضیحات بالا از مواد آلی و معدنی می‌توان در تهیه مواد قالب مولکولی استفاده کرد. در حقیقت در تهیه نخستین مواد قالب مولکولی از سیلیکا به عنوان ماتریس و از رنگ‌های آلی به عنوان قالب مولکولی استفاده شده است. پس از واکنش تراکمی سل‌ژل، در سیلیکای شبکه‌ای شده، مکان‌های مشخص برای هدف خاص بوجود آمده‌اند.



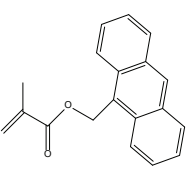
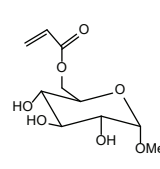
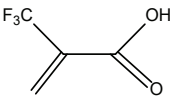
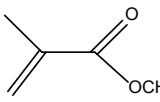
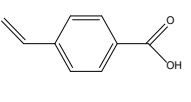
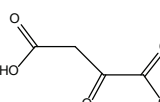
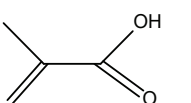
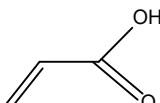
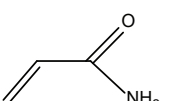
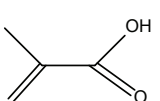
شکل ۱ طرحواره تهیه پلیمرهای قالب مولکولی به سه روش کووالانسی، غیر کووالانسی و واسطه یون فلز [۹].

قالب مولکولی حاوی گروه‌های اسیدی باشد از مونومرهای عامل‌دار بازی استفاده می‌شود و برعکس [۳، ۴].

۳-۲ عوامل اتصال دهنده پیوند عرضی

عوامل اتصال دهنده پیوند عرضی باعث می‌شوند تا مونومرهای عامل‌دار به یکدیگر متصل شده و محکم سرجای خود بایستند و پس از انجام پلیمری شدن و جدا شدن قالب مولکولی، مونومرهای عامل‌دار تغییر مکان ندهند و حفره‌های حک شده ایجاد شوند. نوع و اندازه عامل اتصال دهنده پیوند عرضی بر روی ریخت‌شناسی و پایداری مکانیکی پلیمر شبکه‌ای شده تاثیر می‌گذارد. اندازه، انعطاف‌پذیری و نسبت عامل اتصال دهنده به مونومر خواص MIPS را تحت تاثیر قرار می‌دهد. نسبت عامل اتصال دهنده به مونومر هرچه بیشتر باشد باعث سخت‌تر شدن، کاهش قابلیت تورم و در نهایت از منبسط شدن MIPS بدست‌آمده جلوگیری می‌کند. تعدادی از عامل‌های اتصال دهنده در جدول (۲) آورده شده‌است [۳، ۴].

جدول ۱ مونومرهایی که در تهیه MIPS استفاده می‌شوند [۴].

مونومر	خاصیت	مونومر	خاصیت
	خشتی		خشتی
	اسیدی		خشتی
	اسیدی		اسیدی
	اسیدی		اسیدی
	بازی		اسیدی

مجدد مولکول هدف و قالب بعد از انجام پلیمری شدن و شست‌وشو هستند [۴]. امروزه، قالب مولکولی غیر کووالانسی به دلیل سادگی، دسترسی به مونومرهای عامل‌دار متنوع و سینتیک سریع اتصال، بیشترین استفاده را دارد.

قالب مولکولی نیمه کووالانسی: در این روش قالب از طریق پیوند کووالانسی به مونومرهای عامل‌دار برای انجام پلیمری شدن متصل می‌شود ولی پس از انجام پلیمری شدن اتصال مجدد قالب از طریق برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی هست. روش غیر کووالانسی شامل مزایا و محدودیت‌های دو روش قبلی (کووالانسی و غیر کووالانسی) است.

۲ تاثیر عوامل مختلف بر روی پلیمری شدن

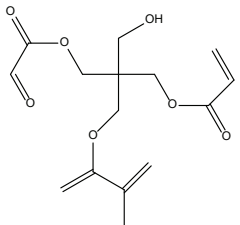
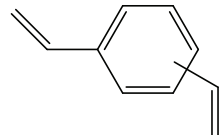
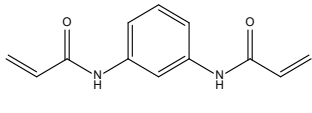
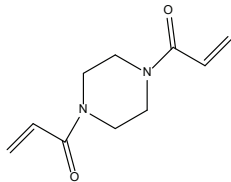
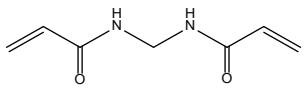
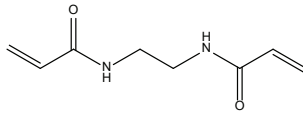
۲-۱ قالب (الگو)

نقش قالب مولکولی در فرآیند تهیه MIPS، ایجاد برهم‌کنش با مونومرهای عامل‌دار و نگه‌داشتن آنها در کنار یکدیگر به منظور ایجاد پیوند بین آنها است. در نهایت پس از انجام پلیمری شدن و شست‌وشوی قالب، حفره‌هایی با شکل و اندازه مشخص در پلیمر قالب مولکولی ایجاد می‌شوند. معمولاً از مولکول‌های هدف به عنوان قالب (الگو) استفاده می‌شود، در صورتیکه مولکول هدف سمی، گران قیمت یا اینکه به ندرت در دسترس باشد، از مولکولی با ساختار و آرایش فضایی نسبتاً مشابه با مولکول هدف استفاده می‌شود. قالب مولکولی باید در شرایط پلیمری شدن رادیکالی پایدار باشد و همچنین نباید دارای گروه‌های عاملی باشد که سینتیک پلیمری شدن را تحت تاثیر قرار دهد. MIPS می‌توانند برای هر نوعی از هدف تهیه شوند، در گزارش‌های منتشر شده بهترین نتایج برای مولکول‌هایی با وزن مولکولی بین ۲۰۰-۱۲۰۰ دکاگرم بدست آمده است [۳، ۴].

۲-۲ مونومر عامل‌دار

مونومر عامل‌دار دارای گروه‌های عاملی هست که مسئولیت برهم‌کنش با مولکول هدف در حفره‌های حک شده را برعهده دارد. هرچه برهم‌کنش بین مونومر عامل‌دار و قالب در طول پلیمری شدن قوی‌تر باشد، MIPS بدست آمده گزینش‌پذیری بهتری خواهد داشت. مونومرهای عامل‌دار گوناگونی که در پلیمری شدن قالب مولکولی غیر کووالانسی استفاده می‌شوند در جدول (۱) آورده شده است. گروه‌های عاملی مونومرها متمم با گروه‌های عاملی یک ترکیب مشخص انتخاب می‌شوند، برای مثال زمانی که

جدول ۲ عوامل اتصال دهنده پیوند عرضی [۴].

نام ساختار	عامل اتصال دهنده عرضی	نام ساختار	عامل اتصال دهنده عرضی
پنتا اریتریول تری-آکریلات		دی وینیل بنزن	
۲ و ۶-بیس (آکریل آمید) پیریدین		۲ و ۴-بیس (آکریلویل) پپیرازین	
N,N-متیلن بی ساکریل آمید		N,N'-اتیلن بی ساکریل آمید	

برهم کنش‌های آبگریز باشد، حلال‌های قطبی بهترین گزینه هستند [۳، ۴].

۲-۵ آغازگر

اغلب MIPS از طریق پلیمری شدن رادیکالی، حرارتی یا فوتوشیمیایی تهیه می‌شوند، که شامل سه مرحله است: شروع، پیشرفت و اختتام. مرحله اول همانند دیگر پلیمری شدن‌های رادیکالی همراه با تخریب آغازگر و ایجاد رادیکال همراه است. آغازگرهای شیمیایی متنوع با خواص شیمیایی متفاوت به عنوان منبع رادیکال در پلیمری شدن رادیکال آزاد استفاده می‌شوند. معمولاً مقدار آغازگر در حدود ۱ wt % یا ۱ mol % نسبت به تعداد کل پیوندهای دوگانه قابل پلیمری شدن است. هرچه غلظت آغازگر بیشتر باشد سرعت پلیمری شدن بیشتر و وزن مولکولی پلیمر کاهش خواهد یافت. نرخ و حالت تخریب آغازگر و ایجاد رادیکال، قابل کنترل است. آغازگر آزو بیس ایزو بوتیرو نیتریل (AIBN) توسط نور فرابنفش یا حرارت، رادیکال‌های پایدار می‌دهد که می‌توانند آغازگر پلیمری شدن مونومرهای وینیلی باشند. گاز اکسیژن موجب به تاخیر افتادن رشد مونومرها می‌شود. می‌توان از دستگاه فراصوت یا عبور دادن گازهای بی‌اثر از محلول مونومر، گاز اکسیژن را حذف کرد. ترکیبات آزو، ترکیبات پروکسی، اکسایش کاهش

۲-۴ حلال

برای سهولت انتقال مولکول هدف و دسترسی به مکان فعال، می‌توان از ایجاد ماکرو حفره‌ها در پلیمر قالب مولکولی استفاده کرد. به این منظور از حلال‌های تشکیل دهنده منافذ، پروژن‌ها (Porogen)، استفاده می‌شود که قابلیت ایجاد حفره در پلیمر تهیه شده را دارند. بنابراین حلال نقش مهمی را در فرآیند قالب مولکولی ایفا می‌کند. حلال باید قابلیت تشکیل یک فاز از مخلوط (مونومر، قالب، آغازگر و ...) را داشته باشد. ضمن اینکه در بافت (اندازه ذرات) و شکل فیزیکی ماده تهیه شده نیز تاثیرگذار است. در روش حک مولکولی غیرکوکوالانسی، حلال تشکیل دهنده منافذ که برای پلیمری شدن انتخاب می‌شود به شدت پایداری کمپلکس مونومر-قالب را تحت تاثیر قرار می‌دهد. بعضی از خواص حلال‌های آلی مانند قطبیت، ثابت دی‌الکتریک یا پروتونه شدن (Protonation) تاثیر زیادی بر روی محصول نهایی دارند. استفاده از حلال‌های قطبی بدون پروتون و حلال‌های غیر قطبی (تولوئن و کلروفرم) باعث بهبود تشکیل کمپلکس مونومر-قالب از طریق برهم‌کنش‌های غیرکوکوالانسی قطبی (پیوند هیدروژنی) می‌شوند، در حالی که حلال‌های قطبی (آب و متانول) باعث از بین رفتن برهم‌کنش‌های غیرکوکوالانسی بین مونومر-قالب می‌شوند. در صورتی که تشکیل کمپلکس مونومر-قالب از طریق

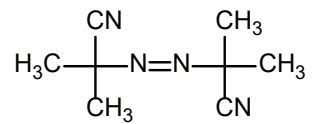
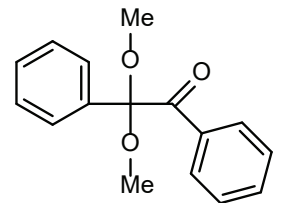
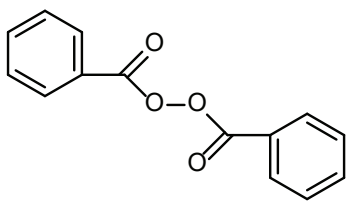
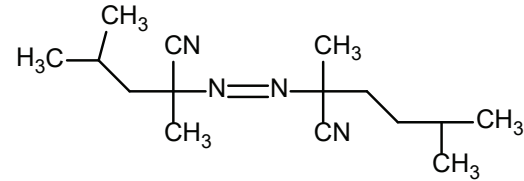
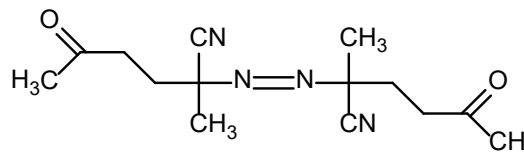
در محدوده میکرومتر است. با این حال این روش دارای معایبی است که از جمله آنها می‌توان به یکسان نبودن اندازه و شکل ذرات پس از آسیاب و از بین رفتن بعضی از مراکز فعال اشاره کرد. اما در پلیمری شدن تعلیقی نیاز به آسیاب کردن پلیمر نیست، و پس از پلیمری شدن ذرات کروی بدست می‌آیند. اگر سامانه به اندازه کافی رقیق باشد میکرو کره‌هایی با اندازه ذرات یکنواخت ایجاد می‌شوند. برای بدست آوردن میکرو کره‌هایی با اندازه یکنواخت‌تر می‌توان از پلیمری شدن رسوبی استفاده کرد، این روش شامل انعقاد دانه‌های نانوذله است. ذرات، الیگومرهای موجود در محلول اطراف خود را به دام می‌اندازند که همین امر دلیل بر رشد منظم ذرات است. به همین خاطر با تغییر شرایط پلیمری شدن، دانه‌های کروی نسبتاً تک توزیعی بدست می‌آیند و تعیین اندازه و تخلخل قابل کنترل است. اخیراً، تهیه MIPS از روش پلیمری شدن قالب مولکولی

و آغازگر نوری مهم‌ترین آغازگرهایی هستند که استفاده می‌شوند [۳،۴].

بررسی‌ها نشان دهنده این است که انجام پلیمری شدن در دمای پایین باعث تشکیل MIPS می‌شود که گزینش‌پذیری بهتری دارند. می‌توان پلیمرهای قالب مولکولی را در شکل‌های فیزیکی متنوع برای کاربردهای مورد نظر تهیه کرد. با به‌کارگیری پلیمری شدن‌های توده‌ای، تورم چند مرحله‌ای، تعلیقی، رسوبی، پلیمری شدن قالب سطحی و پلیمری شدن قالب یک‌پارچه می‌توان به شکل‌های فیزیکی دلخواه دست یافت.

پلیمری شدن توده‌ای از جمله ساده‌ترین و سریع‌ترین روش‌های تهیه MIPS است. پس از پلیمر شدن و بدست آمدن توده‌های پلیمری برای ایجاد ذرات کوچک، توده‌ها به صورت مکانیکی آسیاب شده، برای دستیابی به توزیع یکنواخت اندازه، از الک استفاده می‌شود. معمولاً قطر ذرات

جدول ۳ ساختار شیمیایی آغازگرهای مرسوم در پلیمری شدن قالب مولکولی غیر کووالانسی [۱].

	آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل
	دی‌متیل استال بنزیل
	بنزویل پروکساید
	آزوبیس‌دی‌متیل‌الرو نیتریل
	۴و ۴-آزو (۴-سیانو والریک‌اسید)

سطحی مورد توجه بوده، به عنوان یک روش عمومی برای تهیه مواد قالب مولکولی در کروماتوگرافی استفاده می‌شود. در این روش از لایه‌های قالب نازک به عنوان پوشش بر روی تخلخل‌های سیلیکا استفاده می‌شود [۱].

۳ کاربردها

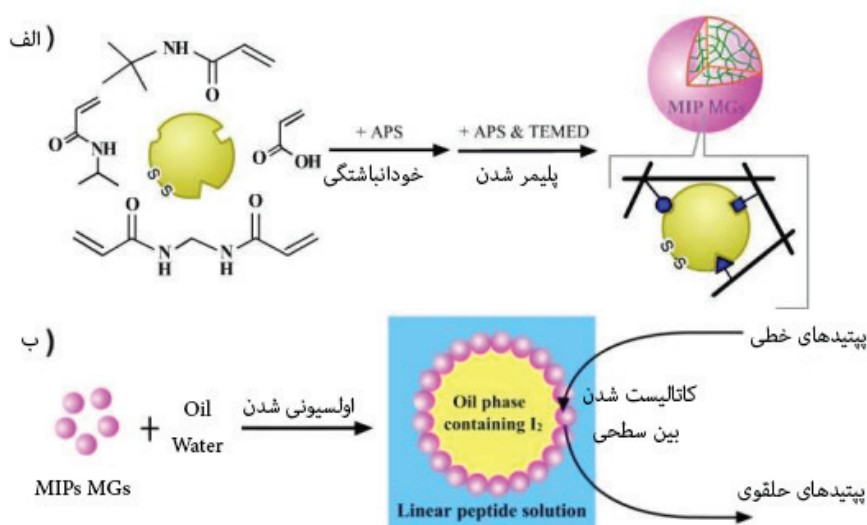
۳-۱ کاتالیست

آنزیم‌هایی که در طبیعت وجود دارند به طور گسترده‌ای واکنش‌های شیمیایی را تسریع می‌کنند ولی برای تسریع بخشیدن به هر واکنش نمی‌توان از هر آنزیمی استفاده کرد. برای مثال در واکنش‌های دیلز آلدرد و هترو دیلز آلدرد نمی‌توان از آنزیم‌های طبیعی به عنوان کاتالیست استفاده کرد. به همین دلیل محققان تلاش کرده‌اند تا انواع مختلفی از تقلیدهای مصنوعی (Artificial Mimic) را تهیه و سنتز کنند، در این میان پلیمرهای قالب مولکولی و پادتن‌های کاتالیستی پرکاربردترین‌ها هستند [۱۰-۱۳].

طی دو دهه گذشته کاتالیست‌های تقلید زیستی (Biomimetic) بر پایه MIPs پیشرفت قابل توجهی داشته‌اند. در سال ۱۹۸۰ برای اولین بار نکرز (Neckers) استفاده از پلیمرهای قالب مولکولی به عنوان کاتالیزور را مطرح کرد. با بهره‌گیری از روش قالب مولکولی که در آن از مونومرهای عامل‌دار، قالب مشخص و عوامل ایجاد کننده پیوند عرضی استفاده می‌شود و بعد از انجام پلیمری شدن و حذف قالب، حفره‌ای با ویژگی‌های مشخص ایجاد می‌شود. پلیمر ایجاد شده به

عنوان کاتالیزور، فعالیت‌های همانند آنزیم خواهد داشت. به طور گسترده از فلزات به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود، یکی از مشکلات آن‌ها داشتن سطح مقطع کم است. برای افزایش سطح مقطع، می‌توان از تلفیق فلزات با MIPs استفاده کرد. چالک (Czulak) تاثیر MIPs حاوی یون فلزات واسطه در اکسید کردن هیدروکینون توسط هیدروژن پراکساید را مطرح و تاثیر Metal-MIPs را به عنوان کاتالیست در واکنش اکسایش هیدروکینون بررسی کرد. در بررسی‌های انجام شده از فلزهای Cu^{+2} , Co^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} به عنوان فلز مرکزی و از مونومرهای عامل‌دار ۴-وینیل‌پیریدین و آکریلونیتریل و از عوامل اتصال دهنده پیوند عرضی تری‌متیل‌پروپان و تری‌متیل‌آکریلات در تهیه MIPs استفاده شده است. با بررسی Metal-MIPs مختلف مشاهده کرد که Cu^{+2} -MIPs بیشترین فعالیت را بر روی واکنش اکسایش هیدروکینون دارد [۹].

تشکیل پیوندهای دی‌سولفید در پپتیدها فعالیت‌های بیولوژیکی و کاربردهای پزشکی و دارویی قابل توجهی دارد. پل‌های دی‌سولفید نقش مهمی در تا خوردن و پایداری ساختار سوم پپتوین‌ها دارند. به همین دلیل ایجاد پیوندهای دی‌سولفید بسیار مورد توجه است. تهیه پپتیدهای حلقوی با روش‌های سنتز مرسوم، سخت و غیر ممکن است. استفاده از قالب مولکولی برای پایدار و کاتالیست کردن پیوندهای دی‌سولفید روش نوینی است که مشکلات روش‌های قبل را برطرف می‌کند. در این روش از پلیمر قالب مولکولی و امولسیون پیکرینگ (Pickering Emulsions)، امولسیون‌های



شکل ۲ الف) تهیه پلیمر قالب مولکولی. ب) تشکیل باندهای دی‌سولفید درون مولکول‌های پپتیدی

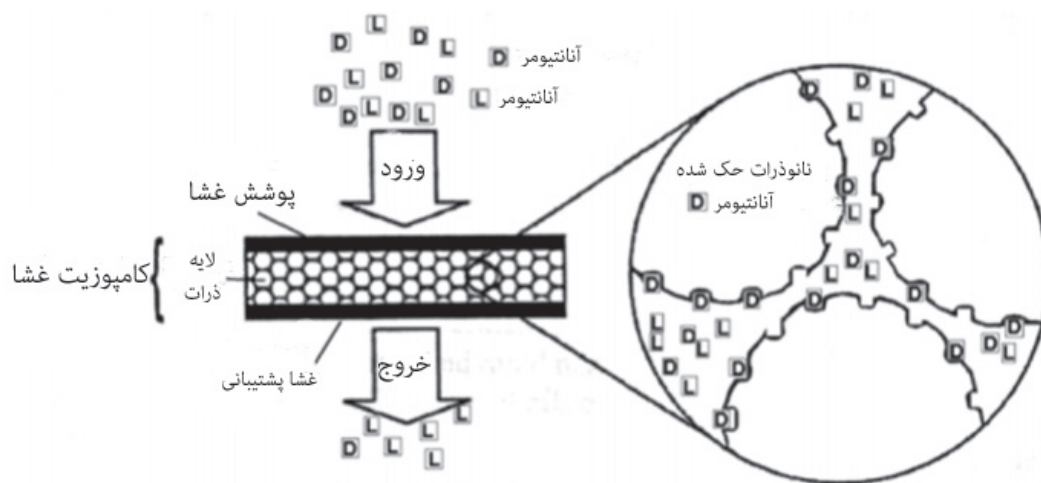
محصول دارو بدست آمده در مقیاس قسمت در میلیون از ناخالصی‌های ناخواسته، باعث افزایش هزینه‌ها می‌شود. از روش‌هایی مانند تقطیر، بلورینگی، کروماتوگرافی و غشا در خالص‌سازی استفاده می‌شود. در خالص‌سازی روشی که تک مرحله‌ای و نیازمند مقدار کمتری حلال و انرژی باشد، ایده آل در نظر گرفته می‌شود. یکی از روش‌های خالص‌سازی که تقریباً ایده آل در نظر گرفته می‌شود جداسازی بر پایه غشا است که به صورت پیوسته، تحت شرایط ملایم و در بیشتر موارد بدون رخ دادن پدیده چند فازی، انجام می‌شود. استفاده از پلیمرهای قالب مولکولی در غشاها در سال ۱۹۶۲ توسط گروه تحقیقاتی مایکلز (Michaels) مطالعه و بررسی شده است. در غشاهای جداسازی، نفوذ گزینش پذیری و شار از مهم‌ترین عوامل هستند. بین دو عامل گزینش پذیری و شار، رابطه مبادله وجود دارد. با افزایش شار، از خاصیت گزینش پذیری کاسته می‌شود. در حالی که اگر از غشاهای بر پایه قالب مولکولی استفاده شود در صورت افزایش یکی از دو عامل گزینش پذیری یا شار، دیگری افت پیدا نمی‌کند [۱۴]. توزیع مکان‌های شناسایی مولکولی در غشا برای بدست آوردن یک غشا با بستر خاص از اهمیت بالایی برخوردار است. با توجه به شکل (۴)، چهار نوع توزیع مکان‌های شناسایی فعال قالب مولکولی در غشاها وجود دارد. قسمت (الف) شکل (۴) نشان دهنده نتیجه‌ی ریخته‌گری معمولی غشا است که مکان‌های شناسایی مولکولی عمیقاً در درون غشا مستقر شده‌اند، در حالیکه در قسمت (ب) شکل (۴) مکان‌های شناسایی مولکولی بر روی سطح غشا توزیع شده و باعث

پایدار ذرات جامد، استفاده شده است. برای تهیه میکرو ژل‌های پلیمری قالب مولکولی از کو پلیمری شدن رسوبی رادیکال آزاد مواد فعال در سطح آبی آکرلیک اسید، N-تریتری- بوتیل آکریل- آمید، N-ایزو پروپیل آکریل آمید و N,N-بی ساکریل- آمید استفاده شده است. از آغازگر آمونیوم پرسولفات (N,N,N,N-تترا-متیل اتیلن دی آمین (APS) یا TEMED) در حضور قالب سوماتاتامین (Somatostatin) یا SST استفاده شده است. میکرو ژل پلیمری قالب مولکولی در دو حالت خشک و تر، قطره‌های هیدرودینامیکی متفاوتی (۱۰۰ نانومتر در حالت خشک و ۲۰۰ نانومتر در حالت تر) را از خود نشان می‌دهند که نشان دهنده این موضوع است که به صورت جزئی شبکه شده است.

برای پایدار کردن کاتالیزور، امولسیون پیکرینگ، از میکروژل‌های پلیمری قالب مولکولی استفاده شده است. در شکل (۲) تشکیل پیوندهای دی سولفید درون مولکول‌های پپتیدی نشان داده شده است، که از گزینش پذیری بالایی برخوردار بوده، هیچ‌گونه محصول فرعی تشکیل نمی‌شوند.

۳-۲ غشا

در صنایع شیمیایی، هزینه و کیفیت (سنتز و جداسازی) از جمله عواملی هستند که بیش از هر عامل دیگری مورد توجه هستند. مرحله سنتز را می‌توان با کوتاه تر کردن یا استفاده از کاتالیست از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه کرد. اما خالص‌سازی محصول بدست‌آمده از محصولات فرعی، کاتالیست و مواد اولیه یکی از پرهزینه‌ترین مراحل هست. برای مثال جداسازی آنانتیومرها شکل (۳) یا



شکل ۳. الگوی مولکولی آنانتیومر L در غشاء کامپوزیتی برای جداسازی آنانتیومرهای D و L است.

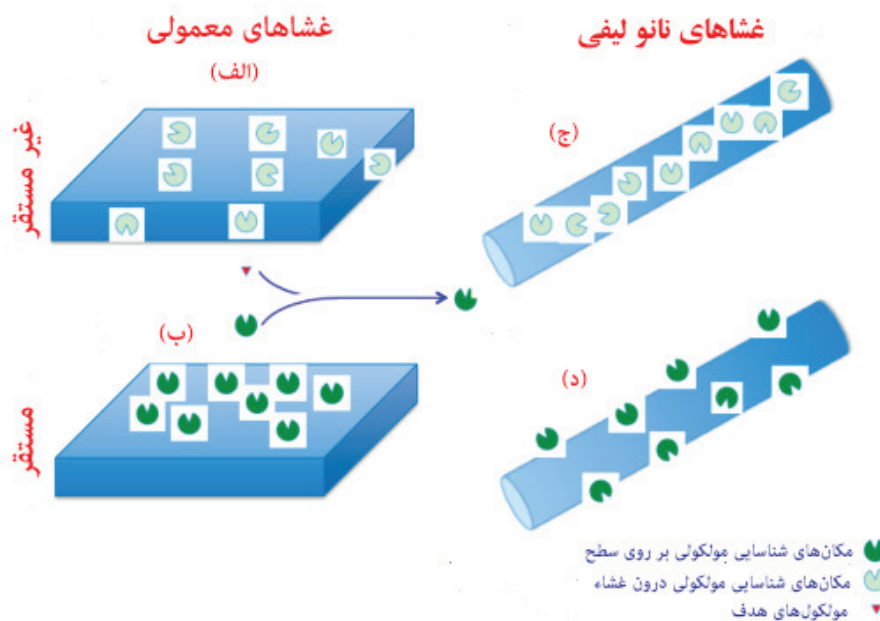
است. نخستین بار گزارشی توسط ساریداکیس (Saridakis) برای افزایش سرعت و سهولت عمل تبلور پروتئین (لیوزیم، کاتالاز، تریپزین و ..) با استفاده از MIPS منتشر شد [5]. مرحله اول در فرآیند تشکیل بلور، مرحله هسته‌گذاری، تعیین‌کننده کل فرآیند بلورینگی است. بسترهای متنوعی از جمله مواد معدنی، موی انسان، سیلیکاها و ... به عنوان عامل هسته‌زا استفاده شده‌اند که خواص خوبی مانند ساختار نانو، تخلخل و پتانسیل جذب الکترواستاتیکی را در پی دارند ولی یکی از معایب آن‌ها نداشتن هیچ‌گونه تمایل و گزینش‌پذیری ویژه نسبت به پروتئین‌ها بوده، به صورت تصادفی عمل می‌کنند. MIPS به گونه‌ای سنتز و تهیه می‌شوند که مولکول‌ها و پروتئین‌های شبیه به قالب خود را جذب کنند، که همین امر باعث تاثیر قابل توجه در تشکیل بلور پروتئین‌ها می‌شود.

تاثیر پلیمر قالب مولکولی بر روی تشکیل بلور پروتئین هموگلوبین گاوی، توسط سوبرایال (Subrayal) و همکارانش مورد بررسی قرار گرفته است. مولکول‌های کوچک در محلول آلی نسبتاً پایدار بوده در حالی که زیست مولکول‌ها (پروتئین و غیره) در حلال آلی ناپایدار بوده، ماهیت خود را از دست می‌دهند. برای غلبه بر این مشکل از پلیمر قالب مولکولی بر پایه هیدروژل (پلی‌آکریل‌آمید شبکه‌ای شده) استفاده شده است. شکل (5) نشان می‌دهد که در صورت

افزایش نرخ الحاق مولکول‌های هدف با غشا می‌شوند. با توجه به قسمت‌های (ج) و (د) شکل (4) غشاهای نانولیفی نیز مانند غشاهای ریخته‌گری معمولی به دو صورت توزیع مکان‌های فعال در درون و بر روی غشا وجود دارند. غشاهای نانولیفی برخلاف غشاهای ریخته‌گری معمولی، به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، مکان‌های شناسایی مولکولی بیشتری را فراهم می‌کنند.

۳-۳ شناسایی و تبلور پروتئین‌ها

در ابتدا پلیمرهای قالب مولکولی به منظور جداسازی و خالص‌سازی مولکول‌های کوچک مانند جداسازی آنانتیومرها از مخلوط راسمیک ترکیبات کایرال، جداسازی مشتقات کربوهیدرات و گروماتوگرافی لایه نازک استفاده می‌شدند. با توسعه و گسترش MIPS، کاربردشان در زمینه پروتئین‌ها فراهم شد. از جمله کاربردهای آن‌ها می‌توان به جداسازی و ایزوله کردن پروتئین‌ها، جایگزین آنتی‌بادی‌های زیستی در آزمایش‌های ایمنی، زیست‌حسگرها برای دارو، سهولت بلورینگی پروتئین‌ها اشاره کرد. بسیاری از پروتئین‌ها به دلیل دارا بودن شکل نامشخص به سختی در حالت بلوری آرایش پیدا می‌کنند. برای رفع این مشکل محققان مطالعه و تحقیق بسیاری در زمینه بلور شناسی انجام داده‌اند. یکی از کاربردهای MIPS، استفاده به عنوان آغارگر تبلور پروتئین

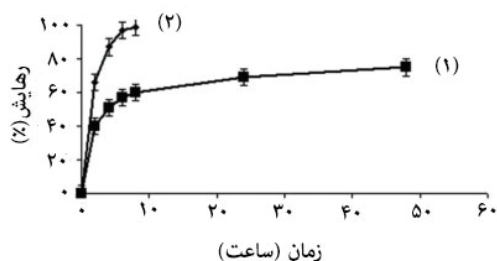


شکل 4 دسته‌بندی غشاهای قالب مولکولی الف و ب) غشا تهیه شده از روش ریخته‌گری معمولی که مکان‌های فعال به ترتیب در درون و بر روی سطح غشا قرار دارند. ج و د) غشا نانولیفی که مکان‌های فعال به ترتیب در درون و بر روی سطح غشا قرار دارند.

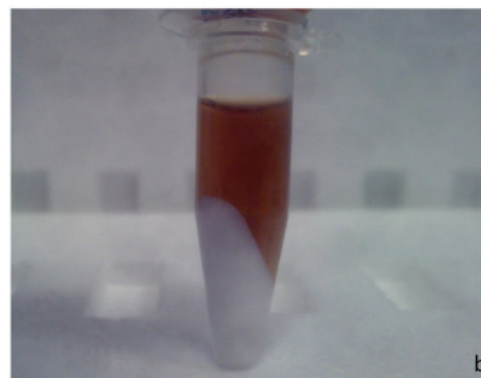
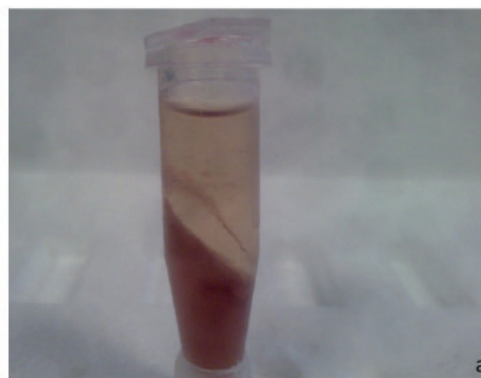
مشاهده شده است و سپس دارو به مدت ۵۰ ساعت به صورت پایدار و کنترل شده در محیط رها شده است. در حالیکه منحنی (۲) مربوط به رهایش 5-FU از پلیمر کروی می‌باشد که در تهیه ماتریس پلیمری از قالب مولکولی استفاده نشده، هیچ گونه انتخاب پذیری و مکان‌های مشخص برای 5-FU ایجاد نشده است. با توجه به منحنی ۲ در همان ساعات اولیه دارو به صورت کاملاً انفجاری رها شده، هیچ گونه پایداری و کنترل در رهایش مشاهده نمی‌شود [۱۸].

۴ نتیجه گیری

قالب مولکولی به عنوان روشی برای تهیه پلیمرهای دارای حافظه از شکل و موقعیت گروه‌های عاملی، قالب مطرح است. به دلیل قابلیت‌های بالقوه و گوناگون در زمینه‌های مختلف از جذابیت خاصی برخوردار است. هزینه نسبتاً پایین سنتز، گزینش پذیری مولکولی، پایداری بالا MIPS این امکان را فراهم می‌کند که در زمینه‌های مختلفی اعم از کاتالیست، حسگرهای زیستی، غشا دارو رسانی، تصفیه آب، کشت سلولی و ... به کار گرفته شوند.



شکل ۶. رهایش ۵-فلئورویوراسیل از پلیمر قالب مولکولی کروی (۱) و رهایش ۵-فلئورویوراسیل از پلیمر کروی (۲) [۱۸].



شکل ۵ استفاده از پلیمر قالب مولکولی بر پایه هیدروژل در تشکیل بلور هموگلوبین گازی (a)، استفاده از پلیمر قالب مولکولی نشده (b) [۱۵].

استفاده از پلیمر قالب مولکولی، پس از تشکیل بلور رنگ محلول به صورت محسوس تغییر می‌کند (شکل a-۵) در حالی که از پلیمری که به صورت قالب مولکولی تهیه نشده استفاده شود تاثیر چندانی در تشکیل بلور نداشته، هیچ تغییر رنگی در محلول دیده نمی‌شود (شکل b-۵) [۱۵].

۴-۳ دارورسانی

بسیاری از داروها به دلیل اثرات جانبی شدید (داروهای موثر در درمان سرطان)، حالیت کم در مایعات بدن و یا در اثر تخریب توسط سامانه ایمنی بدن نمی‌توانند به صورت معمولی استفاده شوند. زمینه مطالعه در رسانش دارو به بررسی این محدودیت‌ها می‌پردازد. امروزه استفاده از نانو ذرات پلیمری قالب مولکولی برای محافظت و رسانش دارو یکی از راه حل‌هایی است که برای رفع این محدودیت‌ها به کار گرفته می‌شود. علاوه بر برطرف کردن مشکلات نام‌برده، توانایی رهایش طولانی مدت دارو را نیز دارند [۱۶، ۱۷].

کایریولو (Cirillo) و همکارانش برای تهیه پلیمر قالب مولکولی از متیل متاکریلات و اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات به ترتیب برای مونومرهای عامل‌دار و عوامل اتصال دهنده عرضی استفاده کردند. این گروه برای دستیابی به پلیمر تک توزیعی از روش پلیمری شدن رسوبی استفاده کرده‌اند. در طول سنتز از مولکول یوراسیل به عنوان قالب استفاده شده است که از لحاظ ساختاری شباهت زیادی با ۵-فلئورویوراسیل (5-FU)، داروی ضد سرطان، دارد. شکل (۶) رهایش برون تنی ۵-فلئورویوراسیل را در دو حالت استفاده از پلیمر قالب مولکولی کروی و پلیمر کروی نشان می‌دهد. منحنی شماره (۱) از پلیمر قالب مولکولی کروی در رهایش 5-FU استفاده شده است. ابتدا رهایش انفجاری

مراجع

1. Hongyuan Y., Kyung H.R., "Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer," *Int. J. Mol. Sci.*, 7, 155–178, **2006**.
2. Figueiredo L., Erny G. L., Santos L., Alves A., "Applications of Molecularly Imprinted Polymers to the Analysis and Removal of Personal Care Products: A Review," *Talanta*, 146, 754–765, **2016**.
3. Mattiasson B., Ye L., "Molecularly Imprinted Polymers in Biotechnology," *Springer International Publishing Switzerland*, **2015**.
4. Alvarez-lorenzo Carmen., "Angel Concheiro., Handbook of Molecularly Imprinted Polymers.," *Smithers Rapra Technology Ltd UK.*, **2013**.
5. Romana S., "Bioapplications for Molecularly Imprinted Polymers," *Anal. Chem.*, 86, 250–261, **2014**.
6. Shen X., Xu C., Ye L., "Molecularly Imprinted Polymers for Clean Water: Analysis and Purification," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 13890–13899, **2012**.
7. Nicholls I. A., Karlsson . C. G., Olsson G. D., Rosengren A.M., "Computational Strategies for the Design and Study of Molecularly Imprinted Materials," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 13900–13909, **2013**.
8. Whitcombe M. J., Chianella I., Larcombe L., Piletsky S. a., Noble J., Porter R., Horgan A., "The Rational Development of Molecularly Imprinted Polymer-Based Sensors for Protein Detection.," *Chem. Soc. Rev.*, 40, 1547–1571, **2011**.
9. Czulak J. C., Jakubiak-Marcinkowska A., Trochimeczuk A., "Polymer Catalysts Imprinted with Metal Ions as Biomimics of Metalloenzymes," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2013**.
10. Takeuchi T., Hayashi T., Ichikawa S., Kaji A., Masui Mi., Matsumoto H., Sasao R., "Molecularly Imprinted Tailor-Made Functional Polymer Receptors for Highly Sensitive and Selective Separation and Detection of Target Molecules," *Chromatography*, 37, 43–64, **2016**.
11. Gunter W., "Enzyme-like Catalysis by Molecularly Imprinted Polymers," *Chem. Rev.*, 102, 1–27, **2002**.
12. Dan-Lian H., Rong-Zhong W., Yun-Guo L., Guang-Ming Z., Cui L., Piao X., Bing-An L., Juan-Juan X., Cong W., Chao H., "Application of Molecularly Imprinted Polymers in Wastewater Treatment: A Review," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22, 963–977, **2015**.
13. Fosca M., Marina R., "Molecularly Imprinted Polymers for Catalysis and Synthesis," *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, 150, 107–129, **2015**.
14. Yoshikawa M., Tharpa K., Dima Ş.O., "Molecularly Imprinted Membranes: Past, Present, and Future," *Chem. Rev.*, 116, 11500-11528, **2016**.
15. Reddy S. M, Phan Q. T, El-Sharif H, Govada L, Stevenson D, and Chayen N.E., "Protein Crystallization and Biosensor Applications of Hydrogel-Based Molecularly Imprinted Polymers," *Bio. mac.* 13, 3959-3965, **2012**.
16. Poma A., Brahmabhatt H., Watts J. K., Turner N.W., "Nucleoside-Tailored Molecularly Imprinted Polymeric Nanoparticles (MIP NPs)," *Macromolecules*, 47, 6322-6330, **2014**.
17. Wackerlig J., Schirhagl R., "Applications of Molecularly Imprinted Polymer Nanoparticles and Their Advances Toward Industrial Use: A Review," *Anal. Chem.*, 88, 250–261, **2016**.
18. Cirillo G., Iemma F., Puoci F., Parisi O I., Curcio M., Spizzirri U G., Picci N., "Imprinted Hydrophilic Nanospheres as Drug Delivery Systems for 5-fluorouracil Sustained Release.," *J. Drug Target.*, 17, 72–7, **2009**.

واژه‌های کلیدی:

لوله
پلی اتیلن
موجدار
استحکام
فاضلابی

لوله‌های پلی اتیلنی با دیواره‌های موجدار

پدرام ملائکه*

مشهد، شرکت صنایع پلاستیک جهاد زمزم مشهد، واحد آزمایشگاه

چکیده ...

لوله‌های پلی اتیلن موجدار با دارا بودن مقاومت فشاری بالا و پوشش بیرونی دنداندار با ظاهری مدور، سال‌ها است که به‌عنوان محصولی مهندسی استفاده می‌شوند، EN 13476-1 و DIN 16961 برای استاندارد سازی تولید این نوع لوله‌ها تدوین شده‌اند. لوله‌های موجدار، معمولا برای انتقال آب زهکشی و فاضلاب استفاده می‌شوند که خود یکی از بزرگ‌ترین دلایل رجحان استحکام بالا و مسائل اقتصادی بطور همزمان است. ظاهر دنداندار بر روی سطح بیرونی این لوله‌ها برای بهبود مقاومت لوله به فشار خارجی استفاده می‌شود. علاوه بر مقاومت شیمیایی یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های پروفیل‌ها و پوشش دنداندار، مقاومت به سایش بالای آن‌ها است. در این مقاله دلایل رشد و توسعه این محصول منحصر به فرد با لحاظ نمودن عواملی همچون مشخصات کلی، مزایا، ویژگی‌های مواد اولیه و خواص بلند مدت نظیر استحکام حلقوی و انعطاف‌پذیری با محاسبات استاتیکی بررسی می‌شود. همچنین نتایج تحقیق انجام شده در مورد بررسی مقاومت حلقوی و بهینه‌سازی تولید این نوع لوله ارائه می‌شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

pedrammalaekhe@yahoo.com

۱ مقدمه

جنگل داری، مهارفاضلاب ناشی از طوفان، فاضلاب بهداشتی، زهکشی، چمن کاری، و مهار آب‌های ناشی از طوفان تغییر یافته‌اند. افزایش قطرها و گسترش بازارها منجر به تغییرات متناظر در فرآیندهای تولید و توسعه استانداردها و مشخصات متناسب شده است [۴].

یکی از خواص فیزیکی این نوع لوله‌ها انعطاف‌پذیری بالای لوله‌ها است که باعث می‌شود فشار خارجی بالایی را تحمل کند. در صورتی که فشردگی (Compaction) اطراف لوله موجدار پس از نصب و اجرای لوله گذاری بالا باشد، قسمت اعظم این فشار به خاک اطراف انتقال داده خواهد شد و خود لوله فشار کمتری را تحمل خواهد نمود. سوابق بسیاری در مورد تحقیق بر روی خواص مواد اولیه مصرفی لوله‌های پلی‌اتیلن دوجداره موجدار موجود هستند [۵].

لیکن در خصوص خواص دراز مدت آن‌ها سابقه کمی وجود دارد. اخیراً عمر طراحی ۱۰۰ ساله برای شروع تحقیق بر روی خواص طولانی مدت لوله‌های موجدار HDPE مطرح شده است [۶-۸].

۲- معرفی و اهمیت

۲-۱ معرفی و مشخصات کلی

لوله‌های موجدار پلی‌اتیلن معمولاً دارای لایه‌ای داخلی و لایه‌ای خارجی است که اصطلاحاً به لایه خارجی پروفیل لوله گفته می‌شود. در مقابل لایه داخلی کاملاً صاف بوده تا سیال بتواند با سرعت بیشتری درون لوله حرکت نماید. با تغییر ارتفاع شکل و ضخامت و یا فواصل پروفیل امکان تغییر در مقاومت این لوله‌ها در برابر فشار خارجی وجود دارد. لایه‌ی داخلی نقش زیادی در افزایش یا کاهش مقاومت نداشته، صرفاً باعث می‌شود مایع درون با دبی و سرعت بالاتری در جریان باشد. این لوله‌های مهندسی شده از رزین پلی‌اتیلن چگالی بالا یا سنگین HDPE تولید می‌شوند. هدف از طراحی لوله‌های دوجداره موجدار عرضه محصولی با ویژگی‌های مناسب، دارای موارد ایمنی لازم پس از یک دوره طولانی مصرف، بیش از پنجاه سال تحت شرایط معمولی است. لوله دوجداره موجدار از یک سطح داخلی دارای رنگ روشن و معمولاً زرد که با یک دیواره خارجی دارای رنگ مشکی احاطه شده است. تشکیل شده است. دیواره خارجی لوله موجدار مقاومت بهینه‌ای را در برابر بار فشرده بواسطه‌ی لایه‌های پوششی و مقاومت حلقوی بالا اعمال می‌کند. رنگ روشن داخلی

بصورت کلی به لوله‌هایی که لایه خارجی آن دارای برآمدگی و فرورفتگی موجی متناوب باشد، لوله‌های موجدار گفته می‌شود. جنس این لوله‌ها می‌تواند فلزی و یا پلاستیکی از پلیمرهایی نظیر پلی‌اتیلن و پی‌وی‌سی باشند. شکل جدار خارجی این نوع لوله‌ها باعث افزایش انعطاف‌پذیری آن‌هاست. افزایش استحکام لوله با وجود مواد اولیه مصرفی کم و در نتیجه قیمت پایین از مشخصات اصلی این لوله‌ها است. لوله‌های پلاستیکی بدلیل مزایای بسیار آن‌ها، به ویژه وزن کم، امکان اجرا با اتصالات کمتر، مقاومت در برابر خوردگی و سهولت اجرا و ساخت و ساز، به‌عنوان گزینه‌ای جذاب جایگزین مجراهای آب زیرزمینی در سال‌های اخیر مطرح شده‌اند [۱].

شرکت BAUKO در سال ۱۹۵۶ خط تولید لوله‌های دو جداره با قطرهای بزرگ را تاسیس کرد ولی شرایط در آن زمان تنها در حد تولید لوله‌هایی با قطرهای کوچک تا سقف ۱۰۰ میلی‌متر بود. فرآیند تولید به شکلی بود که این توانایی و قدرت را به تولیدکنندگان نمی‌داد تا ضخامت جداره‌های لوله‌های تولیدی را تغییر دهند و تنها مزیت این گونه خطوط تولید سرعت بالای آن‌ها بود. بعد از گذشت مدت طولانی از این زمان و حدود ۲۰ سال بعد در ۱۹۷۶ بسیاری از تولیدکنندگان به صرفه جویی در مصرف مواد اولیه و تولید لوله‌هایی با بدنه ساختار بندی شده و پروفیلی روی آورند که از این طریق نه تنها در مصرف مواد اولیه صرفه‌جویی شود بلکه به مقاومتی بالا با بدنه نازک دست پیدا کنند [۲].

لوله‌های موجدار پلی‌اتیلن سنگین HDPE به دارا بودن خصوصیات وابسته به زمان و عمر کاری طراحی ۵۰ ساله شناخته شده هستند؛ که چنین عمر کاری استفاده از یک حداقلی برای لوله‌های موجدار HDPE تعیین شده است و طبیعتاً عمر کاری فراتر از آن منافع اقتصادی بیشتری را فراهم خواهد نمود [۳].

از سال ۱۹۶۶ تا سال ۲۰۰۹، صنعت لوله‌های پلی‌اتیلن موجدار از زمان معرفی اولیه آن به صنعتی با درآمد بیش از ۲/۵ میلیارد دلار در شمال آمریکا رشد و تغییر یافته است و قطر محصولات از تنها ۱۰۰ میلیمتر در ابتدا به ۵۰ میلی‌متر تا ۱۵۰۰ میلی‌متر تغییر نموده است. بازارها نیز تغییر و رشد کرده‌اند و کاربردها از نوع عمدتاً زهکشی کشاورزی به مسکن، توسعه تجاری، حمل و نقل، معدن، صنعت،

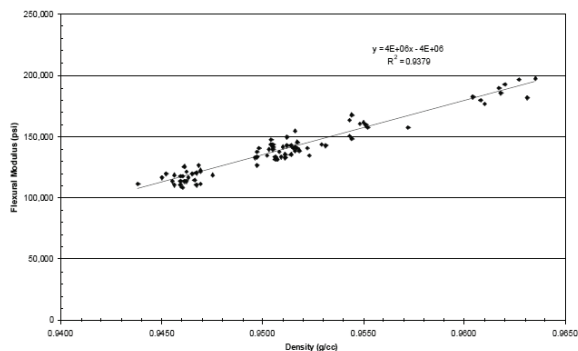
امکان در هم جای دادن قطرهای مختلفی از لوله که این امر منجر به صرفه‌جویی در فرآیند حمل و نقل می‌شود. طول عمر ضمانت شده نفوذ خارجی این لوله‌ها حداقل ۵۰ سال است و این لوله‌ها می‌توانند تا ۱۰۰ سال نیز مورد استفاده قرار گیرند. با دارا بودن خاصیت هیدرولیک پلاستیک، این لوله‌ها مقاومت اصطکاکی کمتری نسبت به مایعات دارند و در واقع مایع با ضریب پرشدن (متراکم و انباشته شدن) بالاتری جریان پیدا کرده که این امر انتخاب گروه قطری کوچکتر و در نتیجه هزینه پروژه کمتر را در بردارد و تلفات در طول عملیات بسیار نامحتمل است.

این نوع لوله‌ها با دارا بودن مقاومت در برابر سایش بالا، آب، زمین و یا خاک را آلوده نمی‌کنند و رعایت ضوابط زیست محیطی را بخوبی پوشش می‌دهند و زیر بار سنگین و به‌علت زمین لرزه به هیچ وجه نمی‌شکنند و انعطاف‌پذیری مقاومت در برابر ضربه بسیار زیادی دارند. لوله‌های موجدار متصل شده با جوش الکترو فیوژن حتی تحت فشار ۴ Bar نیز نشت نمی‌کنند و یا جا به جا نمی‌شوند و برای انتقال در محیط‌های آبی مانند دریا، رودخانه و دریاچه نیز مناسب هستند [۵-۷].

۳ مواد و اجزای تشکیل دهنده

۳-۱ ویژگی‌های مواد اولیه

رزین پلیمرهایی که در حال حاضر توسط صنعت لوله پلی‌اتیلن موجدار مورد استفاده قرار می‌گیرند از یک حداقل چگالی 0.948 g/cm^3 و یک شاخص ذوب کمتر از $10 \text{ min } 0.4 \text{ g}$ فراتر نمی‌روند. این رزین‌ها دارای حداقل استحکام کششی اولیه محصول از $22/75 \text{ MPa}$ (3300 Psi) و یک حداقل مدول‌های خمشی اولیه 900 MPa (300 Psi) هستند که مطابق با استاندارد ASTM D 3350 [۹].



شکل ۲ رابطه مدول خمشی (محور عمودی) با دانسیته مواد اولیه (محور افقی) [۱۰].

لوله قابلیت دیدن را در بازرسی‌های تصویری افزایش داده و شرایط مطلوبی را برای پذیرش آزمون‌های بصری بوجود می‌آورد. از مزایای اصلی لوله‌های موجدار صرفه‌جویی در مصرف مواد اولیه است. لوله‌های دوجداره موجدار، به‌علت شکل دندان‌دار جداره خارجی این لوله‌ها به مواد اولیه کمتری نیاز دارند. اما این امر توان مقاومت فشاری لوله را کاهش نمی‌دهد [۳].

۲-۲ اهمیت، کاربرد و مزایا

لوله‌های پلی‌اتیلن موجدار به‌جهت ویژگی مقاومت در برابر خوردگی، برای انتقال هرگونه آب با ترکیب متفاوت، مواد شیمیایی و فاضلاب مناسب هستند. مزایای معمول لوله‌های موجدار بشرح ذیل است.

مقاومت مکانیکی بالاتر که به‌علت نوع ساختار لوله است و مقاومت در برابر خوردگی دیواره داخلی نسبت به مایع مورد انتقال و سایش برای دیواره خارجی و در این لوله‌ها نیازی به روکش یا رنگ کردن برای محافظت نیست. لوله‌های موجدار تقریباً نسبت به تمام مواد شیمیایی مقاوم هستند. طول عمر بسیار بالا بدلیل کاربرد موادی که نیاز به نگهداری ندارند و وزن پایین که لوله‌گذاری و حمل و نقل را تسهیل می‌نماید.

این نوع لوله دارای فرآیند نصب آسانی هستند زیرا لوله‌گذاری لوله‌های موجدار فرآیند ساده‌ای است که در مدت زمان کوتاهی صورت می‌گیرد و فرقی نمی‌کند که فرآیند نصب روی زمین و یا زیر سطح زمین صورت گیرد. چرا که اتصالات منجر به نصب و راه‌اندازی سریع شده، تجهیزات ساده‌ای برای نصب و راه‌اندازی نیاز است.



شکل ۱ لوله‌های موجدار

آزمون شده است [۱۰]. با افزایش چگالی، این مقادیر هر دو بصورت خطی افزایش می‌یابند.

۳-۲ خواص بلند مدت مواد اولیه مصرفی

۳-۲-۱ استحکام کششی

استحکام کششی، نیروی کشش لازم بر واحد سطح (با واحد MPa یا Psi) برای گسیختن ماده است. توانایی مواد مختلف به مقاومت در برابر پارگی بر اثر کشش یکی از مهم‌ترین و پر کاربردترین خواصی است که میزان و تنوع کاربرد مواد را مشخص می‌نماید. نتایج آزمون‌های (یک آزمون رگرسیون فشار) روی رزین خاص که توسط صنعت لوله موجدار در اوایل دهه ۱۹۸۰ استفاده شده، عبارتست از: چگالی 1.3952 g/cm^3 ، شاخص مذاب $10 \text{ min } 0.4 \text{ g}$ ، استحکام تنشی حلقه 9.24 MPa (1340 Psi) و یک مقدار ۵۰ ساله معادل $8/5 \text{ MPa}$ (1233 Psi) را نشان داد. اگر منحنی آزمون برای $1/000/000$ ساعت طراحی شود، مقدار استحکام کششی طراحی شده $7/5 \text{ MPa}$ (1080 Psi) خواهد بود [۱۰].

۳-۲-۲ مدول الاستیسیته

مدول الاستیسیته (E) یا مدول یانگ برابر است با نسبت تنش بر کرنش ایجاد شده به واسطه‌ی تنش وارده بر جسم در حالتی که جسم در ناحیه الاستیک قرار گرفته باشد. واحد مدول الاستیسیته در سیستم بین‌المللی SI پاسکال است که واحد آن با تنش یکسان است. بیشتر بودن این مدول حاکی از سخت تر بودن ماده مورد آزمایش است.

$$E = \frac{\text{Tensile Stress}}{\text{Tensile Strain}} = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F/A0}{\Delta L/L0} = \frac{FLO}{A0\Delta L} \quad (1)$$

در رابطه فوق σ تنش، ϵ کرنش، F نیروی وارد بر نمونه A0 تحت تنش است؛ ناحیه واقعی مقطعی که از طریق آن نیرو اعمال شده است همچنین ΔL مقدار متوسط تغییرات طول شیء و L0 طول اولیه جسم است.

در آزمایش‌های بررسی این مدول، لوله بین صفحات موازی تا ۵٪ دچار خمیدگی در جهت عمودی شد و در برخی موارد به مدت ۹ سال در همان حالت نگهداری شد، و سیر تحولی سفتی حلقوی، که به طور مستقیم به سست شدن و تحلیل روندگی مدول الاستیسیته مربوط می‌شد ثبت شد. در مجموعه دیگر از آزمون‌ها، لوله به میزان ۴/۳٪ و ۱۳/۶٪ دچار خمیدگی شد و به مدت ۸ سال در آن حالت نگهداری شد، سیر تحولی سفتی حلقوی نیز بصورت مشابه

در مبنای لگاریتمی ثبت شد. منحنی‌های رگرسیون می‌تواند برای ۱۰۰ سال طراحی شوند که کمی بیش از یک درجه بزرگی نسبت به دوره زمانی آزمون‌ها است. علاوه بر این، مشخص شد که آزمون‌های تا حد ممکن کوچک و تا ۱۰۰ ساعت برای برون‌یابی مطمئن تا ۵۰ سال یا بیشتر برای لوله‌های پلی‌اتیلن کافی بوده است [۱۱-۱۲].

آزمون‌های مشابه در دانشگاه ایالتی کالیفرنیا بر روی ۲۴ نمونه لوله با استفاده از آزمون بین دو صفحه موازی با خمیدگی نمونه‌ها به میزان ۵٪ و نگهداری آن‌ها انجام شد، و آزمون شعاع خمیدگی نیز، با دیواره نمونه لوله‌هایی که تحت ۵٪ کوتاه شدگی قوسی قرار گرفته بودند، انجام شد. نمونه‌های لوله شامل ۷ قطر مختلف و از ۴ تولیدکننده متفاوت بود. از نتایج آزمون‌ها منحنی‌های سست‌شدگی و تحلیل روندگی بدست آمده و نتایج به ۱۰۰ سال برون‌یابی شد. منحنی‌ها در نوع شکل و شیب یکسان بودند و تقلیل مدول‌ها از ۵۰ تا ۱۰۰ سال یک پایداری به مقدار ۳٪ برای هر دو روش‌های آزمون داشتند [۱۳-۱۴].

۴ اصول طراحی لوله‌های فاضلابی

این لوله‌ها بیشتر بر اساس کلاس‌های مقاومت طراحی و ساخته می‌شوند و عملکرد خیلی بهتری در کنترل فشارهای خارجی در زمین دارند. لیکن عملاً ارتباطی بین مقاومت حلقوی یک لوله و رفتار آن در برابر فشارهای بیرونی در زیرزمین وجود ندارد. عدد مربوط به مقاومت حلقوی از آزمایشات مقاومت حلقوی طبق استانداردهای DIN16961-2 [۱۵] یا EN13476-2 [۱۶] که صرفاً نتیجه یک آزمایش در محیط آزمایشگاهی است، ناشی شده ولی باید خاطر نشان کرد که این آزمایش اطلاعاتی در خصوص مدول الاستیک پلی‌اتیلن و همچنین محاسبات سفتی و سختی پروفیل مورد استفاده برای یک دوره آزمایش کوتاه را به ما می‌دهد و نمی‌تواند نتایج حاصله در طول یک دوره ۵۰ ساله و یا حتی ۲ ماهه را که باید لوله در زیرزمین دفن شود مشخص نماید. طی آزمایش سختی حلقوی که در محیط آزمایشگاه انجام می‌شود تنها می‌توان یک نیروی دو بعدی برای مدت کوتاه به نمونه مورد آزمون وارد نمود و این در حالی است که تنها نیروهای بلند مدت هستند که می‌توانند منجر به تغییر حالت و خمش در لوله مورد نظر با استفاده از بعد سوم نیرو شود.

محاسبات استاتیکی مربوط به یک لوله هیچ‌وقت به مقاومت حلقوی ختم نمی‌شود. به عبارتی نتیجه محاسبات استاتیکی

در خروجی اکسترودر می‌شود. در فناوری تولید لوله‌های دوجداره از دو اکسترودر مجزا، یکی برای تولید پروفیل‌های توخالی و جداره بیرونی لوله و دیگری برای تولید ساختار و جداره درونی استفاده می‌شود.

۵-۲ شکل‌دهی

در ادامه اکستروژن، مذاب دو پلیمر پس از خروج از اکسترودرها از دای عبور کرده، وارد قسمت کاهش دما و خنک کاری اولیه شده، سپس در قسمت شکل‌دهنده و قالب‌های آن به فرم محصول درمی‌آید. فرآیند شکل‌دهی سطوح خارجی لوله دوجداره به وسیله قالب و اعمال خلا صورت می‌گیرد در حالیکه سطح داخلی لوله صاف است. این فرآیند قالب‌گیری به وسیله قالب‌های دوار به صورت پیوسته انجام می‌گیرد.

۵-۳ کالیبره کردن

در تولید لوله‌های پلاستیکی دوجداره مرحله خنک نمودن برای ایجاد پایداری ابعاد ضروری است. این مرحله کالیبره کردن نام دارد و بر اساس ضخامت لوله و سرعت تولید متغیر است. برای خنک کردن لوله‌ها از افشانک‌ها آب تعبیه شده پیرامون لوله که در طول کالیبراتور (وان خنک کاری) وجود دارد استفاده می‌شود. پس از آن محصول برای اعمال برش و بسته بندی مراحل بعد را طی می‌کند [۱۸، ۱۹].

۶ مشخصه‌ها و محاسبات

۶-۱ مقاومت پروفیل به‌عنوان یک مشخصه اصلی

مطالعاتی گسترده بر روی لوله‌های پلی‌اتیلن از نوع پروفیل‌دار این نتیجه را ارائه داد که مقاومت لوله و مقاومت پروفیل از درجه اهمیت بالایی برخوردار است و نهایتاً مشخص شد درجه اهمیت مقاومت پروفیل از مقاومت لوله بالاتر و بیشتر است. به‌نحوی که اگر لوله تحت شرایط بار نتواند تحول از خود نشان داده، شکلش عوض بشود پروفیل باید همچنان در وضعیت خود باقی بماند. دلیل این مساله این است که اگر پروفیل شکل خود را حفظ کند آن وقت تغییر شکل لوله بصورت خطی و قابل کنترل خواهد بود ولی اگر پروفیل شکل خود را نتواند حفظ کند تغییر شکل لوله بصورت خطی نیست و غیر قابل کنترل خواهد بود [۱۲].

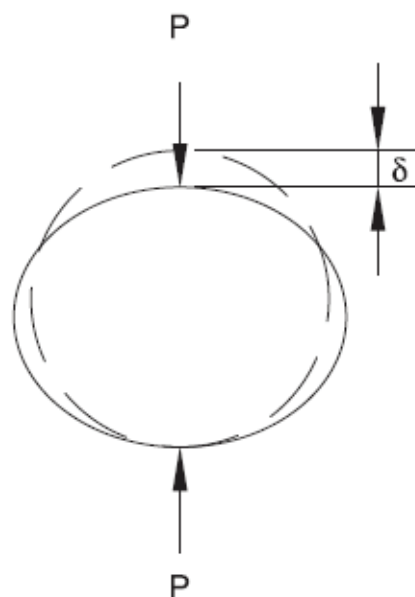
ضریب اطمینان برای نیروهای کششی و خمشی است [۱۰]. به عبارتی تمام نیروها و بارهای وارده در سه جهت همگی رفتار لوله را در شرایط دفنی در زمین تحت تاثیر قرار می‌دهند. لذا برای محاسبه میزان مقاومت لوله در زمین می‌بایست تمامی این فشارها و بارها را در زوایای مختلف در نظر گرفت و نه اینکه صرفاً به کلاس‌های سفتی و سختی توجه داشته باشیم.

۵ روش تولید

بطور کلی گام‌های مربوط به فرآیند تولید محصولات از پلیمرها را می‌توان به این صورت دسته‌بندی کرد: ۱- فرآیند اکستروژن، ۲- فرآیندهای بعد از دای یا قالب (شکل‌دهی) و ۳- فرآیندهای پس از شکل‌دهی و قالب‌گیری (کالیبراسیون). حجمی عمده از پلیمرها با فرآیند اکستروژن و ماشین اکسترودر که پلیمر را ذوب و به درون دای (قالب و شکل‌دهنده) پمپ می‌کند، تولید می‌شوند [۱۷].

۵-۱ اکستروژن

در مرحله اکستروژن، ذوب پلیمر توسط گرمای ایجاد شده داخل اکسترودر صورت می‌گیرد. ذوب پلیمر توسط تنظیم دقیق پروفایل دمایی در نواحی مختلف بر اساس نوع آن کنترل می‌شود که سبب ایجاد فشار بهینه



شکل ۳ المان نیروی دو بعدی اعمالی بر لوله (P معرف نیرو و δ معرف تغییر شکل است) [۳].

۶-۲ محاسبات استاتیکی

ابتدا باید تمام بارهای وارده بر لوله شناسائی و مشخص شوند و سپس با استفاده از این اطلاعات اقدام به انجام محاسبات استاتیکی برای بدست آوردن ضریب اطمینان و همچنین طول عمر لوله نمود. بطور کلی سه منطقه بحرانی بر روی لوله وجود دارد که همگی می‌بایست دقیقاً در محاسبات مدنظر گرفته شوند؛

۱- تاج لوله

۲- محور لوله

۳- کف لوله

بعد از ۳ ناحیه بحرانی بالا باید به موارد بستر سازی لوله نیز به همان نسبت توجه داشته باشیم که عموماً می‌توان به ۲ مورد ذیل اشاره نمود [۱۰].

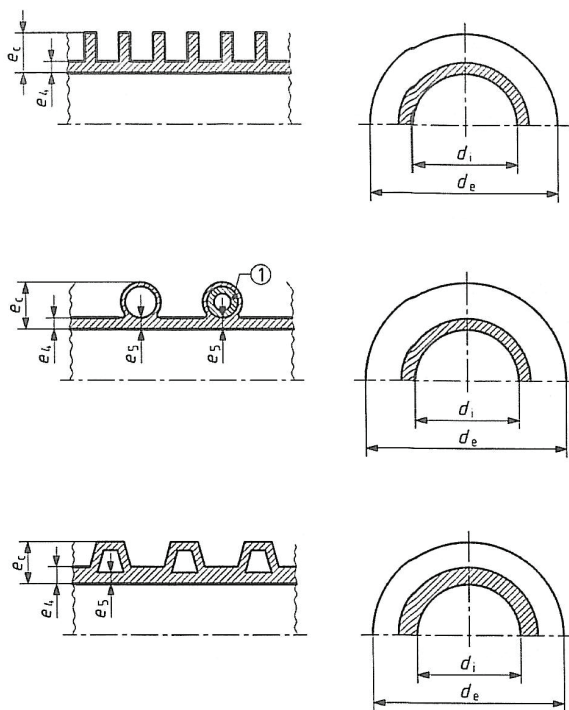
۱- لوله خالی

۲- لوله پر

دستورالعمل ATV A127 روند کاری مشخصی برای لوله‌های پروفیل خارجی و لوله‌های خاص اما مهم دارد که در اصطلاح معروف به کیفیت محاسبات و مدارک ایستایی است. در گذشته محاسبات استاتیکی لوله‌های پروفیل دار بر طبق برنامه‌ای با نام مقاومت همسان با ضخامت بدنه محاسبه می‌شد. شرکت BAUKO برای هر پروفیل یک عدد و مقدار خاص در جهت ضخامت بدنه یافته است. این روش در اصل همان روشی است که در گذشته برای محاسبه میزان مقاومت لوله پروفیل دار از طریق کاربرد فقط مقاومت ضریب‌های ایمنی و طول عمر یک لوله تک جداره مورد محاسبه قرار می‌گرفت. حتی در زمان‌های گذشته نیز از محاسبات مقاومت حلقوی برای تعیین میزان مقاومت لوله استفاده نمی‌شد. حال در این زمان که لوله‌های متعددی با ساختارهای مختلف وارد بازار شده‌است مهندسان این امر دریافته‌اند که تفاوت بسیار زیادی بین کیفیت انواع این نوع محصولات وجود دارد که این خود به دلیل ساختارهایی است که در هر یک از این محصولات استفاده شده‌است. این اختلاف کیفیت در محاسبات استاتیکی و نیز مواردی همچون مقاومت همسان با ضخامت بدنه و یا حتی ساختار واقعی پروفیل نشان داده نشده است و وقتی که لوله‌های متعدد با کیفیت پایین وارد بازار شدند و نتوانستند از پس فشارهای وارده در شرایط مورد نظر برآیند؛ استاندارد محاسبات

برای کنترل این رفتار در محاسبات استاتیکی، مدارک مربوط به پروفیل مورد نظر می‌بایست توسط سازمان مستقلی که براساس آزمایش‌های تجربی بنا شده است کنترل و بررسی شود که این مساله در BAUKO به‌عنوان اولین شرکت توسط سازمان LGA صورت گرفته است و گواهینامه اخذ شده از سازمان LGA خود به‌عنوان سندی در جهت اثبات مقاومت پروفیل مورد استفاده در شرکت یادشده طبق دستورالعمل ATV A127 است [۲۰].

بایستی تمام شرایط مورد نیاز دستورالعمل ATV A127 در خصوص کلیه پروفیل‌های تولیدی خطی در نظر گرفته شده و سعی شود تا هیچ گونه نقصی در این مورد بر پروفیل‌های تولیدی وارد نشود. در این خصوص شرکت‌های پیشرو سعی بر آن داشته‌اند تا براساس استاندارد شرایط نصب، بارهای بالاسری لوله و همچنین آب‌های زیرزمینی که در این استاندارد بطور کامل مورد بحث قرار گرفته‌اند، تمامی لوله‌ها و پروفیل‌های خود را برای شرایط مختلف مورد آزمایش قرار دهند. نتایج حاصله از این آزمایش‌ها با در نظر گرفتن حداقل ضریب ایمنی طبق دستورالعمل بسیار موفقیت آمیز بوده‌است [۱۲].



شکل ۴ سه نمونه پروفیل رایج لوله‌های موجدار [۱۶].

این شرایط از مواد پلی‌اتیلن رده PE100 استفاده شود و ضخامت لوله را به علت استفاده از مواد اولیه بهتر کم کنیم، مقاومت این نوع لوله برای کنترل فشار داخلی خوب و مناسب است ولی مقاومت حلقوی آن برای کنترل نیروهای وارده از بیرون ضعیف‌تر خواهد شد. پس نمی‌توان با به اصطلاح بهتر کردن گرید (Grade) مواد اولیه مقاومت حلقوی را افزایش داد. در همین راستا شرکت تولیدی BAUKO دست به ارائه محصولی بنام پروفیلین زد و پروفیلین همچون سایر محصولات پلی‌اتیلن دارای ضخامت بدنه کم و دقیقاً همان مدول‌های الاستیک مربوطه است با این تفاوت که این محصول قدرت و توانایی بالایی برای کنترل فشارهای بیرونی دارد. لذا می‌توان به این نتیجه رسید که هیچ‌گونه ارتباطی بین کلاس‌های فشار داخلی و مقاومت و پایداری حلقوی در زمین برای لوله‌های پلی‌اتیلنی وجود ندارد. پس هیچ‌گاه نباید از کلاس‌های فشار برای توجیه و توصیف پایداری یک لوله که قرار است در زمین دفن شود، استفاده کرد.

آزمون مقاومت حلقوی یک آزمایش کیفی برای انواع لوله‌های پلاستیکی است. تولیدکننده در طی این آزمایش به مصرف کننده ثابت می‌کند که محصول ارائه شده از لحاظ لوله و پروفیل آن یک محصول کاملاً مطمئن است. لیکن باید توجه داشت که این آزمایش برای محاسبات استاتیکی و یا حتی شرایط کار گذاری لوله در زیر زمین هیچ گونه اطمینانی نمی‌دهد.

۷-۲ آزمون انعطاف پذیری حلقوی، مصداقی از فوق مهندسی

یکی از مزایای اصلی لوله پلی‌اتیلنی و به خصوص لوله‌های موجدار، انعطاف‌پذیری آن هست و این بدان معنی است که لوله پلی‌اتیلنی تحت شرایط بارهای سنگین بطور کاملاً کنترل شده دچار تغییرات شکل می‌شود ولی بعد از بر طرف شدن فشار دوباره به حالت اول بر گشته، آماده دریافت فشارهای بعدی می‌شود. اگر برای انتخاب لوله از کلاس‌های مقاومتری مانند SN4 و یا حتی SN8 استفاده کنیم تنها چیزی که بدست خواهیم آورد مقاومت بیشتر است ولی در مقابل مساله خیلی مهمی را از دست خواهیم داد و آن انعطاف‌پذیری لوله است.

در تصویر زیر نمونه‌ای از لوله پلی‌اتیلن موجدار که در ادامه آزمون سفتی حلقوی کوتاه مدت انجام شده در قسمت قبل و طبق استاندارد BS EN 1446 [۲۱] با سرعتی ثابت (۱۰mm/min)، با اعمال باری حدود ۳۴۰ kgf تحت خمشی به میزان ۳۰٪ قطر داخلی قرار گرفته است، نشان داده شده است.

استاتیکی در آلمان و اروپا در سال ۲۰۰۰ تغییر کرد. از آن زمان به بعد همیشه یک مدرک برای اثبات محاسبات وجود دارد که با چنین عبارتی ارائه می‌شود، لوله‌های پروفیل دار را نمی‌توان از طریق مقاومت حلقوی و همچنین محاسبات مربوط به ضخامت جداره مورد قیاس قرار داد [۱۰].

۶-۳ اهمیت کیفیت محاسبات استاتیکی

باید توجه داشت که عامل کلاس‌های مقاومت حلقوی در محیط‌های آزمایشگاهی دارای اهمیت و کاربرد هستند اما محاسبه و تخمین ایمنی و طول عمر تحت شرایط نصب کارایی چندانی ندارند. پس باید توجه داشته باشیم که محصولات مهندسی باید تنها از طریق محاسبات استاتیکی و نه از دیگر روش‌ها انتخاب شوند. حال اگر این محصول مهندسی لوله موجدار باشد باید علاوه بر محاسبات استاتیکی مسائل و موارد مربوط به مقاومت پروفیل نیز در نظر گرفته شود که اطلاعات این امر همان طور که قبلاً گفته شد با همکاری سازمان غیر وابسته همچون LGA و شرکت‌های تولیدکننده قابل اجرا است. محاسبات از طریق سامانه مقاومت همسان با ضخامت بدنه که بیشتر در رابطه با لوله‌های تک جداره مورد استفاده قرار می‌گیرد به اندازه کافی برای توجیه رفتار پروفیل مناسب نیست لذا برای این امر ما نیاز مبرم به ۱- مدارک و اطلاعات مربوط به مقاومت و پایداری پروفیل و ۲- محاسبات استاتیکی مربوط به لوله پروفیل دار خواهیم داشت [۱۲].

۷ آزمون‌های کیفی مهم و استانداردها

۷-۱ آزمون مقاومت حلقوی

در ساختار لوله‌های پلی‌اتیلن تک جداره تحت فشار، کیفیت مواد اولیه (رزین پایه) از اهمیت بالایی برخوردار است البته باید توجه داشته باشیم که ضخامت دیواره این گونه لوله‌ها در مورد لوله‌های پلی‌اتیلن با مواد اولیه کلاس PE63 و PE8 و یا PE100 متفاوت است. متأسفانه از آنجایی که اینگونه رزین‌ها همگی دارای یک مدول الاستیک تقریباً مشابه هستند، نمی‌توان تفاوت و اختلاف قابل ملاحظه‌ای در قسمت محاسبات مقاومت حلقوی مشاهده کرد. بنابراین نتیجه کارگذاری اینگونه لوله‌ها در زیر زمین بسیار بد خواهد بود، حال اگر در

۳-۷ بررسی‌های تجربی

استاندارد ISO ۹۹۶۹ [۲۲] آزمون شدند. لوله‌های تولید و آزمون شده با مواد اولیه PE100 دارای وزن کمتری نسبت به نمونه‌های مشابه با مواد اولیه PE80 بودند که دلیل آن انتخاب MRS و مدول الاستیسیته بالاتر و بررسی اثرات آن‌ها بود. نتایج بدست آمده از آزمون طبق شرایط فوق به شرح جدول ۱ بود. شکل ۶ نتایج آزمون‌های سفتی حلقوی را به تفکیک آزمون‌های صورت پذیرفته نمایش می‌دهد.

۸ مشاهدات حاصل از بررسی‌های تجربی

میانگین نتایج نمونه‌های با مواد اولیه PE80 معادل $۸/۵۷ \text{ kN/m}^2$ بود که نسبت به نتایج مواد اولیه PE100 $۰/۷$ کمتر بود، همچنین بازه پراکندگی نتایج آزمون نمونه‌های آنها بزرگ‌تر از نمونه‌های مواد اولیه PE100 بود که انحراف استاندارد حاصل بیانگر این موضوع است. مدول الاستیسیته مواد اولیه PE80 معادل ۹۵۰ MPa معادل با $۹۵۰/۰۰۰ \text{ kN/m}^2$

جدول ۱ نتایج آزمون‌های سفتی حلقوی

نتایج آزمون سفتی حلقوی (kN/m^2)		ردیف
مواد اولیه PE100	مواد اولیه PE80	
۹/۳۲	۹/۴۶	۱
۹/۱۷	۹/۲۱	۲
۹/۴	۸/۸۸	۳
۹/۵۶	۸/۶۵	۴
۹/۲۳	۸/۶۲	۵
۸/۹۴	۸/۴۵	۶
۹/۳۴	۸/۰۴	۷
۹/۷۵	۸/۱۱	۸
۹/۶۷	۸/۴۱	۹
۸/۸۶	۸/۳۷	۱۰
۹/۰۶	۸/۳۹	۱۱
۹/۰۷	۸/۳	۱۲
۹/۲۸	۸/۵۷	میانگین نتایج
۰/۲۸	۰/۴۲	انحراف معیار نتایج از میانگین

به منظور بررسی رابطه استحکام حلقوی لوله موجودار با نوع مواد اولیه مصرفی از لحاظ حداقل استحکام لازم MRS و مدول الاستیسیته آن‌ها و همچنین بهینه‌سازی وزن هر شاخه لوله مطالعه‌ای صورت پذیرفت. در این مطالعه بر روی لوله‌های تولیدی با دو نوع مواد اولیه با کلاس PE80 با MRS معادل 8 MPa و PE100 با MRS معادل 10 MPa هر دو با مدول الاستیسیته معین و هر دو از نوع Natural و افزودن مستریج دوده با پایه یکسان، آزمون سفتی حلقوی با روش کوتاه مدت (Short Time) و مبنا قرار دادن حداکثر $3/3$ تغییر در قطر داخلی نمونه‌ها انجام شد. ۵ اندازه لوله با اقطار مختلف از یک تولیدکننده با یک دستگاه تولید در این تحقیق مورد بررسی و نمونه‌های تهیه شده با رعایت اصول



الف- نمونه خارج شده از زیر بار بلافاصله پس از آزمون



ب- نمونه پس از گذشت ۲۴ ساعت از انجام آزمون شکل ۵ نمونه آزمون انعطاف‌پذیری حلقوی [مولف].

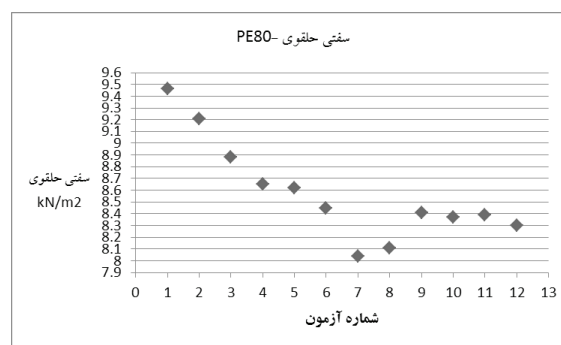
سنگین مصرفی در تولید نمونه‌های آزمون است. صرف نظر از MRS مواد اولیه مصرفی (کلاس مواد اولیه) نوعی از آن‌ها که دارای مدول الاستیسیته بالاتری باشند نتایج بهتری را در آزمون صورت گرفته ارائه خواهند داد. اگر چه در خصوص نمونه‌های تولید شده با مواد PE100 به دلیل وزن پایین‌تر آزمون، می‌توان بهینه‌سازی مناسبی ارائه داد که در محاسبات و برنامه‌ریزی تولیدکنندگان محصول لوله موجدار دارای اهمیت اقتصادی بسزایی دارد.

۹ نتیجه گیری

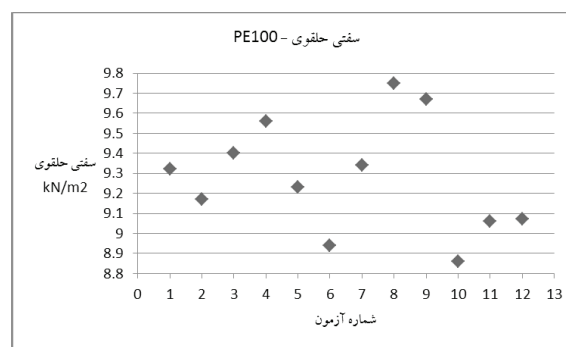
لوله‌های پلی اتیلن دوجداره موجدار به عنوان محصولی با ویژگی‌های فوق مهندسی پارامترهای لازم برای دوام و عمر طولانی مدت برای ارائه کارایی مناسب را دارا هستند. خواص بلند مدت با در نظر گرفتن استحکام کششی، مدول الاستیک و برون یابی آنها به بازه صدساله نتایجی قابل قبولی ارائه شد. در طراحی لوله‌های فاضلابی موجدار و محاسبات استاتیکی، مقاومت پروفیل کیفیت محاسبات را تحت تاثیر قرار می‌دهد. آزمون مقاومت حلقوی به عنوان مهم‌ترین آزمون کنترل کیفی، عامل اصلی و تعیین کننده استحکام حلقوی را مدول الاستیک مواد اولیه پلی اتیلن سنگین مصرفی در تولید نمونه‌های آزمون نشان داد؛ هر چند از طریق کاربرد نمونه‌های تولید شده با مواد PE100 بدلیل وزن پایین‌تر، بهینه‌سازی مطلوبی انجام خواهد پذیرفت. با طراحی ایده‌آل و بدیعی از شکل و نوع پروفیل و تحلیل برآیند بارها و نیروهای وارده بمنظور تقسیم و تقلیل آن‌ها به بردارهای کوچک‌تر، می‌توان استحکام بالاتری را متصور شد.

و مواد اولیه PE100 برابر با ۱۱۵۰ MPa معادل با kN/m^2 ۱/۱۵۰/۰۰۰ بود.

از نتایج حاصل از آزمون‌های صورت پذیرفته، مطابق سوابق تحقیقات پیشین می‌توان دریافت، عامل اصلی و تعیین کننده استحکام حلقوی، مدول الاستیسیته مواد اولیه پلی اتیلن



الف



ب

شکل ۶ نتایج آزمون سفتی حلقوی الف) مواد اولیه PE80 ب) مواد اولیه PE100 [مولف].

مراجع

1. Rinker Pipeline Systems, New Orleans, L A , <http://www.Rinkerpipelinesystems.com/>, available in 30, **2017**.
2. Plastics Pipe Institute, Irving TX, <https://Plasticpipe.org/drainage/cppa-contact.html/>, Available in 30, **2017**.
3. Gabriel L.H., The Complete Corrugated Polyethylene Pipe Design Manual and Installation Guide, Plastics Pipe Institute (PPI), USA, **2016**.
4. Goddard J.B., A Brief History of the Development and Growth of the Corrugated Polyethylene Pipe Industry in North America, StP1528-EB,USA, 1-15, **2011**.
5. Hsuan Y.G., McGrath T., "HDPE Pipe: Recommended Material Specifications and Design Requirements", NCHRP Report 429, Transportation Research Board, National Research Council, Washington, DC, **1999**.
6. Hsuan Y.G., McGrath T., "Protocol long-term Services of Corrugated High Density Polyethylene Pipes", Florida Department of Transportation, **2005**.
7. Husan Y.G., Zhang J.Y., "Wong WK. Evaluate the Long-term Stress Crack Resistance of Corrugated HDPE Pipes", In: Plastics Pipes XIII Conference, Washington, DC; **2006**.
8. Pluimer M., "Establishing 100-year Service Life for Corrugated HDPE Drainage Pipe", In: ASCE Pipelines Conference, Chicago, IL; **2006**.
9. Standard Specification for Polyethylene Plastics Pipe and Fittings Materials, AStM Standard, D 3350 – **2014**.
10. Design Service Life Of Corrugated HDPE Pipe, TR-43/2003, The Plastics Pipe Institute, 1825 Connecticut Ave., NW Suite 680 Washington, DC 20009·P: 202-462-9607·F: 202-462-9779, **2003**.
11. Janson, Dr. Lars-Eric, "Plastic Pipes for Water Supply and Sewage Disposal," Borealis, Sven Axelson AB/Affish and Reklamtryck AB, Boras, **1996**.
12. Janson, Dr. Lars-Eric, "Plastic Pipes – How Long Can They Last?" Report No. 4, Kontrollradet for Plasttror, November, **1996**.
13. Gabriel, Dr. Lester H. & Goddard, James B., "Curved Beam Stiffness for Thermoplastic Gravity-Flow Drainage Pipes," Transportation Research Board, January, **1999**.
14. Gabriel, Dr. Lester H. & Goddard, James B., "Relaxation Modulus (from Curved Beam Test and Parallel Plate Test)," Advanced Drainage Systems, Inc., June, **2002**.
15. Thermoplastics Pipes and Fittings with Profiled Wall and Smooth Pipe Inside- Part2: Technical Delivery Specifications, DIN Standard, DIN 16961-2, **2010**.
16. Plastics Piping Systems for Non-pressure Underground Drainage and Sewerage - Structured-wall Piping Systems of Unplasticized Poly(vinyl chloride) (PVC-U), Polypropylene (PP) and polyethylene (PE) - Part 1: Specifications for Pipes, Fittings and the System, EUROPEAN StANDARD, EN 13476-1, **2007**.
- ۱۷- همتی محمود و بهزادفر احسان «فرآیندهای شکل دهی پلیمرها»، انتشارات پژوهشگاه صنعت نفت، صفحه ۱-۳۵۶، ۱۳۹۱.
18. Corma INC., Vaughan, <http://www.corma.com/>, available in 10, February **2017**.
19. Fara Tajhiz Ravis, Tehran, <http://www.ftrgroup.ir/>, available in 10, February **2017**.
20. S. Smolders, L. Verhoest, G. De Gueldre, B. Van De Steene, " Inspection of Deteriorating Asbestos Cement Force Mains with Georadar Technique," ATV A 127,60, 995-1001, **2009**.
21. Plastics Piping and Ducting Systems, Thermoplastics Pipes, Determination of Ring Flexibility, BS EN 1446, **1996**.
22. Thermoplastics Pipes, Determination of Ring Stiffness, ISO Standards, ISO 9969, **2007**.

انجمن ماکس پلانک

Max Planck Society

هوری میوه چی

عضو هیئت مدیره انجمن پلیمر ایران

انجمن ماکس پلانک برای پیشرفت علم و فناوری و علوم انسانی یک نهاد مستقل، غیر دولتی و غیر انتفاعی متشکل از پژوهشگاه‌های مختلف علم و فناوری و علوم انسانی در آلمان است که در سال ۱۹۱۱ با نام "انجمن کایزر (قیصر) ویلهلم" تاسیس شد و در سال ۱۹۴۸ به افتخار بنیان گزار پیشین آن، از نظریه پردازان علم فیزیک آلمان، نام "انجمن ماکس پلانک" روی آن نهاده شد. این انجمن از منابع مالی فدرال و دولتی آلمان و منابع دیگری اداره می‌شود.

بر اساس اهداف اولیه آن، انجمن ماکس پلانک در پژوهش‌های بنیادی علوم طبیعی، زیستی، مهندسی و فناوری، انسانی و هنر متشکل از ۸۳ پژوهشگاه است که از سوی انجمن حمایت می‌شوند.

انجمن دارای نیروی انسانی رسمی ۱۷۰۰۰ نفر شامل ۵۴۷۰ دانشمند متخصص تمام وقت و ۴۶۰۰ دانشمند غیر رسمی و میهمان است و بودجه آن در سال ۲۰۱۵ بالغ بر ۱/۷ بیلیون یورو بود.

این انجمن افتخار ۳۳ برنده جایزه نوبل، متمرکز بر قطب‌های عالی پژوهشی از شهرت جهانی در علوم و فناوری برخوردار است. تارنمای تامسون روترز تاثیر علمی انجمن ماکس پلانک را در مقیاس جهان در مرتبه دوم پژوهشی بعد از دانشگاه هاروارد قرار داده است.

انجمن ماکس پلانک و انجمن پیشین آن دانشمندان بنامی مانند اکوهان، ورنر هایزنبرگ و آلبرت اینشتین را در عضویت خود داشته است.

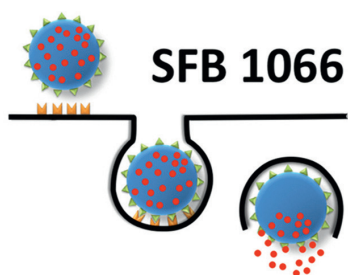
از سال ۲۰۰۴ جوایز پژوهشی سالیانه ماکس پلانک به دو دانشمند، یک نفر فعال در خود آلمان و دیگری از سایر مناطق جهان اعطا می‌شود.

یکی از پژوهشگاه‌های فعال انجمن ماکس پلانک بنام پژوهشگاه علوم حالت جامد و مواد است. این پژوهشگاه با ۱۴ شاخه مختلف در سراسر آلمان فعال است. "پژوهشگاه ماکس پلانک برای تحقیق روی پلیمر" در شهر ماینز قرار دارد (شکل ۱).



شکل ۱ پژوهشگاه پلیمر ماکس پلانک در شهر ماینز

پژوهش روی الکترونیک‌ها شامل مطالعه ساختار بنیادی پلیمرها، فناوری پلیمرها از تولید تا خواص فیزیکی و کاربرد آنها می‌شود. اهمیت افزاینده پلیمرها نه فقط از جهت ارزان بودن و انعطاف پذیری در قطعات الکترونیکی بلکه در تولید ذرات کپسول حامل دارو با هدف گیری دقیق در درمان موثر بیماری‌ها رشد یافته است.



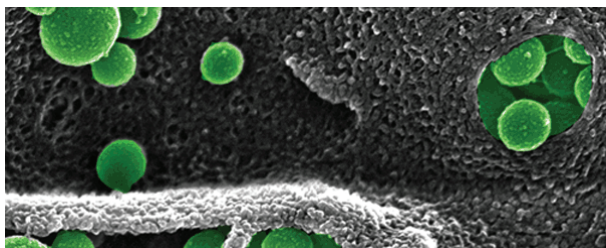
شکل ۳ پروتئین‌های بین سطحی

شبکه‌های پلیمری پلی الکترولیت‌ها، هیدورژل‌ها، زیست پلیمرها، غشاها تا هیدرودینامیک تعمیم یافته و نا پایداری‌ها و رفتار شیشه، علوم مواد و الکترونیک‌های آلی است.

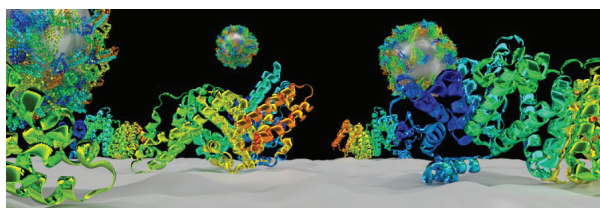
شیمی فیزیک پلیمر

از اهداف این گروه تولید کلونیدهایی با خواص ویژه و پیچیده است که در کاربردهای مواد جدید زیست پزشکی مهم هستند. تله اندازی نانو قطرات پایدار که بتوان آن‌ها را با واکنش‌های شیمیایی و فراروش‌های انتقالی همساز کرد. انطباق ذرات معلق در مایعات موسوم به کلونیدها بطور مثال از شیر تا چسب‌ها و رنگ اتومبیل تا فناوری‌های نوین و کاربرد آنها و خواص ساختاری گوناگون مورد توجه زیاد هستند. این بررسی پویایی قابل توجهی در فراروش ریز امولسیون‌ها دارد. از کپسوله کردن مولکول‌ها مانند دارو تا عوامل بهبودکننده و تا تولید نانو ساختارهای بسیار ریز در مواردی کاربرد دارند که ابعاد شدید یکنواخت و عامل دار مشخص در سطح مورد نیاز است. از خواص مهم ریز امولسیون آنست که می‌توان انواع روش‌های پلیمری شدن را با مونومرهای مختلف انجام داد. در اینجا عوامل مختلف مانند اندازه، شکل، تخریب، سینتیک رهايش، عامل دار کردن سطح را می‌توان به دقت فراهم کرد (شکل ۳ و ۴).

با پیشرفت خواص در مقیاس نانو و تراکنش با بافت زنده مانند سلول‌ها یا تابش الکترو مغناطیسی فرصت‌های متنوعی را می‌توان گشود.



شکل ۴ رهايش دارو در بافت زنده



شکل ۲ پدیده‌های بین سطحی مواد نرم

الکترونیک‌های مولکولی

پژوهش در دو دهه اخیر روی الکترونیک‌های آلی در این گروه گسترش پیدا کرده است. یکی از مسائل مورد بررسی انتقال بار و ترکیب آنها در نیمه رساناهای آلی است. رویکرد ویژه بر روی ساختار مولکولی، چگالی بار حامل، ناخالصی‌ها در وسایل الکترونیکی با پایه آلی قرار دارد. در سال ۲۰۰۵ اولین حافظه آلی بر پایه فرو الکترونیک‌های پلیمری توسعه پیدا کرد و پیرو آن در سال ۲۰۰۸ حافظه دو پایانه ای و سوئیچ الکترونیکی تولید شد. با استفاده از فن تجمع یافتگی دیودهای مولکولی که بخش فعال آن یک لایه مولکول عامل دار است به ثمر رسید و به دنبال آن مولکول‌های خود تجمع یافته تک لایه توسعه یافت که استفاده از اجزای آلی این ساختارها در برنامه‌های آتی در نظر گرفته شده است.

فیزیک بین سطوح

هدف از مطالعه ساختاری و دینامیسم بین سطوح این گروه پژوهشی آن است که بتوان یک بیان ساده کمیتی از پدیده‌های بین سطحی مواد نرم بر اساس قوانین بنیادی فیزیک به دست آورد (شکل ۲). از موضوعات اصلی نیروهای بین سطحی و مرطوب‌سازی به ویژه سطوح مایع شدید دافع شامل: کلونیدها و مواد دانه‌ای، تله اندازی بلورها و مواد واکنشگر نوری است. این بررسی‌ها روی مایعاتی است که ساختار درونی آنها بر مقیاس ابعاد مختلف مذاب‌های پلیمری، محلول‌ها، پراکنش‌ها یا امولسیون‌ها قرار دارد. روش‌های تجزیه ای با استفاده از ردیابی پوشی، میکروسکوپ با عدسی‌های هم کانون، طیف بینی متصل به فلوروثوسانس، پراکندگی اشعه ایکس است. هدف ما، حل مشکلات بنیادی در راستای افق فناوری آینده است.

پلیمر نظری

این گروه گسترده پژوهشی روی فیزیک مواد متراکم شده نرم و علم مواد فعال می‌پردازد. زمینه‌های آن شامل

کلیه محصولات صنعتی

رنگ پلاستیک و نیمه پلاستیک
کنکتس پایه آب
رنگ نمای پایه آب ساختمان
عایق سفید مام
پوشش گرانولیتی نما
آهار موکت و فرش
ممسوجات نمانده و لایس
چسب چوب
چسب کارتن

رزین های استایرن آکریلیک پایه آب
رزین های آکریلیک خاص پایه آب
رزین های کوپلیمر وینیل استات
رزین های هومپلیمر وینیل استات

رزین سازان

دفتر فروش: تهران، بونک، سردار جنگل، بالاتر از چهارراه گلستان، خیابان غروی شرقی، کوچه سننر، پلاک ۳

تلفن: ۴۴۹۲۲۲۰ - ۴۴۹۲۲۲۰
فکس: ۴۴۴۳۱۱۳۱

www.resinsazaran.com sales@resinsazaran.com

بساپلیمر

کیفیت یکپارچه

تولید کننده کفپوش های یکپارچه رزینی

مشخصات سیستم های کف رزینی:

- ✓ یکپارچه و بدون درز
- ✓ عدم وجود زوایای نود درجه در محل اتصال کف به دیوار
- ✓ جذب سطحی ناچیز
- ✓ مقاومت سایشی بالا و عدم چیدایش ذرات از سطح کفپوش
- ✓ آب بند و محافظ سازه
- ✓ چسبندگی عالی به کف و عدم چیدایش در اثر استفاده
- ✓ قابل نصب بر انواع سطوح بتنی، سنگ و موزائیک

واحد ارتباط با مشتریان: ۴۴۷۷۱۲۹ - ۴۴۷۷۱۲۹ - ۴۴۷۷۱۲۹ (۲۱)

www.Basapolymer.com info@basapolymer.com

ISO 9001 REGISTERED FIRM

EUROPEAN CERTIFICATION GROUP

Chimiaran Co

شرکت کیمیاوران

تولید کننده افزودنی های پلیمری
(استایلازهای بی یو سی و انواع رول کننده)

استایلازهای پایه سرب
استایلازهای پایه هیدراتی کلیم / روی
استارات های فلزی
پلی اتیلن واکس

اصلاح کننده ضربه (ACR, CPE)
کنکت فرایند
رنگدانه آبی
سفیدکننده
اسید استاریک

**تجربه دیرروز
تکنولوژی امروز
تضمین فردا**

www.chimiaran.com
Sales@chimiaran.com
Tel: +98 26 32 77 76 15816
Fax: +98 26 32 74 62 56

سید محصولات شرکت گسترش فناوری خوارزمی

- کاتالیست های ریفورمینگ گاز طبیعی واحدهای احیاء مستقیم سنگ آهن (هرسه نوع فعال، نیمه فعال و خنثی)
- کاتالیست های ریفورمینگ اولیه بخار آب گاز طبیعی (بتاس دار و بدون بتاس)
- کاتالیست های ریفورمینگ ثانویه و اوتو ترمال
- کاتالیست های ریفورمینگ خشک گاز طبیعی (هر دو نوع فعال و نیمه فعال)
- کاتالیست های دما بالا و دما پایین انتقال گاز- آب
- انواع پایه کاتالیست های آلومیناتی، منیزیتی و آلومینوسیلیکاتی
- جاذب ها و کاتالیست های سولفور زدایی بهبود یافته
- کاتالیست های تولید گاز احیاء و تجزیه آمونیاک
- قطعات سرمایه کی ویژه و مهندسی
- نمک خالص فلزات پایه
- بازیابی و احیاء خارج از راکتور کاتالیست های مستعمل

Product Portfolio

- Natural Gas Reforming Catalysts used in DRI Plants (All types of High Active, Semi Active and Inert)
- Natural Gas Primary Steam Reforming Catalysts (Alkalized and non-Alkalized)
- Secondary and Auto-thermal Reforming Catalysts
- Natural Gas Dry Reforming Catalysts
- High & Low Temperature Water-Gas Shift Catalysts
- Different Grades of Alumina, Magnesia and Alumina-silicate Based Catalyst Carriers
- Promoted Sulfur Removal Adsorbent and Catalysts
- Ammonia Dissociation Catalysts
- Endo-gas and Exo-gas Generation Catalysts
- High Pure Base Metal Salts
- Recovery and off-site Regeneration of Spent Catalysts

آدرس: استان البرز، جاده مخصوص کرج، گرمدره، بلوار امیرکبیر (خیابان کوکاب)، کوکاب چهارم پلاک ۴۶
کدپستی: ۳۱۲۸۸۱۷۱ | تلفن: ۰۲۶ - ۳۶۱۰۸۱۲۲ - ۳۶۱۰۸۱۲۳ - ۳۶۱۰۸۱۲۴ - ۳۶۱۰۸۱۲۵ - ۳۶۱۰۸۱۲۶ - ۳۶۱۰۸۱۲۷ - ۳۶۱۰۸۱۲۸ - ۳۶۱۰۸۱۲۹

Address: No. 46, 4th Kuhak St., AmirKabir Blvd., Garmsarh, Karaj-Makhsos Rd., Alborz Province, Iran Postal Code: 31648-83171
Tel: +98 26 - 36108309, 36108317, 36108122 Fax: +98 26 - 36108128
Email: Info@kharazmi-rt.com
www.kharazmi-rt.com

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
منشی ما، صداقت، دقت، سرعت
رسالت ما، توجه به منافع مشتری، تعهد، نوآوری

تلفن: ۰۲۱-۲۶۰۵۷۷۲۰۴ (۰۲۱) دورنگار: ۰۲۱-۲۶۰۱۰۸۵۳
رایانامه: info@behin.co
نشانی: خیابان ولیعصر، روبروی پارک ملت، برج ملت، طبقه ۴، واحد ۶



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